

СТАНІСЛАВ КОВАЛЬОВ

Український державний хіміко-технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0001-8839-2392>

e-mail: sv\_kovalyov@i.ua

ВЛАДИСЛАВА МІЩЕНКО

Український державний хіміко-технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0002-1867-3874>

e-mail: vlada@ua.fm

ОЛЕГ ГІРІН

Український державний хіміко-технологічний університет

<https://orcid.org/0000-0001-7712-2290>

e-mail: girin@ua.fm

## ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ НИЗЬКОЇ ІНДУКЦІЇ

*Робота присвячена вивченню властивостей нікелевих покриттів, отриманих у магнітному полі низької індукції.*

*Ключові слова: електрокристалізація, нікелеві покриття, магнітне поле, мікротвердість.*

STANISLAV KOVALYOV, VLADYSLAVA MISHCHENKO, OLEG GIRIN  
Ukrainian State University of Chemical Technology

### PROPERTIES OF NICKEL DEPOSITS ELECTRODEPOSITED IN A LOW INDUCTION MAGNETIC FIELD

*The paper presents the results of research into the properties, phase composition, and morphology of nickel deposits obtained by electrocrystallization in a magnetic field of weak induction. Electrodeposition of nickel deposits was carried out on a copper base using a magnetic field of 0.0005 T. The stationary magnetic field was located perpendicular to the electrode surface. The deposit was obtained in an electrolyte with the composition: 0.64 M NiSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O + 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl + 0.49 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A current density was 3 A/dm<sup>2</sup>. The research was carried out using chronopotentiometry, scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. The properties of the obtained deposits were studied by measuring reflectivity, microhardness and internal stresses. The studies conducted in the work prove that the weak-induction magnetic field applied in the electrolysis process affects the electrodeposition process and the morphology, structure, and properties of nickel deposits. When applying a magnetic field by induction of 0.0005 T, an increase in the overvoltage of nickel electrodeposition is observed. The morphology of the deposit changes when a magnetic field is applied. The use of a magnetic field during electrolysis allows obtaining a deposit with increased microhardness and gloss and reduced internal stresses. Electrodeposition conditions of nickel deposits are proposed: current density of 3 A/dm<sup>2</sup> and magnetic field with induction of 0.0005 T. The use of a magnetic field makes it possible to exclude the use of surface-active substances and make the deposition process more technological.*

Key words: electrocrystallization, nickel deposits, magnetic field, microhardness, internal stresses.

### Постановка проблеми

Нікелеві покриття використовують як функціональні завдяки їх високій корозійній стійкості, відбивній здатності та нескладним умовам отримання. В роботі поставлена задача підвищення експлуатаційних властивостей (зниження внутрішніх напружень, підвищення мікротвердості) нікелевих покриттів.

### Аналіз останніх джерел

За допомогою стаціонарних та динамічних електрохімічних досліджень вивчено вплив статичного горизонтального магнітного поля 0,7 Т на процес електроосадження композиційного покриття Ni/нано-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у модифікованому електроліті Уоттса [1]. Дослідження показали посилення масопереносу та процесу переносу заряду при накладенні магнітного поля. Орієнтація кристалів (220) посилювалась за рахунок збільшення щільності магнітного потоку. Також збільшувалась швидкість осадження за рахунок магнітодинамічного ефекту.

Авторами статті [2] вивчався вплив зовнішнього магнітного поля на сплав нікель-залізо. Електроосадження проводилось з електроліту 0,5 М NiSO<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O + 0,01 М FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O + 0,4 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> у магнітних полях до 0,5 Т на основі лінійної та нелінійної диференціальної зміни перемінного струму. Було встановлено вплив магнітного поля в діапазоні від 1 до 100 Гц. Вони вказують, що на кінетику адсорбції іонів може впливати додатковий масоперенос, який викликаний магнітною конвекцією.

Електроосадження сплавів Ni-Co-Fe-Zn проводили у розчині хлорид-іону з наявністю постійного паралельного (по відношенню до поверхні катоду) магнітного поля та без нього [3]. Процес осадження контролювався за допомогою хронопотенціометрії. Було виявлено, що струм електроосадження збільшувався при наявності магнітного поля (9 Т), у порівнянні з його відсутністю. Вимірювання атомно-силової мікроскопії показали зменшення шорсткості поверхні плівок при наявності магнітного поля. Постійне паралельне магнітне поле впливає на електрохімічну реакцію, зменшуючи товщину подвійного шару, й таким чином, збільшуючи щільність струму та масу осаду.

Досліджено вплив зовнішнього постійного магнітного поля до 0,7 Т на електроосадження сплавів Ni-Fe [4]. Показано, що магнітне поле впливає реакцію виділення водню. Було отримано збільшення

парціального струму з допомогою виділення водню, якщо магнітне поле прикладене перпендикулярно електричному полю. Наявність та напрямок магнітного поля впливає на морфологію шарів. На шорсткість покриттів впливу виявлено не було.

В роботі вивчався гігантський магнітний імпеданс в гальванічних мікродротах Ni-Fe-Mo/Cu [5]. Електроосадження Ni проводили в електроліті 60 г/л NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 4 г/л FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10 г/л NaCl, 66 г/л лимонної кислоти, 3 г/л сахарину при струмі щільністю 30 мА/см<sup>2</sup> з прикладеним перпендикулярно до осі дроту магнітним полем 200 кА/м. Вплив магнітного поля на електроосадження було виявлено після осадження багат шарового Ni на поверхню Au-електроду. Осаджений Ni на поверхні золота був намагніченим, швидкість електроосадження Ni була прискорена, а швидкість видалення осадженого Ni на електроді знижена у присутності магнітного поля. Застосування постійного магнітного поля впливало на морфологію та розмір частинок відкладень.

У всіх вищезазначених роботах проводили дослідження з використанням магнітного поля індукцією від 0,5 до 9 Т. Було встановлено вплив магнітного поля на процеси електроосадження та морфологію осаджених покриттів.

Досліджувався вплив магнітного поля низької індукції при електроосадженні міді. Було одержано збільшення мікротвердості отриманих осадів в декілька разів [6, 7], показано вплив магнітного поля низької індукції на процес електроосадження, морфологію, структуру осадів та їх властивості. В роботі [8] показано вплив магнітного поля на електрокристалізацію олова.

Для зміни процесів електрокристалізації, зміни морфології та покращення властивостей покриттів нікелю запропоновано використовувати магнітне поле низької індукції (0,0005 Т), замість додавання органічних домішок в електроліти для поліпшення механічних властивостей, що дозволить полегшити організацію технологічного процесу, забезпечити виробничий персонал та навколишнє середовище від шкідливого впливу.

**Метою роботи** є вивчення впливу магнітного поля низької індукції (0,0005 Т) на електрокристалізацію, морфологію, фазовий склад та властивості нікелевих покриттів.

#### Виклад основного матеріалу

Електрохімічні дослідження проводили з використанням постійного магнітного поля індуктивністю до 0,0005 Т, комірку розташовували згідно з методом, що описаний у [9]. Лінії магнітної індукції були спрямовані паралельно поверхні електроду. Нікелеві покриття отримували в електроліті складу, моль/л: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,64, NH<sub>4</sub>Cl – 0,5, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 0,49. Електроосадження проводилось при щільності струму – 3 А/дм<sup>2</sup> при температурі 298±3 °К. Електрокристалізація нікелевого покриття проводилась на мідну основу товщиною 0,3 мм та розміром 2×2 см. Анодом була нікелева пластина. В якості електроду порівняння використовували хлорсрібний електрод заповнений насиченим розчином КСІ.

Морфологічні дослідження поверхні нікелевих покриттів проводили за допомогою РЕМ-106І з формуванням зображень у вторинних електронах. Фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.

Мікротвердість та відбивну здатність досліджували за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 та фотоелектричного блискоміра ФБ-2. Внутрішні напруження вимірювали методом гнучкого катоду.

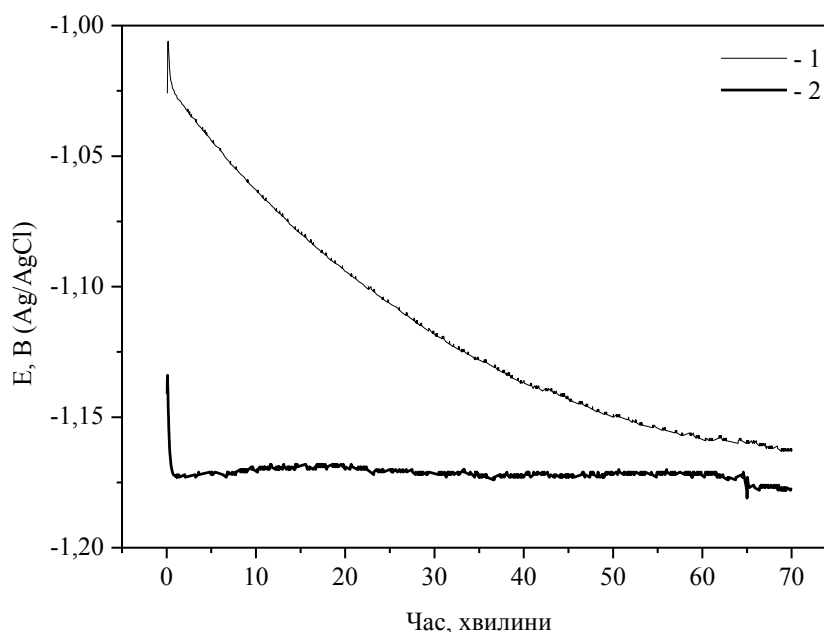


Рис. 1. Хронопотенціограма електроосадження нікелевого покриття при індукції магнітного поля, мТ: 1 – 0; 2 – 0,5

**Електрохімічні дослідження.** За допомогою методу стаціонарної хронопотенціометрії вивчався вплив магнітного поля низької індукції на електроосадження нікелевих покриттів. Дослідження показали, що на кривих (рис.1), отриманих у магнітному полі індукцією 0,5 мТ, потенціал осадження має нижче значення, ніж потенціал електрода без застосування магнітного поля. На початковому етапі процесу потенціал відрізняється майже на 150 мВ. Проте, наприкінці електролізу, значення потенціалів майже вирівнюються, за рахунок збільшення потенціалу процесу електрокристалізації без магнітного поля. На відміну від електрокристалізації без магнітного поля, у магнітному полі виявляється стабільніший потенціал електроосадження  $-1,175$  мВ. Наведені дані вказують на розбіжність процесів, які протікають при електрокристалізації на поверхні катоду, що, безумовно, впливає на структуру, морфологію та властивості одержаних покриттів.

**Структурні дослідження.** Згідно фото растрової електронної мікроскопії (рис. 2), покриття, одержані у магнітному полі, мають структуру з зернистими агрегатами меншого розміру ніж покриття, отримані в звичайних умовах.

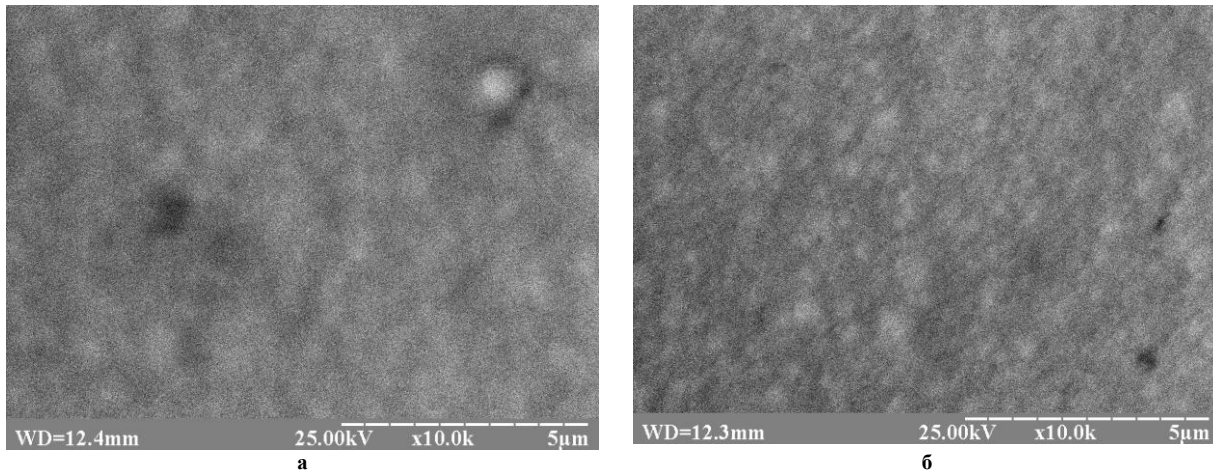


Рис. 2. Фото морфології поверхні нікелевих покриттів (збільшення -  $\times 10000$ ), де а – зразок осаду, одержаного у звичайних умовах; б – зразок осаду, одержаного при застосуванні магнітного поля 0,5 мТ

Дані фазового дослідження (рис. 3) свідчать про те, що в осадах присутня тільки фаза нікелю з відсутністю інших фаз, як у випадку з застосуванням магнітного поля, так і без нього. Проте розміри піків опосередковано вказують на деяку відмінність структури одержаних осадів.

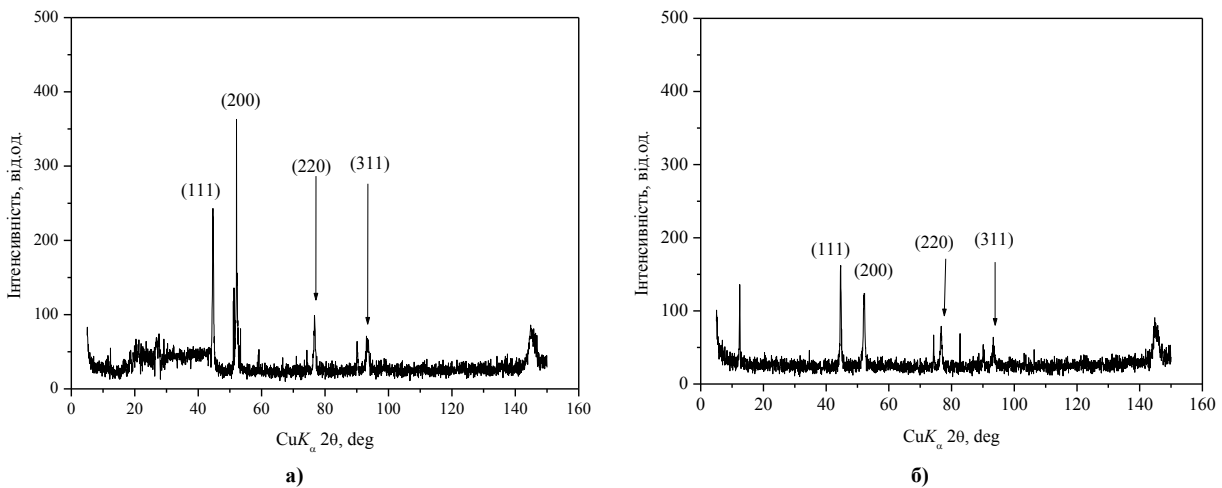


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми електроосаджених покриттів нікелю при індукції магнітного поля, мТ: а – 0; б – 0,5

**Дослідження фізико-механічних властивостей покриттів.** Фізико-механічні властивості покриттів вивчали шляхом вимірювання мікротвердості, відбивної здатності, блиску та внутрішніх напружень.

Одержані нікелеві покриття у магнітному полі низької індукції та за його відсутності – це сріблясто-сірі блискучі покриття з ледь помітним жовтуватим відтінком.

Згідно з даними, наведеними у таблиці 1, спостерігається вплив магнітного поля низької індукції на властивості покриттів. Слід зазначити, що вихід за струмом зменшився на 2,5%, а товщина осадженого нікелю на 3,9%. Це пояснюється збільшенням катодного потенціалу при електроосадженні покриттів у магнітному полі (рис. 1). Збільшення потенціалу при електроосадженні покриття виникає при додаванні до електроліту поверхнево-активних домішок, що приводить до збільшення мікротвердості та блиску поверхні.

Тобто можна припустити, що магнітне поле впливає аналогічним чином. Це також підтверджується збільшенням блиску покриттів на 8 %. Крім того, вимірювання мікротвердості осадів, отриманих у магнітному полі низької індукції, показали її збільшення на 31 % (табл. 1).

Одним із основних механічних параметрів нікелевого покриття є внутрішні напруження, які прямо впливають на працездатність та цілісність покриття. Застосування магнітного поля дозволяє зменшити внутрішні напруження в 4,19 рази (табл. 1).

Таблиця 1

**Фізико-механічні властивості нікелевих покриттів**

Умови одержання, індуктивність магнітного поля, мТ	Вихід за струмом, %	Товщина, мкм	Блиск, відн. од.	Відбивна здатність, відн. од.	Твердість, МПа	Внутрішні напруження, МПа
0	100	43,8	73	100	4146	851
0,5	97,5	42,14	79	100	5554	203

**Висновки**

Дослідження проведені в роботі доказують, що магнітне поле низької індукції, застосоване в процесі електролізу, впливає на процес електроосадження і, як наслідок, на морфологію, структуру та властивості нікелевих осадів.

Вплив магнітного поля аналогічний до впливу поверхнево-активних речовин (ПАР), які додають до електроліту, для одержання більш гладких та твердих нікелевих покриттів. Застосування магнітного поля дозволяє виключити використання ПАР та зробити процес осаження більш технологічним. Детальні висновки наведені нижче:

1. При застосуванні магнітного поля індукцією 0,0005 Т спостерігається збільшення перенапруження виділення нікелю.
2. Морфологія покриття при застосуванні магнітного поля змінюються.
3. Фазовий склад однаковий для осадів одержаних з та без використання магнітного поля.
4. Використання магнітного поля під час електролізу дозволяє отримати покриття з підвищеними мікротвердістю та блиском і зменшеними внутрішніми напруженнями.
5. Запропоновано умови електроосадження нікелевих осадів: щільність струму 3 А/дм<sup>2</sup> та магнітне поле індукцією 0,0005 Т.

**Література**

1. Wang C., Zhong Y.-B., Wang J. Effect of magnetic field on electroplating Ni/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. № 630. P. 42–48.
2. Ispas A., Matsushima H., Bund A. A study of external magnetic-field effects on nickel–iron alloy electrodeposition, based on linear and non-linear differential AC electrochemical response measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011. № 651. P. 197 – 203.
3. Ebadi M., Basirun W.J., Alias Y. Electrodeposition of quaternary alloys in the presence of magnetic field. *Chemistry Central Journal*. 2010. № 4:14.
4. Ispas A., Matsushima H., Plieth W. Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel–iron alloys. *Electrochimica Acta*. 2007. № 52. P. 2785–2795.
5. Velleuera J., Munoz A.G., Yakabchuk H. Giant magneto impedance in electroplated NiFeMo/Cu microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. № 311. P. 651 – 657.
6. Kovalyov S. V., Girin O. B., Debiemme-Chouvy C., Mishchenko V. I. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2021. Vol. 51, № 11. P. 1–9.
7. Kovalyov S.V., Debiemme-Chouvy C., Koval'ova N.V. Influence of Weak Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Copper Films. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 308–314.
8. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C. Properties of Tin Films Electrodeposited Under a Weak Magnetic Field. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. V. 54. № 6. P. 593-598.
9. Пат. 121411 Україна, МПК (06.2016) C25D 3/00, C25D 5/00, C25D 7/00. Спосіб електрохімічного нанесення покриттів у магнітному полі, яке створено матеріалом основи / Ковальов С. В., Гірін О. Б., Міщенко В.І. (Україна) ; заявник та патентовласник держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім.-технол. ун-т». – № а201801782 ; заявл. 22.02.2018 ; опубл. 25.05.2020, Бюл. № 10.

**References**

1. Wang C., Zhong Y.-B., Wang J. Effect of magnetic field on electroplating Ni/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. № 630. P. 42–48.
2. Ispas A., Matsushima H., Bund A. A study of external magnetic-field effects on nickel–iron alloy electrodeposition, based on linear and non-linear differential AC electrochemical response measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011. № 651. P. 197 – 203.
3. Ebadi M., Basirun W.J., Alias Y. Electrodeposition of quaternary alloys in the presence of magnetic field. *Chemistry Central Journal*. 2010. № 4:14.

4. Ispas A., Matsushima H., Plieth W. Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel–iron alloys. *Electrochimica Acta*. 2007. № 52. P. 2785–2795.
5. Velleuera J., Munoz A.G., Yakabchuk H. Giant magneto impedance in electroplated NiFeMo/Cu microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. № 311. P. 651 – 657.
6. Kovalyov S. V., Girin O. B., Debiemme-Chouvy C., Mishchenko V. I. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2021. Vol. 51, № 11. R. 1–9.
7. Kovalyov S.V., Debiemme-Chouvy C., Kovalova N.V. Influence of Weak Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Copper Films. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 308–314.
8. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C. Properties of Tin Films Electrodeposited Under a Weak Magnetic Field. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. V. 54. № 6. R. 593-598.
9. Pat. 121411 Ukraina, MPK (06.2016) S25D 3/00, C25D 5/00, C25D 7/00. Sposib elektrokhimichnoho nanesennia pokryttiv u mahnitnomu poli, yake stvoreno materialom osnovy / Kovalov S. V., Hirin O. B., Mishchenko V.I. (Ukraina) ; zaiavnyk ta patentovlasnyk derzh. vyshch. navch. zaklad «Ukr. derzh. khim.-tehnol. un-t». – № a201801782 ; zaiavl. 22.02.2018 ; opubl. 25.05.2020, Biul. № 10.