

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.М. Анищик²⁾, Н.Г. Валько¹⁾, Н.И. Мороз¹⁾, А.С. Воронцов¹⁾, В.В. Война¹⁾

¹⁾ Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы»,
(г. Гродно, ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь, тел.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by)

²⁾ Белорусский государственный университет (г. Минск, пр. Независимости, 4,
220050, Беларусь, тел.: +375(17)2095590, e-mail: Anishchik@bsu.by)

Проведено комплексное исследование кинетики электрокристаллизации никель-кобальтовых покрытий из сульфатного электролита под действием рентгеновского излучения с различной длиной волны ($\lambda=0,194$ нм, $\lambda=0,154$ нм, $\lambda=0,070$ нм). Обнаружено, что действие рентгеновского излучения приводит к увеличению скорости наращивания покрытий и величины выхода сплава по току, что обусловлено формированием комплексных интерметаллических соединений в облучаемых электролитах и увеличением их потока к катодам. При этом, на вышеуказанные процессы существенное влияние оказывает длина волны действующего излучения.

Введение

Сплав никель-кобальт благодаря уникальным магнитным свойствам и высоким износостойкостью, твердостью и коррозионной стойкостью применяется широко во многих отраслях промышленности. Весьма распространенным способом модификации поверхности сплавом Ni-Co является электрохимическое осаждение.

Перспективным методом нанесения металлических пленок, позволяющим в широких пределах воздействовать на структуру получаемых покрытий, является применение ионизирующего излучения в процессе осаждения [1]. Радиационно-химический метод получения металлических покрытий имеет ряд несомненных преимуществ. Во-первых, под облучением в электролите вследствие радиолитического генерируются радикалы - восстановители по всему объему электролита равномерно, что позволяет избежать локальных переизбытков, создаваемых при проведении восстановительных реакций [2] и приводит к равномерному образованию зародышей на поверхности подложки. Во-вторых, в силу аномально высокой подвижности радикальные частицы способствуют перемешиванию электролита и увеличению потока диффундирующих ионов осаждаемого металла в прикатодном диффузионном слое. Кроме того, использование данного метода позволяет существенно улучшить качество и физико-механические свойства покрытий. Например, ранее было установлено, что микроструктура поверхности медных покрытий, сформированных под действием рентгеновского излучения, отличается от покрытий, осажденных традиционным способом, мелкозернистостью, что обеспечивает покрытиям более высокие сплошность и микротвердость [3]. В связи с этим интерес представляло изучение влияния рентгеновского излучения различной энергии (длины волны) на кинетику электрокристаллизации сплава никель-кобальт. Основными задачами данной работы являлось исследование влияния рентгеновского излучения различной энергии на скорость наращивания покрытий и на величину выхода сплава по току.

Основная часть

Сплав никель-кобальт осаждался на индифферентных подложках из алюминия в течение 1 ч при плотностях катодного тока в диапазоне $0,5 \div 3$ А/дм². Использовался электролит следующего состава: NiSO₄·7H₂O – 100 г/л, CoSO₄·7H₂O – 100 г/л, NaCl – 15 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л. Скорость наращивания покрытий определялась посредством измерения их толщин. Величина выхода по току (ВТ_к) определялась как отношение реального прироста массы к теоретическому, найденному по закону Фарадея. Погрешность измерения не превышала 1 и 5%, соответственно.

Для оценки влияния рентгеновского излучения на кинетические характеристики проводилось сравнение покрытий, получаемых под облучением и без. Источником рентгеновского излучения служила установка УРС-1.0 с анодами: Fe ($\lambda = 0.194$ нм), Cu ($\lambda = 0.154$ нм), Mo ($\lambda = 0.070$ нм). Напряжение на рентгеновской трубке составляло 45 кВ, ток 15 мА.

Как показали исследования, на скорость электроосаждения и ВТ_к сплава Ni-Co существенное влияние оказывает плотность катодного тока. На рис.1 видно, что при плотностях тока в диапазоне $0,5 \div 1$ А/дм² ВТ_к возрастает для всех исследуемых образцов, а при $j = 1$ А/дм² наблюдается максимум ВТ_к, что характеризуют данную плотность тока как наиболее эффективную и экономически выгодную. Дальнейшее увеличение плотности тока может приводить к возрастанию наводороживания, причиной которого служит увеличение парциальной скорости выделения водорода и повышение pH прикатодного слоя. Вследствие этого ВТ_к сплава заметно снижается.

Необходимо отметить, что у никель-кобальтовых покрытий, сформированных в условиях облучения при всех исследуемых плотностях тока ВТ_к выше, чем у контрольных образцов. Видно, что с уменьшением длины волны излучения ВТ_к покрытий увеличивается для всех исследуемых режимов электрокристаллизации. Это связано как с уменьшением количества побочных процессов,

протекающих на катоде, которые зависят от энер-

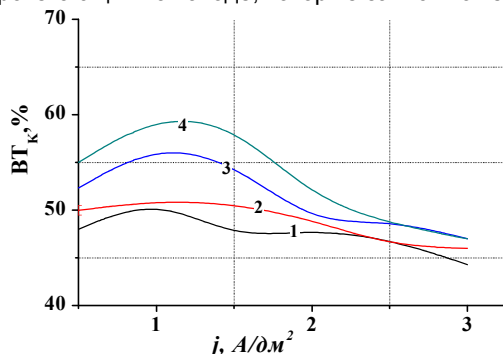


Рис. 1. Характер зависимостей $ВТ_k$ сплава Ni-Co от плотности тока
1 – контрольные образцы; 2 – образцы, полученные в поле рентгеновского излучения $\lambda=0,194$ нм; 3 – $\lambda=0,154$ нм; 4 – $\lambda=0,070$ нм;

гии облучения, так и с увеличением потока диффундирующего вещества к катоду.

Измерение толщины покрытий сплавом Ni-Co, полученных при различных режимах осаждения в поле рентгеновского излучения, показало, что скорость наращивания сплава под облучением значительно выше скорости наращивания никелевых покрытий [1], что обусловлено возникновением комплексных интерметаллических кластеров, способствующих увеличению вязкости [4]. Это, в свою очередь, должно приводить к усилению диффузионных процессов, ограничивающихся массопереносом, и как следствие увеличению скорости электрокристаллизации под действием рентгеновского излучения из смешанных электролитов.

Из зависимостей, представленных на рис. 2 видно, что при уменьшении энергии рентгеновского излучения толщина покрытий сплавом увеличивается для одинаковых режимов электролиза. Данный факт объясняется не только зависимостью скорости поступления ионов через диффузионный слой к поверхности катода от энергии γ -квантов, но и влиянием рентгеновского излучения на pH электролита. Увеличение pH препятствует образованию в прикатодном слое коагулятов гидроокисных соединений, отсутствие адсорбции которых на поверхности катода снижает количество дефектов упаковки и способствует

формированию сплошных покрытий большей толщины в сравнении с контрольными.

Заключение

Таким образом, применение рентгеновского излучения в процессе электроосаждения сплава Ni-Co из сульфатного электролита дает возможность без ухудшения качества катодного осадка работать при повышенных плотностях тока, что позволяет интенсифицировать процесс формирования сплава, не меняя состав электролита. При этом максимальный эффект ($ВТ_k=60\%$) наблюдается при плотности катодного тока $j=1$ A/dm^2 и длине волны, рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения, $\lambda=0,070$ нм.

Список литературы

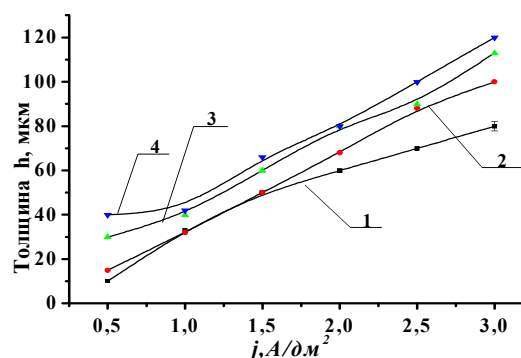


Рис. 2. Зависимость толщины сплава Ni-Co от плотности тока

1 – необлученные; 2 – образцы, полученные в поле рентгеновского излучения $\lambda=0,194$ нм; 3 – $\lambda=0,154$ нм; 4 – $\lambda=0,070$ нм;

1. Анищик В.М., Валько Н.Г., Война В.В. и др. // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: Сб. науч. трудов VII Междунар. науч.-тех. конф. в 3 т. – Новополоцк: ПГУ, 2009.–Т. I. – С. 81.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкости. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
3. Анищик В.М., Валько Н.Г., Война В.В. и др. // Труды Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», 7-12 июля 2008, Севастополь. – М., 2008. – С. 333.
4. Ершов Б.Г. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С. 20.

THE INFLUENCE OF X-RAYS RADIATION ON THE KINETIC ELECTROCRYSTALLIZATION OF NIKEL AND COBALT ALLOYS

V.M. Anishchik¹⁾, N.G. Valko²⁾, N.I. Maroz²⁾, A.S. Voroncov²⁾, V.V. Voina²⁾
²⁾ Belarusian State University (Minsk, pr. Nezavisimosty, 4, 220030, Belarus,
 tel.: +375(17)2095590, e-mail: Anishchik@bsu.by)

¹⁾ Grodno State University named after Janka Kupala (Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus,
 tel.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by)

In the work research kinetic electrocrystallization of nickel and cobalt coatings of coverings from sulphatic electrolyte under the influence of x-ray radiation. It has been revealed that under the influence of radiation the thickness coatings alloy and the alloy exit on a current increases in comparison with control samples. It is caused by increase in streams diffusion ions of restored metal to cathodes and formation intermediate Co_xNi_{1-x} in irradiated electrolys. Thus, on the above stated processes essential influence is rendered by length of a wave of operating radiation.