

Владислава МІЩЕНКО

Український державний хіміко-технологічний університет

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

e-mail: vlada@ua.fm

Станіслав КОВАЛЬОВ

Український державний хіміко-технологічний університет

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

e-mail: sv\_kovalyov@i.ua

## ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗНИХ ПОКРИТТІВ ОДЕРЖАНИХ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ НИЗЬКОЇ ІНДУКЦІЇ

В роботі наведено результати досліджень електроосадження та властивості залізних покриттів одержаних електрокристалізацією у магнітному полі низької індукції.

Ключові слова: електроосадження, магнітне поле, залізні покриття, корозійна стійкість, мікротвердість.

Vladyslava MISHCHENKO, Stanislav KOVALYOV  
Ukrainian State University of Chemical Technology

### ELECTRODEPOSITION AND PROPERTIES OF IRON DEPOSITS OBTAINED IN A MAGNETIC FIELD OF WEAK INDUCTION

The paper presented the electrodeposition, morphology and properties of iron deposits were obtained using a low-induction magnetic field of 0.001 T in the electrocrystallization process. The vector of magnetic field induction was directed perpendicular to the electrode surface. Iron deposits were obtained in an electrolyte  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1.5 mol/l and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 0.15 mol/l. The current density was 7 A/dm<sup>2</sup>. Deposits were obtained on a copper base. The influence of the magnetic field on the process of electrodeposition of deposits was studied using the method of stationary potentiometry and cyclic voltammetry. Determination of the influence of the magnetic field on the morphology of deposits was carried out using scanning electron microscopy. Determination of the properties of the obtained iron deposits was carried out by measuring microhardness, reflectivity and corrosion resistance. Studies have shown that a magnetic field with an inductance of 0.001 T affects the processes of electrodeposition of an iron deposit, increasing its overvoltage by more than 1 volt. The morphology of the deposits does not change significantly, but the crystallites obtained in the magnetic field have a more rounded shape and the surface of the deposit is more uniform. The microhardness of deposits obtained by electrodeposition without the use of a magnetic field was 2610 MPa, and with a magnetic field - 2720 MPa. The reflectivity of deposits obtained in a magnetic field is 17% higher. The corrosion resistance of deposits obtained in a magnetic field is approximately two times higher. After conducting corrosion studies, the microhardness of the deposits obtained using a magnetic field did not change (2630 MPa), however, the microhardness of the deposits obtained under normal conditions decreased by approximately two times. Electrolysis parameters for maximum corrosion resistance, microhardness and reflectivity are proposed in the work.

Key words: electrodeposition, magnetic field, iron deposits, corrosion resistance, microhardness.

### Постановка проблеми

Покриття залізом в основному використовуються для відновлення розмірів зношених деталей машин. В роботі поставлена задача відновити шар заліза і одночасно покращити його властивості, а саме мікротвердість та корозійну стійкість поверхні.

### Аналіз останніх джерел

Залізні покриття, електроосадженні у магнітному полі, мають покращені показники властивостей, саме тому, вивченню впливу магнітного поля на електрокристалізацію залізних покриттів присвячено багато публікацій [1-9].

На думку деяких авторів вплив магнітного поля при електрокристалізації полягає у збільшенні швидкості осадження магнітних та немагнітних частинок за рахунок створення конвекції. Поле конвекції виникає за рахунок сили Лоренца, тобто виникає перемішування шару біля електроду, що дозволяє збагатити частинками приелектродний шар [1-5]. У роботі [6] проводились дослідження з електроосадження заліза у статичному однорідному магнітному полі індукцією від 0,8 до 5 Т та щільності струму до 10 мА/дм<sup>2</sup> за допомогою стандартної трьохелектродної системи при температурі 25 °С. В ході експерименту було встановлено, що вихід за струмом при електроосадженні заліза значно зменшувався у магнітному полі. В процесі збільшення щільності магнітного потоку, морфологія поверхні зерен заліза ставала більш округлою та гладкою.

У роботі [7] досліджувались магнітні та структурні властивості заліза, нанесеного електроосадженням на мідь та срібло. Щільність струму сягала 2 А/дм<sup>2</sup>. Індукція магнітного поля до 20,5 Т. Результати дослідження описуються моделлю суперферомагнетизму.

Вплив прикладених магнітних полів (до 1 Т) з перпендикулярною та паралельною орієнтацією відносно поверхні електрода на електрокристалізацію заліза досліджували в заліzosульфатному кислому електроліті [8]. Магнітне поле має впливає на процес зародкоутворення, коли воно прикладене паралельно до поверхні електрода. Було встановлено, що прикладене магнітне поле змінює морфологію поверхні осадженого заліза, шари стають більш однорідні.

В роботі [9] досліджено вплив горизонтального магнітного поля з індукцією 0,333 Т на сумісне осадження заліза та нікелю. Щільність струму 4 А/дм<sup>2</sup>. Встановлено, що вплив магнітного поля збільшує вміст заліза в осаді та дестабілізує коливання потенціалу електрохімічної комірки при гальваностатичному осадженні.

У всіх зазначених роботах проводили дослідження з використанням магнітного поля індукцією від 0,3 Т до 8 Т. Магнітне поле впливає на електрохімічний процес, властивості покриттів, але використання магнітного поля значенням в декілька Тесла важко організувати технологічно та воно завдає шкоди виробничому персоналу та навколишньому середовищу.

За допомогою магнітного поля низької індукції можлива зміна процесів, які відбуваються при електролізі, що, безумовно, змінить морфологію та властивості покриття. Це дозволить виключити органічні домішки з електролітів та організувати керований електрохімічний процес [10].

В роботі по дослідженню електроосадження міді в магнітному полі низької індукції було одержано збільшення мікротвердості мідного осаду в декілька разів [11]. В цій роботі показано вплив параметрів електролізу та індукції магнітного поля на швидкість електроосадження, структуру, морфологію та властивості осаду.

**Метою роботи є:** вивчення впливу магнітного поля низької індукції (до 0,001 Т) на електроосадження, морфологію та властивості залізних покриттів.

#### Виклад основного матеріалу

Залізні покриття отримували в електроліті складу, моль/л: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 1,5 та Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O – 0,15. Електроосадження проводилось при температурі 298±3 °К. Щільність струму складала 7 А/дм<sup>2</sup>.

Електрохімічну комірку розташовували у магнітному полі індуктивністю 0,001 Т згідно методу, описаному у [11].

Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод заповнений насиченим розчином КСl. В якості матеріалу робочого електрода використовували мідь. Циклічні вольтамперограми одержані за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 та програматора ПР-8.

Фазовий аналіз отриманих покриттів проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2. Морфологію поверхні залізних осадів вивчали за допомогою РЕМ-106І з використанням формування зображень у вторинних електронах.

Мікротвердість та відбивна здатність вивчалась з метою виявлення зміни фізико-механічних властивостей отриманих осадів та проводилась за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 та фотоелектричного блискоміра ФБ-2. Корозійні випробування проводились шляхом занурення зразків покриття з площею поверхні 1 см<sup>2</sup> у розчин 3 % мас. NaCl та витримування зразків у розчині протягом 3 діб при кімнатній температурі.

**Електрохімічні дослідження.** Виявлення впливу магнітного поля низької індукції на процес електроосадження залізних покриттів досліджувалось з використанням методів стаціонарної хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії.

Експериментальні дослідження методом хронопотенціометрії (рис.1) показали, що потенціал електрода, при осадженні заліза, за наявності магнітного поля, більше на 1 В, порівняно з електроосадженням без використання магнітного поля. Це вказує, що магнітне поле впливає на процес електроосадження покриттів значно збільшуючи перенапруження процесу.

На циклічній вольтамперограмі, одержаній на платиновому електроді, можна виявити сумарний пік катодного осадження заліза і виділення водню при потенціалах від -0,4 В до -1,5 В (рис.2) та анодний пік при потенціалах вище -0,2 В, що відповідає окисленню заліза.

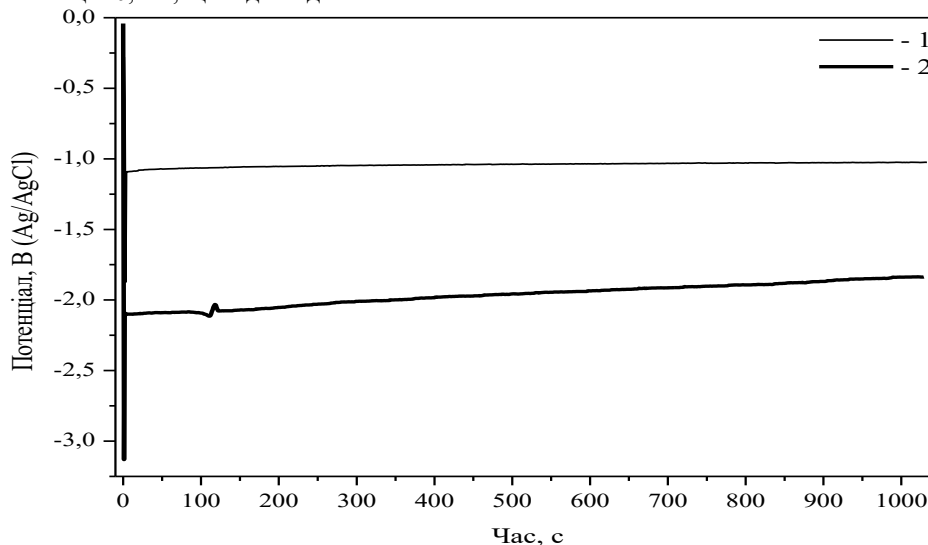


Рис. 1. Хронопотенціограма електроосадження залізного покриття на мідну основу при щільності струму 7 А/дм<sup>2</sup> при індукції магнітного поля, Т: 1 – 0; 2 – 0,001.

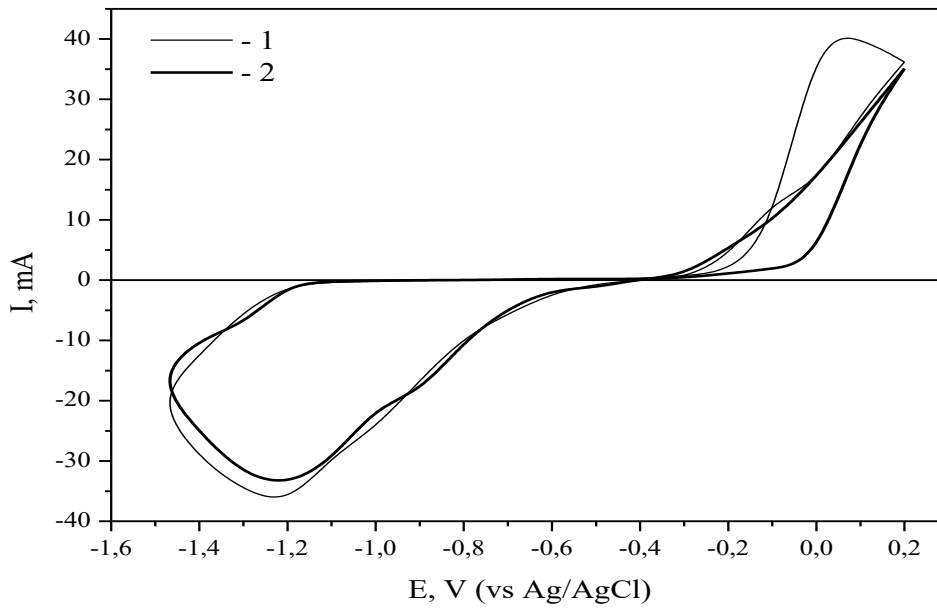


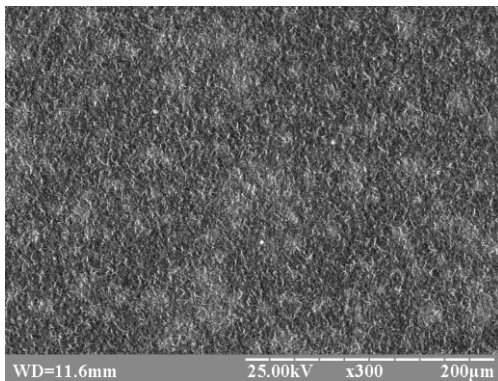
Рис. 2. Циклічна вольтамперограма на платиновому електроді, одержана при швидкості розгортки потенціалу 0,1 В/с і індукції магнітного поля, T: 1 – 0; 2 – 0,001.

Застосування магнітного поля приведе до збільшення перенапруження відновлення іонів заліза, що вказує на гальмування процесу виділення заліза при застосуванні магнітного поля.

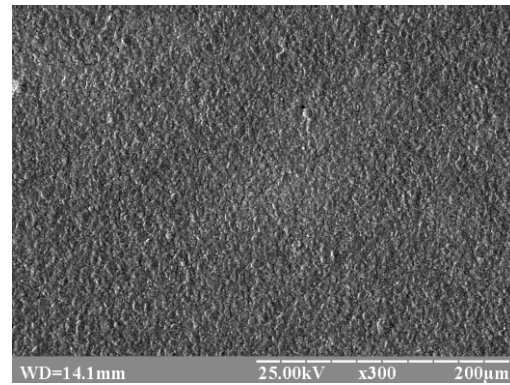
Одержані електрохімічні дані вказують на різницю процесів, які проходять на електродах при застосуванні магнітного поля і без нього, що безперечно впливає на морфологію і властивості залізних покриттів.

Збільшення перенапруження процесу, як відомо, також спостерігається при додаванні поверхнево-активних речовин до складу електроліту, що призводить до утворення осадів з більш однорідною морфологією поверхні, зменшенням пористості та розміру кристалітів.

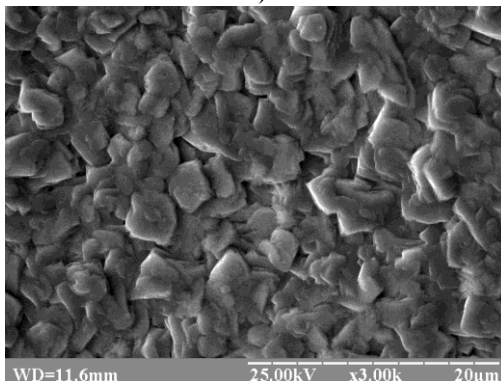
**Структурні дослідження.** Згідно до фото скануючої електронної мікроскопії (рис. 3), одержані у магнітному полі осаді мають структуру з кристалітами у вигляді прямогранних лусочок. За відсутності магнітного поля структура осаду подібна, але з більш округлою формою кристалітів.



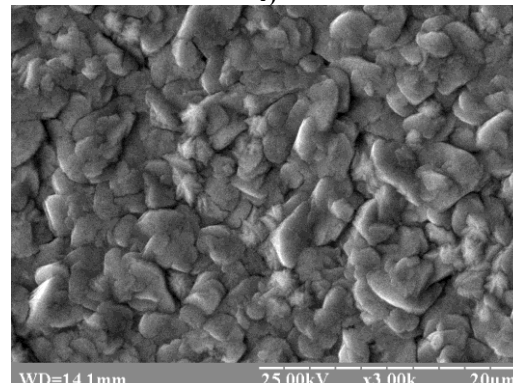
а)



г)



б)



д)

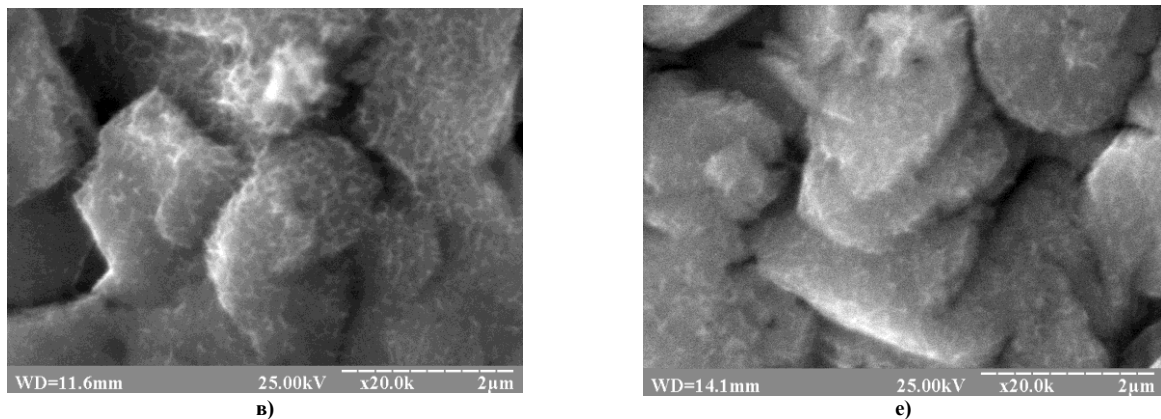


Рис. 3. Фото поверхні залізних покриттів отриманих методом СЕМ, збільшення: а), г) –x300; б), д) – x3000; в), е) –x20000. а), б), в) – зразок осаду в одержаний у звичайних умовах; г), д), е) – зразок осаду одержаний при застосуванні магнітного поля.

Як видно з рис. 3 морфологія покриття одержаного у магнітному полі візуально більш однорідна (рис. 3, г) порівняно зі звичайними покриттями (рис. 3, а), що характеризується меншою наявністю пор.

Дані фазового дослідження свідчать про те, що в осадах присутня тільки фаза заліза, на що вказують однакові піки на рентгенівських дифрактограмах (рис.4).

**Властивості покриттів.** Фізико-механічні властивості досліджували вимірюванням мікротвердості покриттів, їх відбивної здатності та корозійної стійкості.

Отримані залізні покриття, як у магнітному полі, так і без, це осади світло сірого кольору, які не змінюються протягом зберігання при кімнатній температурі. Значення відбивної здатності покриттів наведені у таблиці 1. Покриття одержані у магнітному полі мають декілька кращу відбивну здатність, проте ця різниця не суттєва і складає близько 17%.

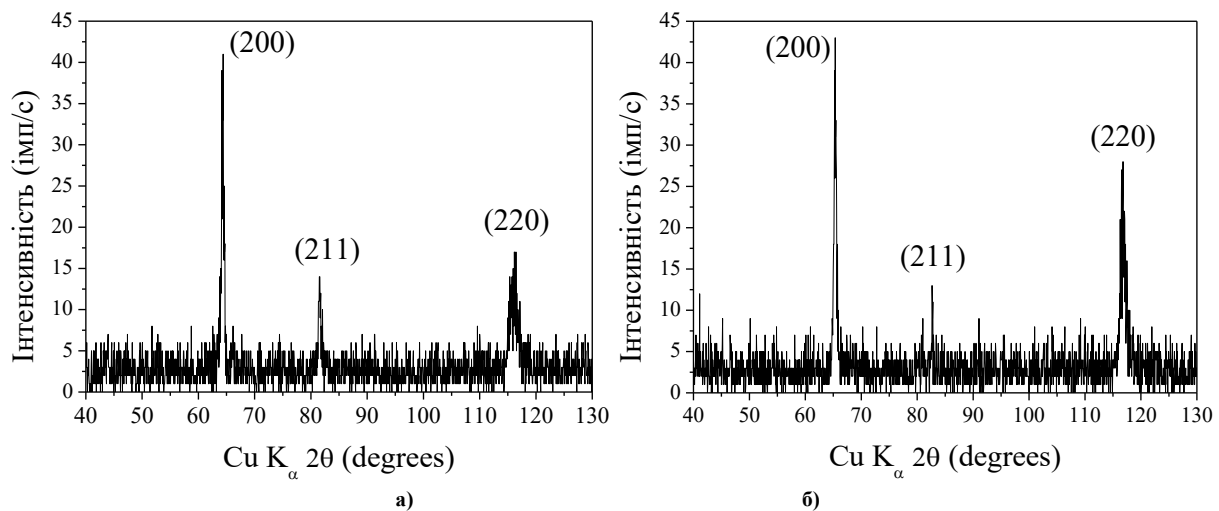


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми електроосаджених покриттів заліза на мідну основу при щільності струму 7 А/дм<sup>2</sup> та індукції магнітного поля, Т: а – 0; б – 0,001.

Таблиця 1

Залежність відбивної здатності		
Індукція магнітного поля, Т	0	0,001
Відбивна здатність у % по відношенню до еталону	16	19

Виміряні значення мікротвердості покриттів наведені в таблиці 2 і вказують на те, що магнітне поле впливає на мікротвердість, незначно збільшуючи її.

Таблиця 2

Індукція магнітного поля, Т	Залежність мікротвердості зразків до та після корозійних випробувань	
	Мікротвердість, МПа	
	До корозійних випробувань	Після корозійних випробувань
0	2610	1300
0,001	2720	2630

Результати корозійних досліджень показали, що покриття одержані електроосадженням у магнітному полі мають більшу корозійну стійкість. На рис. 5 наведені фото зразків, які пройшли корозійні випробування у 3% мас. розчині NaCl. Так на рис. 5а видно, що поверхня покриття на 100% зруйнована і покрита окислами. На відміну від неї, на зразку покриття отриманого із застосуванням магнітного поля (рис. 5, б) зруйновано лише половину поверхні.

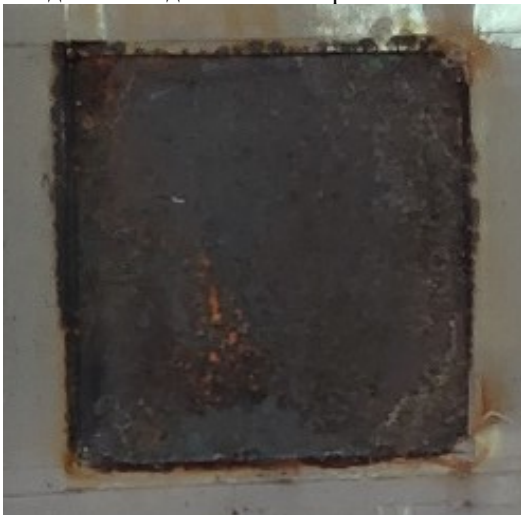
Значення мікротвердості залізних покриттів виміряні після корозійних випробувань наведені в таблиці 2. Мікротвердість покриттів отриманих з застосуванням магнітного поля майже не змінилася, на відміну від мікротвердості зразків покриття отриманих у звичайних умовах, яка зменшилась у два рази (див. рис. 5 в та г, це фотографії поверхонь зразків з відбитками від алмазної піраміди, де збільшення розміру відбитку вказує на зменшення мікротвердості). Це, вірогідно, пов'язано з більшою глибиною корозії зразків покриття отриманих без застосування магнітного поля (на що вказують також фото на рис. 5 а і б).

Магнітне поле змінює перенапруження процесу електроосадження, що приводить до зміни морфології поверхні осаду, яка стає більш рівномірною, що, вірогідно, затримує проникнення корозійного середовища у пори заліза та його окислення і руйнування. Тому даний метод дозволяє отримувати покриття, що мають більшу корозійну стійкість та зберігають свої механічні властивості при роботі у корозійному середовищі.

### Висновки

Загальний висновок по результатам досліджень полягає у тому, що застосування магнітного поля низької індукції впливає на електроосадження осадів, змінює морфологію залізного покриття і покращує його властивості. Детальні висновки наведені нижче:

1. При застосуванні магнітного поля індукцією 0,001 Т спостерігається збільшення перенапруження виділення заліза.
2. Морфологія покриття при застосуванні магнітного поля змінюється і стає більш рівномірною.
3. Корозійна стійкість покриттів, одержаних магнітному полі вища, ніж без його застосування.
4. Запропоновано умови електроосадження залізних осадів (магнітне поле індукцією 0,001 Т та щільність струму 7 А/дм<sup>2</sup>), що дозволяє отримати покриття з покращеною мікротвердістю, відбивною здатністю та корозійною стійкістю.



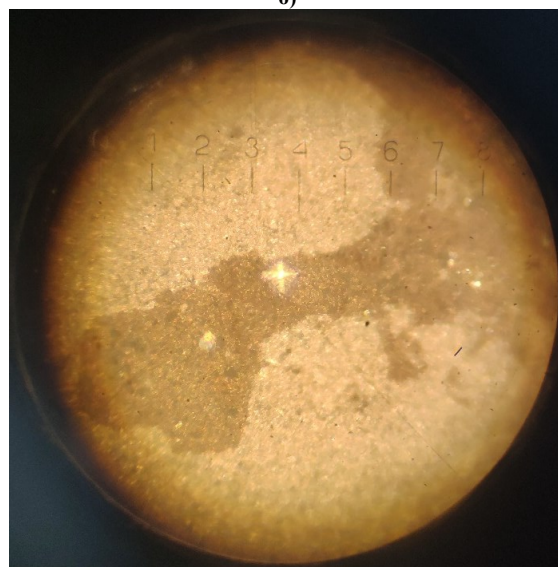
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Фото зразків та мікрофотографії зразків залізного покриття отримані після корозійних випробувань у водному розчині 3% мас. NaCl. Умови одержання покриття: а), в) – без застосування магнітного поля; б), г) – при використанні магнітного поля індукцією 0,001 Т. Одна поділка шкали на фото в), г) дорівнює 0,3 мкм.

### Література

1. Coey J. M. D., Hings G. Magnetic electrodeposition // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – № 326. – P. 238 – 245.
2. Chopart J.-P., Aaboubi O., Merienne E. MHD-control on limiting Faradaic currents // *Energy Conversion and Management*. – 2002. – № 43. – P. 365 – 371.
3. Bund A., Koehler S., Kuehnlein H. H. Magnetic field effects in electrochemical reactions // *Electrochimica Acta*. – 2003. – № 49. – P. 147 – 152.
4. Coey J. M. D., Rhen F. M. F., Dunne P. The magnetic concentration gradient force — Is it real? // *J Solid State Electrochem*. – 2007. – № 11. – P. 711 – 717. – DOI: 10.1007/s10008-006-0254-4.
5. Mutschke G., Bund A. On the 3D character of the magnetohydrodynamic effect during metal electrodeposition in cuboid cells // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – № 10. – P. 597 – 601.
6. Matsushima H., Nohira T., Mogi I. Effects of magnetic field on iron electrodeposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – № 179. – P. 245 – 251. - DOI:10.1016/S0257-8972(03)00860-0.
7. Kömpe K., Kühl E., Nagorny K. Magnetic and Structural Properties of Electrodeposited Iron on Copper and Silver // *Hyperfine Interactions*. – 2002. – № 141/142. – P. 419 – 424.
8. Koza J., Uhlemann M., Gebert A. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron // *J Solid State Electrochem*. – 2008. – № 12. – P. 181 – 192. - DOI:10.1007/s10008-007-0379-0.
9. Gu Z. H., Fahidy T. Z. On the effect of a horizontal magnetic field on the electrolytic deposition of thin Fe-Ni films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – № 33. – P. 113 – 114.
10. Ковальов С.В, Науменко О.П., Міщенко В.І. Порівняння та поліпшення теплообмінних апаратів харчових виробництв шляхом зміцнення деталей електрохімічним осадом у слабкому магнітному полі // *Праці Таврійського державного агротехнологічного університету: наукове фахове видання / ТДАТУ. Мелітополь: ТДАТУ. – 2021. – Т. 1, вип. 21. – С. 28-34.*
11. 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. - DOI:10.1007/s10800-020-01492-3.

### References

1. Coey J. M. D., Hings G. Magnetic electrodeposition // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – № 326. – P. 238 – 245.
2. Chopart J.-P., Aaboubi O., Merienne E. MHD-control on limiting Faradaic currents // *Energy Conversion and Management*. – 2002. – № 43. – P. 365 – 371.
3. Bund A., Koehler S., Kuehnlein H. H. Magnetic field effects in electrochemical reactions // *Electrochimica Acta*. – 2003. – № 49. – P. 147 – 152.
4. Coey J. M. D., Rhen F. M. F., Dunne P. The magnetic concentration gradient force — Is it real? // *J Solid State Electrochem*. – 2007. – № 11. – P. 711 – 717. – DOI:10.1007/s10008-006-0254-4.
5. Mutschke G., Bund A. On the 3D character of the magnetohydrodynamic effect during metal electrodeposition in cuboid cells // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – № 10. – P. 597 – 601.
6. Matsushima H., Nohira T., Mogi I. Effects of magnetic field on iron electrodeposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – № 179. – P. 245 – 251. - DOI:10.1016/S0257-8972(03)00860-0.
7. Kömpe K., Kühl E., Nagorny K. Magnetic and Structural Properties of Electrodeposited Iron on Copper and Silver // *Hyperfine Interactions*. – 2002. – № 141/142. – P. 419 – 424.
8. Koza J., Uhlemann M., Gebert A. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron // *J Solid State Electrochem*. – 2008. – № 12. – P. 181 – 192. - DOI:10.1007/s10008-007-0379-0.
9. Gu Z. H., Fahidy T. Z. On the effect of a horizontal magnetic field on the electrolytic deposition of thin Fe-Ni films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – № 33. – P. 113 – 114.
10. Kovalyov S.V, Naumenko O.P., Mishchenko V.I. Porivniannia ta polipshennia teploobminnykh aparativ kharchovykh vyrobnystv shliakhom zmitsnennia detalei elektrokhimichnym osadom u slabkomu mahnitnomu poli // *Pratsi Tavriiskoho derzhavnoho ahrotekhnolohichnoho universytetu: naukove fakhove vydannia / TDAU. Melitopol: TDAU. – 2021. – Т. 1, вып. 21. – С. 28-34.*
11. 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. – DOI:10.1007/s10800-020-01492-3.