

Влияние постоянного магнитного поля на электроосаждение сплавов CoMo, CoRe и CoMoRe из цитратного электролита

Ю. С. Японцева^a, В. Н. Зайченко^a, В. С. Кублановский^{a*}, О. Ю. Горобец^b,
Ю. Н. Трощенко^c, А. А. Вишневский^d

^aИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
г. Киев, 03142, Украина

^bНациональный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского»,
г. Киев, 03056, Украина

^cИнститут магнетизма НАН Украины, г. Киев, 03142, Украина

^dИнститут геохимии, минералогии и рудообразования им. М. П. Семеновко НАН Украины,
г. Киев, 03142, Украина
*e-mail: kublan@ukr.net

Поступила в редакцию 17.05.2022

После доработки 12.08.2022

Принята к публикации 15.08.2022

Представлены результаты исследования электроосаждения бинарных сплавов CoMo, CoRe и тернарного сплава CoMoRe из цитратного электролита (рН 3,5) в зависимости от наличия постоянного магнитного поля и направления вектора магнитной индукции относительно поверхности рабочего электрода. Показано, что применение магнитоэлектролиза позволяет значительно повысить значение выхода по току всех исследованных сплавов, особенно тернарного сплава CoMoRe. Проведено моделирование сил, действующих в жидкости и на пузырьки водорода, выделяющегося в процессе реакции в постоянном магнитном поле, и показано, что создание конвективных потоков за счет МГД-эффекта в растворе не является единственным и определяющим фактором; в случае интенсивного газовыделения соотношение сил меняется в зависимости от размера пузырьков: кондукционная сила и выталкивающая сила Архимеда являются наибольшими для крупных пузырьков (около 100 мкм), а градиентная магнитная сила – для мелких пузырьков (менее 1 мкм).

Ключевые слова: кобальт, молибден, рений, магнитное поле, электроосаждение

УДК 541.13

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.5.08>

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоэлектролиз является активно исследуемым и используемым методом интенсификации и управления электрохимическими процессами, такими как электроосаждение металлов и сплавов, а также выделение газов (в том числе получение чистого водорода) при электролизе в постоянном магнитном поле. Особенно это касается сплавов, в которых как минимум один из металлов является ферромагнетиком. Такими являются сплавы тугоплавких металлов с металлами подгруппы железа, в частности с кобальтом. Так, авторами [1–3] описано изменение химического и фазового состава и морфологии электролитических сплавов CoW, CoWCu и CoWMo, осажденных в постоянном магнитном поле и без него. Показано, что влияние магнитного поля заключается в основном в проявлении МГД-эффектов, то есть изменении массопереноса и уменьшении внутренних напряжений осадка, вероятно, след-

ствие быстрого удаления водорода с поверхности, и снижении наводороживания, а также в осаждении ферромагнитного компонента в большем количестве, что в свою очередь способствует изменению соотношения образующихся в сплаве интерметаллических соединений.

В продолжение этих работ в [4] исследован процесс электровосстановления водорода на гальванических сплавах Co-Mo, Co-W и Co-Mo-W, которые хорошо адсорбируют водород и являются электрокатализаторами реакции выделения водорода (РВВ). Показано, что применение постоянного магнитного поля позволяет еще более интенсифицировать процесс выделения водорода за счет МГД-эффекта в дополнение к электрокаталитическим свойствам материала электрода. Авторы [5] показали на примере раствора 0,1M Na₂SO₄, что приложение постоянного магнитного поля вне зависимости от его ориентации относительно электродов уменьшает размер пузырьков водорода и увеличивает скорость десорбции пузырьков с поверх-

Таблица 1. Состав электролитов осаждения, (моль·л⁻¹)

№	CoSO ₄	Na ₂ MoO ₄	KReO ₄	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Na ₂ SO ₄
1	0,1	0,05	–	0,2	0,3
2		–	0,05		
3		0,05	0,05		

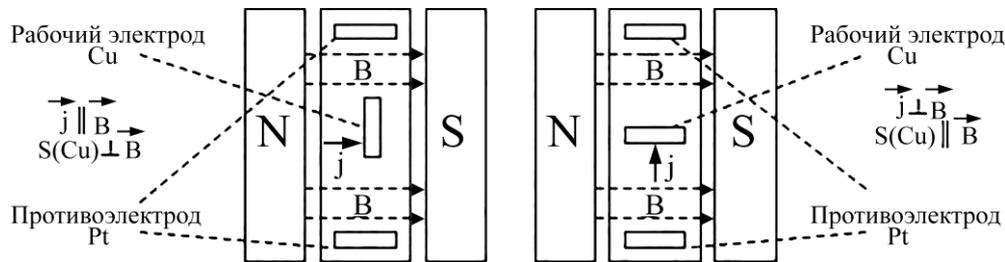


Рис. 1. Схема расположения электродов в ячейке, находящейся между полюсами электромагнита.

ности. Ускорение десорбции приводит к увеличению количества свободных активных центров на поверхности катода, что в свою очередь способствует интенсификации процесса выделения водорода.

В нашем случае при электроосаждении сплавов тугоплавких металлов с металлами подгруппы железа значительная доля тока приходится на побочную реакцию выделения водорода и освобождение активных центров, на которых может происходить процесс электровосстановления, приводящий также и к увеличению скорости целевой реакции разряда ионов металлов на них.

В работах [6, 7] приведена и экспериментально доказана математическая модель, которая показывает, что наибольшее влияние на отрыв пузырька водорода имеет не первичный МГД-эффект, а меридиональная конвекция, создаваемая у его основания азимутальным МГД-потокком.

В нашей работе [8] было подробно рассмотрено электроосаждение тернарного сплава CoMoRe из кислого цитратного электролита. Поскольку такие покрытия содержат большое количество ферромагнетика – кобальта и обладают магнитными свойствами, было бы интересной научной и технической задачей изучение электроосаждения тернарных сплавов при воздействии на них постоянного магнитного поля. Кроме этого, для изучения влияния каждого из тугоплавких металлов необходима информация об электроосаждении бинарных сплавов молибдена и рения с кобальтом.

Цель настоящей работы – исследовать химический и фазовый состав сплавов CoMo, CoRe и CoMoRe, осажденных из кислого цитратного электролита в зависимости от наличия внешнего постоянного магнитного поля, направления вектора магнитной индукции, а также изучить их магнитные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение сплавов проводили из цитратных электролитов, состав которых представлен в табл. 1.

Исследование проводили в термостатированной ячейке объемом 100 мл при температуре 50 °С в гальваностатическом режиме при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35 в условиях естественной конвекции при плотности тока 20 мА см⁻². Поддерживали pH электролита на уровне 3,5 и корректировали добавлением NaOH либо H₂SO₄. В качестве рабочего электрода использовали медную пластину площадью 1,0 см², для равномерного распределения силовых линий в узкой ячейке (шириной 2 см) два платиновых анода общей площадью 28 см² располагались по обеим сторонам от рабочего электрода.

Магнитное поле создавали при помощи лабораторного электромагнита при ориентации поверхности рабочего электрода S(Cu) перпендикулярно и параллельно линиям магнитной индукции, как показано на рис. 1. Индукция магнитного поля составила 0,6 Тл.

Морфологию и химический состав образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F, оснащенного энергодисперсионным спектрометром JED-2300 (JEOL). Условия работы были следующими: напряжение 20 кВ, ток пучка 0,75 нА, размер пучка 1 мкм. Время считывания для анализа ЭДС составляло 60 с. В качестве стандартов использовали чистые Co, Mo и Re. Расчеты были скорректированы с учетом матричных эффектов с помощью алгоритма ZAF, реализованного JEOL. Анализировали от трех до пяти точек на каждом образце. При определении химического состава покрытий методом EDX были учтены только металлы, что делалось по нескольким причинам: точность измерения количества легких элементов (кислорода и угле-

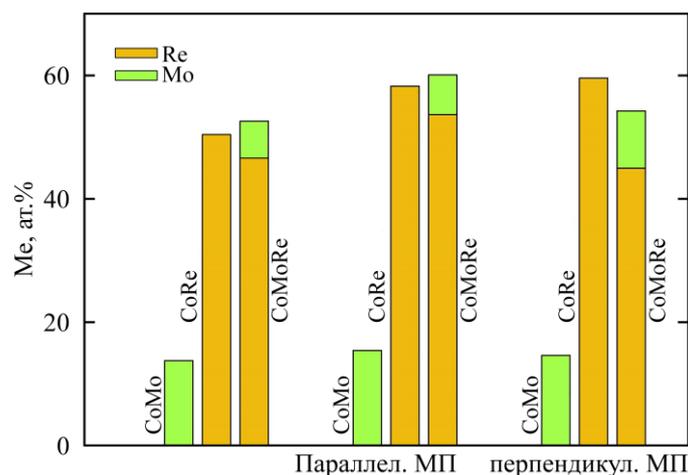


Рис. 2. Содержание тугоплавких металлов в сплавах CoMo, CoRe и CoMoRe при отсутствии/наличии магнитного поля.

рода) очень низкая; происхождение кислородсодержащих частиц может быть связано как с прохождением электрохимического процесса, так и с окислением на воздухе в процессе хранения; небольшие пики кислорода на спектрах EDX наблюдаются лишь в некоторых точках; наличие оксидов на поверхности оказывает влияние на некоторые свойства поверхности, но не меняет химического состава и соотношения металлов в объеме покрытия, как это было показано в [9–11].

Магнитные свойства полученных осадков определяли с помощью магнитометра с вибрирующим образцом в полях до 20 кЭ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [12] было показано, что качественные и коррозионностойкие покрытия тернарным сплавом CoMoRe можно получить при электроосаждении из кислого цитратного электролита при pH 3,5 и температуре 50 °C в диапазоне плотностей тока 20–60 мА·см⁻². Для определения влияния постоянного магнитного поля на химический состав и выход по току, а также вклада каждого из тугоплавких металлов в настоящей работе представлены результаты, полученные для двух бинарных сплавов CoMo и CoRe и тернарного сплава CoMoRe, осажденных при плотности тока 20 мА·см⁻² в условиях естественной конвекции.

На рис. 2 представлено содержание молибдена и рения в бинарных сплавах CoMo и CoRe, а также в тернарном сплаве CoMoRe, осажденных при отсутствии внешнего магнитного поля и в постоянном магнитном поле с вектором магнитной индукции в направлении параллельно и перпендикулярно поверхности электрода.

На рис. 2 видно, что при одинаковой концентрации ионов молибдена и рения в растворе их

содержание в полученных покрытиях значительно отличается. Так, количество молибдена в бинарном сплаве CoMo составляет 13,7÷15,4 ат.% и практически не изменяется при воздействии магнитного поля, а также не зависит от ориентации рабочего электрода относительно вектора магнитной индукции. Содержание рения в бинарном сплаве CoRe значительно выше и составляет 50,4÷59,6 ат.%. Как было указано в работе [13], рений преимущественно выделяется в сплав с кобальтом даже при соотношении концентраций металлов в растворе Co:Re = 10:1, что связано с возможностью ионов перрената разряжаться на катоде по химическому механизму за счет адатомов кобальта и водорода, находящихся на поверхности наряду с механизмом индуцированного осаждения, который справедлив для сплавов молибдена и описан, например, в [14]. На рис. 2 также видно, что в магнитном поле содержание рения в сплаве увеличивается почти на 10 ат.%. При соосаждении двух тугоплавких металлов в тернарный сплав наблюдается уменьшение их содержания по сравнению с обоими бинарными сплавами: Re – 44,9÷53,7 и Mo – 6,0÷9,3 ат.%. Причиной такого поведения может быть конкуренция между ионами перрената и биметаллическими цитратными комплексами молибдена с кобальтом за активные центры поверхности. При этом общее количество тугоплавких металлов в сплаве увеличивается в случае применения постоянного магнитного поля, особенно при ориентации поверхности электрода параллельно вектору магнитной индукции.

Наиболее наглядно влияние магнитного поля на процесс электроосаждения сплавов показано исходя из значений выхода по току для всех исследованных покрытий (рис. 3). Из кислых цитратных электролитов сплавы молибдена осаждаются с невысоким выходом по току 20–40% [15]. В условиях нашего эксперимента эта величина составляет 30,8% и возрастает в

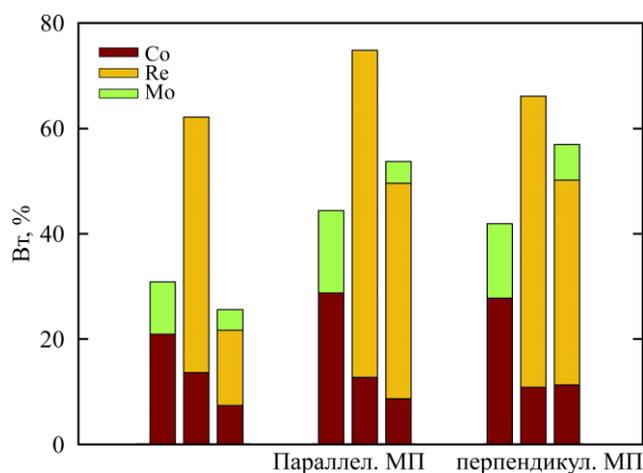


Рис. 3. Выход по току при электроосаждении металлов и сплавов CoMo, CoRe и CoMoRe при отсутствии/наличии магнитного поля.

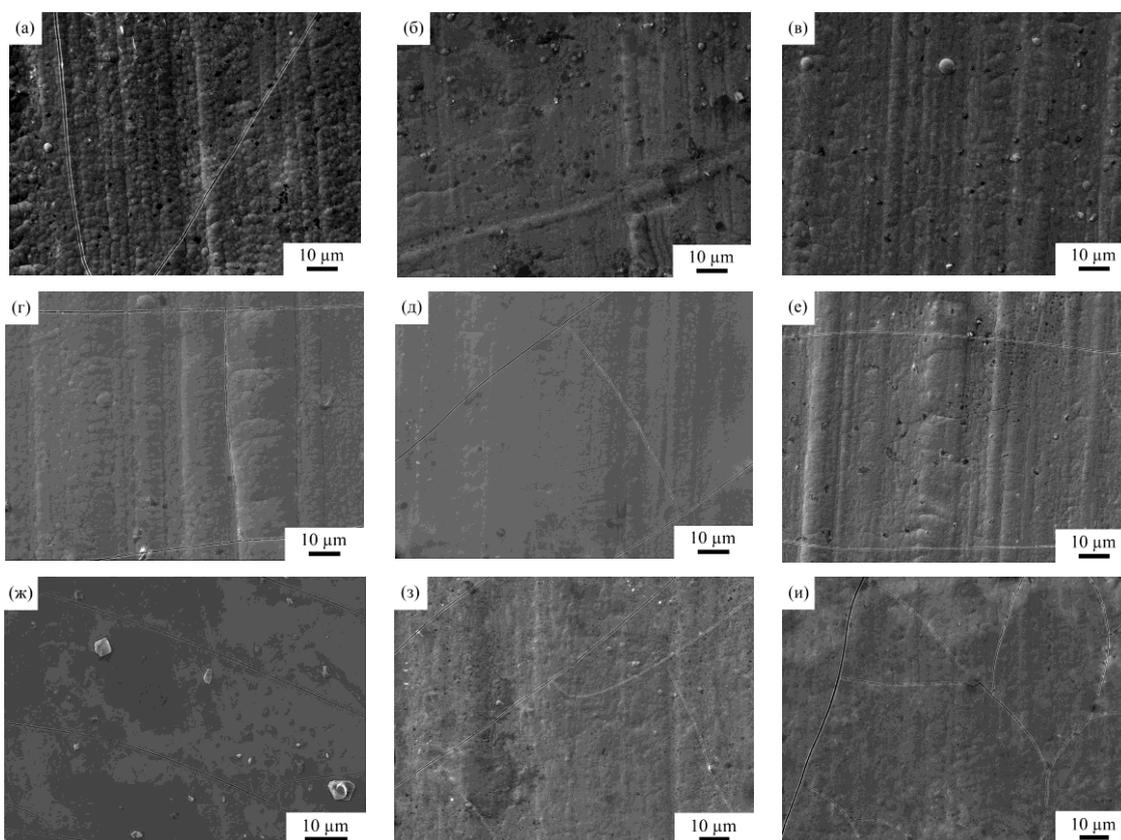


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий сплавами: CoMo – (а), (б), (в); CoRe – (г), (д), (е); CoMoRe – (ж), (з), (и), осажденных при отсутствии магнитного поля – (а), (г), (ж) и при ориентации поверхности электрода параллельно – (б), (д), (з) и перпендикулярно – (в), (е), и вектору магнитной индукции.

постоянном магнитном поле до 42–44%. Сплавы CoRe осаждаются со значительно большим выходом по току – 62,1%, который повышается в магнитном поле до 66–75%. Наиболее сильное влияние магнитное поле оказывает на осаждение тернарного сплава, выход по току при электроосаждении которого в условиях естественной конвекции является минимальным среди всех исследованных покрытий – 25,5%, а в магнитном поле повышается более чем в два раза – 54–57%.

Таким образом, тернарные сплавы CoMoRe по своему химическому составу и выходу по току

занимают промежуточную позицию между бинарными сплавами CoMo и CoRe.

Морфология полученных покрытий показана на [рис. 4](#).

При электроосаждении в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле с ориентацией поверхности электрода перпендикулярно вектору магнитной индукции бинарные сплавы CoMo и CoRe имеют сферолитическую морфологию и рост осадка повторяет форму подложки – прокатного медного листа. При ориентации поверхности электрода параллельно вектору магнитной индукции поверхность покрытий

становится более гладкой и ровной. При этом удается значительно уменьшить количество и величину трещин, то есть уменьшить внутренние напряжения, характерные для таких покрытий. Покрытия тернарными сплавами осаждаются во всех случаях равномерным и блестящим слоем, но имеют большие внутренние напряжения, чем бинарные сплавы.

Параллельная катодная реакция выделения водорода также вносит свой вклад в создание конвективных потоков. При этом происходит перемешивание приэлектродной области всплывающими пузырьками, скорость и направление всплытия которых в магнитном поле отличаются от условий естественной конвекции и будут рассмотрены ниже.

При наличии в растворе электролита парамагнитных и диамагнитных ионов (например, Co^{2+} и ReO_4^-) воздействие внешнего постоянного магнитного поля (МП) во время электролиза приводит к возникновению нескольких объемных сил. Полезно оценить порядок величины этих сил и их соотношение.

На электролит, через который пропускается электрический ток, действует сила Лоренца F_L , объемная плотность которой имеет вид [16]:

$$\vec{F}_L = [\vec{j} \times \vec{B}], \quad (1)$$

где \vec{j} – плотность тока $j = 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; B – индукция магнитного поля, Т; F_L – объемная плотность силы Лоренца, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-3}$.

В случае присутствия градиента магнитного поля возникает сила, объемная плотность которой имеет вид [16]:

$$F_{\nabla B} = \frac{\chi_M C (\vec{B} \nabla) \vec{B}}{\mu_0}, \quad (2)$$

где $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}$ – магнитная проницаемость вакуума; χ_M – молярная магнитная восприимчивость электролита ($\chi_M = 5,82 \times 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$); C – молярная концентрация электролита ($0,1 \text{ М} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 10^2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$), где градиент МП порядка $1 \text{ Т} \cdot \text{м}^{-1}$. Объемная плотность этой силы имеет порядок $40 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-3}$.

На парамагнитные ионы (Co^{2+}) воздействует парамагнитная сила с объемной плотностью F_p ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-3}$) [16]:

$$\vec{F}_p = \chi_M \frac{B^2}{2\mu_0} \nabla C, \quad (3)$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; μ_0 – магнитная восприимчивость вакуума, $4\pi \times 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}$; ∇C – градиент концентрации парамагнитных ионов в диффузионном слое, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-4}$.

Объемная плотность движущей силы диффузии F_D ионов определяется выражением [16]:

$$\vec{F}_D = RT \nabla C. \quad (4)$$

Полезно сравнить F_p и F_D . Их соотношение для $0,1 \text{ М}$ раствора Co^{2+} при его молярной восприимчивости $\chi_M = 5,82 \times 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned} \frac{F_p}{F_D} &= \frac{\chi_M B^2}{2\mu_0 RT} = \\ &= \frac{5,82 \times 10^{-7} \times 0,8^2}{2 \times 1,26 \times 10^{-6} \times 8,31 \times 298} \cong 6 \times 10^{-5}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из соотношения видно, что парамагнитная сила F_p для ионов Co^{2+} в $0,1 \text{ М}$ ($10^2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 0,1 \text{ М} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) раствора при воздействии МП индукцией $0,6 \text{ Тл}$ на пять порядков меньше силы диффузии, поэтому определяющую роль в диффузионной кинетике, а, следовательно, величине диффузионного слоя играет сила диффузии F_D .

Оценим векторную сумму силы со стороны электрического поля и силы Лоренца F_{Lb} , действующую на всплывающий заряженный пузырек водорода диаметром $0,2 \text{ мм}$:

$$\vec{F}_{Lb} = q\vec{E} + q[\vec{V} \times \vec{B}]. \quad (6)$$

Вторым членом выражения (6) можно пренебречь, так как сила Лоренца много меньше силы со стороны электрического поля $q[\vec{V} \times \vec{B}] \ll q\vec{E}$, для $q = \aleph S$

(где $\aleph = 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ – поверхностная плотность заряда пузырька; S – площадь поверхности пузырька), скорости всплывания пузырька $V = 0,2 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и $B = 0,6 \text{ Тл}$, напряженности электрического поля в электролите $\vec{E} = \frac{\vec{j}}{\sigma}$

(здесь σ – удельная электропроводность электролита порядка $100 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), $F_{Lb} \approx 1,3 \times 10^{-10} \text{ Н}$.

При этом сила Лоренца, действующая на всплывающий пузырек порядка $2 \times 10^{-12} \text{ Н}$. Объяснить отклонение траекторий пузырьков за счет явлений электро- или магнеторефореза нельзя, так как их скорости несопоставимо малы по сравнению с наблюдаемым эффектом [17]. Для проверки предположения, что в данном случае имеет место кондукционное воздействие МП с электрическим током в электролите, был выполнен эксперимент с электродами из Pt проволоки диаметром $0,5 \text{ мм}$, обращенными торцами друг к другу на расстоянии $2\text{--}5 \text{ мм}$ с изолированной полиэтиленом боковой поверхностью. В таких условиях неоднородность

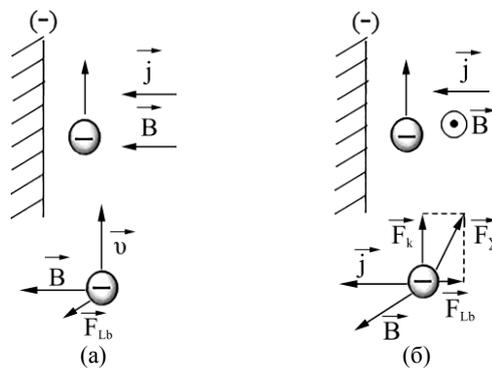


Рис. 5. Схема действия сил \vec{F}_k при $\vec{B} \parallel \vec{j}$ (а) и $\vec{B} \perp \vec{j}$ (б).

электрического поля сводится к минимуму, а кондукционное действие должно отсутствовать, так как в данном случае $\vec{B} \parallel \vec{j}$. Сравним силу Лоренца, действующую на пузырек водорода, вычисленную выше (порядка 2×10^{-12} Н), с кондукционной силой (F_k), действующей на равный ему объем электролита V_0 , по которому протекает ток:

$$\vec{F}_k = [\vec{j} \times \vec{B}] V_0. \quad (7)$$

Объем электролита, равный объему пузырька V_0 , составляет $\sim 4,2 \times 10^{-3} \text{ мм}^3 = 4,2 \times 10^{-12} \text{ м}^3$. Для плотности тока $10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ кондукционная сила составит:

$$\vec{F}_k = 1 \times 10^3 \times 0,8 \times 4,2 \times 10^{-12} = 3,4 \times 10^{-9} \text{ Н}. \quad (8)$$

Из расчетов видно, что сила Лоренца, действующая на всплывающий пузырек, на три порядка меньше F_k и сила F_k преобладающе создает принудительную конвекцию в приэлектродных слоях. Действие этих сил зависит от взаимной ориентации векторов \vec{j} и \vec{B} . При $\vec{B} \parallel \vec{j}$ сила $F_k = 0$ и принудительная конвекция создается только силой F_{Lb} .

При $\vec{B} \perp \vec{j}$ действуют обе силы, и результирующая сила является геометрической суммой векторов \vec{F}_{Lb} и \vec{F}_k . Это поясняется схемой, представленной на рис. 5.

Кроме названных сил, на всплывающий пузырек действует архимедова сила $F_{Arh} = mg$, m – масса вытесненного пузырьком объема электролита плотности ρ . Для $\rho = 1,1 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$ $F_{Arh} = 4,5 \times 10^{-8} \text{ Н}$. При прохождении электрохимической реакции плотность электролита в диффузионном слое уменьшается, что также приводит к увеличению принудительной конвекции, действующей согласованно с силами \vec{F}_{Lb} , \vec{F}_k и \vec{F}_{Arh} . Благодаря этому увеличивается диффузионный ток, а следовательно, и продуктивность электрохимического процесса.

Нужно отметить, что важное значение имеет не только взаимная ориентация векторов \vec{j} и \vec{B} ,

но и направление вектора \vec{B} (рис. 5б). При направлении на наблюдателя сила \vec{F}_{Lb} ориентирована от электрода и способствует отрыву (удалению) пузырька, в противоположном случае \vec{F}_{Lb} прижимает пузырек к электроду.

Эффективность конвекции электролита и десорбции пузырьков водорода с поверхности электрода в магнитном поле подтверждается сравнением с химическим составом и выходом по току тройного сплава CoMoRe, осажденного при интенсивном механическом перемешивании [8], где осаждается сплав, содержащий 4,1 ат.% молибдена и 60,4 ат.% рения с выходом по току 20,3%. Резкое возрастание значения выхода по току таких сплавов в магнитном поле связано с увеличением выхода по току рения. В свою очередь этот параметр напрямую связан с количеством водорода, находящимся на поверхности, согласно механизму [14]. Сплавы молибдена и рения с кобальтом проявляют электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода [18, 13], при этом необходимо отметить, что оптимальное количество тугоплавкого металла на поверхности сплава для создания эффективного электрокатализатора составляет ~ 30 ат.% и, как в нашем случае, содержание рения более 60 ат.% приводит к обратному эффекту – увеличению перенапряжения выделения водорода, что было показано в [12]. Причины этого явления заключаются в том, что при выделении водорода на растущей поверхности сплава на атомах молибдена и рения быстро и обратимо проходят реакция переноса электрона и образование адатома водорода, а на атомах кобальта – стадия электро-химической десорбции [19]. Таким образом, при недостаточном количестве атомов кобальта на поверхности покрытия стадия электро-химической десорбции становится лимитирующей для всего процесса и на поверхности накапливаются образовавшиеся адатомы водорода. В нашем случае применение постоянного магнитного поля позволяет эффек-

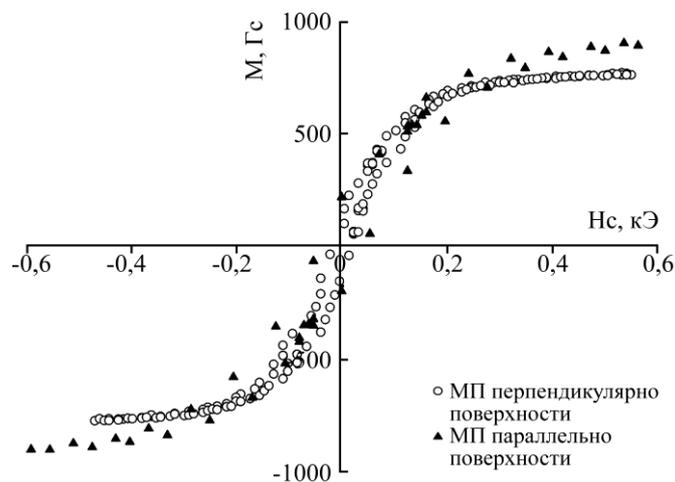


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса для сплавов Co-Mo, осажденных в постоянном магнитном поле при направлении вектора магнитной индукции перпендикулярно и параллельно поверхности электрода.

Таблица 2. Параметры магнитного гистерезиса, рассчитанные для покрытий, осажденных в магнитном поле различной направленности

	[Co], ат.%	H_c , Э	M_R/M_S
normal MF	85,4	18,0	0,17
parallel MF	84,6	42,0	0,22

где H_c – коэрцитивная сила; M_R/M_S – коэффициент прямоугольности петли.

тивно удалять с поверхности уже сформировавшиеся пузырьки водорода и благодаря их движению и МГД-эффекту обеспечивать массоперенос и равнодоступность активных центров поверхности для разряда следующих частиц, но наличие адатомов водорода дает возможность также ионам перрената восстанавливаться по химическому механизму, инициируя тем самым электровосстановление рения до металла и увеличение его выхода по току.

Известно, что сплавы тугоплавких металлов с металлами подгруппы железа имеют хорошие магнитные свойства и могут быть применены в устройствах записи информации, магнитных сенсорах, а также в микроэлектромеханических устройствах (MEMS) [20–22]. Магнитные свойства этих сплавов напрямую зависят от количества ферромагнитного металла, то есть кобальта. Из трех представленных типов электролитических сплавов необходимым количеством ферромагнетика обладает только сплав CoMo, поскольку из кислых цитратных электролитов рений восстанавливается в бинарные и тернарные сплавы в значительном количестве [13, 23], и такие покрытия магнитными свойствами не обладают.

На основании данных, приведенных на рис. 6 и в табл. 2, можно сделать вывод о том, что полученные электролитические сплавы CoMo обладают хорошими магнитомягкими свойствами, то есть низкой коэрцитивной силой и малым коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса.

Сравним объемные плотности сил, действующих на пузырьки в электролите, при электроосаждении ферромагнитного покрытия во внешнем магнитном поле, рассмотрим физические параметры системы. Значения физических параметров для оценки сил, действующих на пузырек, следующие: радиус отрыва пузырька $r_0 = 100$ мкм (10^{-4} м); характерный масштаб микронеоднородности поверхности покрытия $l_0 = 2$ мкм $= 2 \times 10^{-6}$ м; поверхностная плотность заряда пузырька $\xi = 10^{-4}$ Кл·м $^{-2}$; динамическая вязкость электролита $\eta = 10^{-3}$ Па·с; плотность тока в электролите $j = 20$ мА·см $^{-2} = 2 \times 10^2$ А·м $^{-2}$; молярная концентрация $C = 0,1$ моль·л $^{-1}$; молярная магнитная восприимчивость электролита $\chi_M = 5,82 \times 10^{-7}$ м 3 ·моль $^{-1}$; удельная электропроводность электролита $\sigma = 100$ См·м $^{-1}$; плотность электролита $\rho = 1,1 \times 10^3$ кг·м $^{-3}$; индукция внешнего магнитного поля $B_0 = 0,6$ Тл; намагниченность ферромагнитного покрытия в процессе электроосаждения $M = M_S$ при электроосаждении в магнитном поле 0,6 Тл, $M = M_R$ при электроосаждении без магнитного поля; скорость всплывания пузырька $v = 0,2$ м·с $^{-1}$.

Оценка сил, действующих на крупные (около 100 мкм) пузырьки непосредственно в момент их отрыва (табл. 3), показывают:

– При данных условиях эксперимента из всех сил, действующих на крупные пузырьки, наибольшую величину имеет выталкивающая сила Архимеда.

– Соотношение между выталкивающей силой Архимеда и выталкивающей электромагнитной

Таблица 3. Оценка сил, действующих на пузырьки при электроосаждении

Формула и значение объемной плотности силы, действующей на пузырек	
1.	Объемная плотность силы со стороны электрического поля $ \vec{f}_E = \frac{\partial \mathcal{N} \vec{J} }{\sigma r_0} = 6 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при радиусе пузырька 100 мкм и $60 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при радиусе пузырька 10 мкм.
2.	Объемная плотность выталкивающей силы $ \vec{f}_g = \rho \vec{g} = 10^4 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$.
3.	Объемная плотность электромагнитной выталкивающей силы $ \vec{f}_{jB} = \frac{3}{4} [\vec{J} \times \vec{B}] = 120 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$.
4.	Объемная плотность градиентной магнитной силы: $ \vec{f}_{\nabla B} \approx \frac{\chi_M C (B_0 + B_m) B_m l_0^2}{\mu_0 r_0^3}$ при $r_0 \gg l_0 \times \vec{f}_{\nabla B} = 10 \text{ Н}/\text{м}^3$ при электроосаждении в параллельном магнитном поле 0,6 Тл и при радиусе пузырька 100 мкм; $ \vec{f}_{\nabla B} = 8 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при электроосаждении в магнитном поле, перпендикулярном поверхности, 0,6 Тл и при радиусе пузырька 100 мкм; $ \vec{f}_{\nabla B} = 2 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при электроосаждении без магнитного поля и при радиусе пузырька 100 мкм; $ \vec{f}_{\nabla B} = 10^4 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при электроосаждении в магнитном поле, параллельном поверхности, 0,6 Тл и при радиусе пузырька 10 мкм; $ \vec{f}_{\nabla B} = 8 \times 10^3 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при электроосаждении в магнитном поле, перпендикулярном поверхности, 0,6 Тл и при радиусе пузырька 10 мкм; $ \vec{f}_{\nabla B} = 2 \times 10^3 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-3}$ при электроосаждении без магнитного поля и при радиусе пузырька 10 мкм.
5.	Объемная плотность градиентной магнитной силы, действующей на нанопузырьки, $ \vec{f}_{\nabla B} \approx \frac{\chi_M C (B_0 + B_m) B_m l_0^2}{\mu_0 r_0^3}$ при $r_0 \ll l_0$.
6.	Скорость всплывания пузырька под действием выталкивающей силы $v = \frac{ \vec{F}_g }{6\pi\eta r_0} = 2,4 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ при радиусе пузырька 100 мкм и $0,24 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ при радиусе пузырька 10 мкм.

силой не зависит от радиуса пузырька, при этом для данных условий эксперимента выталкивающей электромагнитной силой можно пренебречь, так как она составляет около 1% от выталкивающей силы Архимеда. Теоретический вывод о малости электромагнитной выталкивающей силы, действующей на пузырьки, качественно подтверждается экспериментом, так как не наблюдается заметного отличия в структуре двух противоположных поверхностей электрода, на которых действуют взаимно противоположные направления плотности тока.

– Сила со стороны электрического поля (при постоянной поверхностной плотности заряда пузырька) существенно зависит от радиуса пузырька. При данных условиях эксперимента этой силой можно пренебречь, так как она составляет менее 1% от выталкивающей силы Архимеда.

– Градиентная магнитная сила, действующая на пузырьки с размером, много большим характерного масштаба неоднородности магнитоста-

тического поля, также существенно зависит от радиуса пузырька ввиду спадания дипольного магнитостатического поля обратно пропорционально кубу его характерного масштаба и, таким образом, его существенной неоднородности внутри объема пузырька. При радиусе пузырька 100 мкм градиентная магнитная сила оказывает пренебрежимо малое влияние на скорость отвода пузырьков, так как составляет менее 1% от выталкивающей силы Архимеда.

Поэтому можно сделать вывод, что силы, действующие на крупные пузырьки со стороны магнитного поля, а также со стороны электрического поля в момент их отрыва пренебрежимо малы и отрыв пузырьков обеспечивает выталкивающая сила Архимеда, которая преодолевает силу адгезии, связанную с поверхностным натяжением.

Оценка сил, действующих на нанопузырьки (около 100 нм) и субмикронные пузырьки (менее 1 мкм) в фазе их роста на поверхности электрода, показывает:

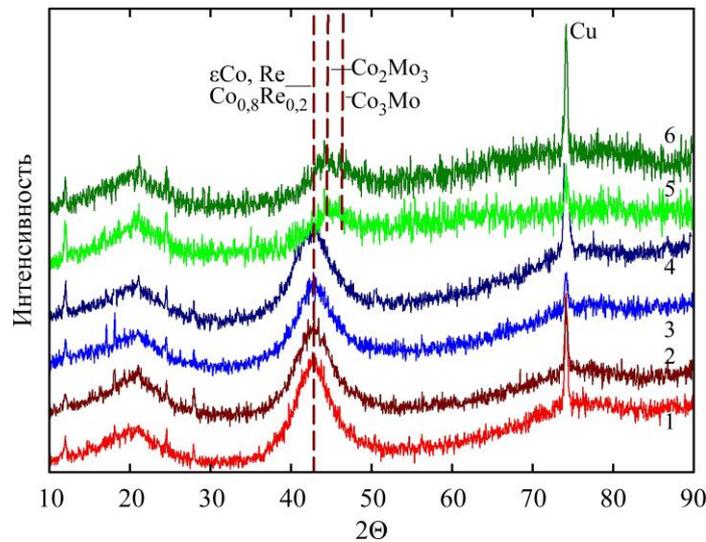


Рис. 7. Рентгенограммы сплавов CoRe – 1, 2; CoMoRe – 3, 4; CoMo – 5, 6, осажденных в постоянном магнитном поле при расположении плоскости электрода перпендикулярно – 1, 3, 5 и параллельно – 2, 4, 6 вектору магнитной индукции.

– При данных условиях эксперимента из всех сил, действующих на пузырьки, наибольшую величину имеет градиентная магнитная сила. В отличие от выталкивающей электромагнитной силы, градиентная магнитная сила не изменяет своего направления при изменении направления внешнего магнитного поля на противоположное. Градиентная магнитная сила, действующая на пузырьки в неоднородном магнитостатическом поле рассеяния намагниченных гранул на поверхности катода, распределена неоднородно, то есть области, где пузырьки притягиваются к намагниченным микрон неоднородностям на поверхности, чередуются с областями, где они отталкиваются. Таким образом, указанная сила может приводить к перераспределению мелких пузырьков (<1 мкм) на поверхности и, возможно, к их слиянию, которое, как отмечалось выше, способствует уменьшению продолжительности фазы роста пузырька до диаметра отрыва и таким образом содействует более эффективному газоотводу. Важно отметить, что при электроосаждении ферромагнитных сплавов без внешнего магнитного поля градиентная магнитная сила, созданная за счет полей рассеяния микрон неоднородностей поверхности, имеющих остаточную намагниченность, оказывает в 5–10 раз (в зависимости от остаточной намагниченности ферромагнитного покрытия) меньшее влияние на латеральное движение микронных и нанопузырьков, чем при электроосаждении во внешнем магнитном поле 0,6 Тл.

– Соотношение между градиентной магнитной силой и выталкивающей силой Архимеда не зависит от радиуса нанопузырька, при этом для данных условий эксперимента выталкивающей силой Архимеда можно пренебречь, так как она составляет менее 1% от градиентной магнитной силы для нанопузырьков.

– Соотношение между градиентной магнитной силой и силой со стороны электрического поля для данных условий эксперимента показывает, что силой со стороны электрического поля можно пренебречь, так как она составляет менее 1% от градиентной магнитной силы для нанопузырьков.

– Соотношение между градиентной магнитной силой и выталкивающей электромагнитной силой для данных условий эксперимента показывает, что выталкивающей электромагнитной силой можно пренебречь, так как она составляет величину много меньше 1% от градиентной магнитной силы для нанопузырьков.

Для микропузырьков с размерами около 1 мкм при проведении оценки градиентной магнитной силы нужно учитывать уменьшение магнитостатического поля с удалением от поверхности электрода на масштабах порядка размера пузырька, который сравним с масштабом неоднородности магнитостатического поля рассеяния. В результате ожидается вклад силы со стороны электрического поля и выталкивающей силы Архимеда порядка 10% по сравнению с градиентной магнитной силой.

$$d = \frac{0,9\lambda}{b \cos \Theta}, \quad (9)$$

где d – размер кристаллитов (нм); λ – длина волны медного излучения (нм); b – полуширина пика; Θ – угол дифракции.

На рентгенограммах, представленных на рис. 7, видно, что электролитические сплавы являются очень мелкокристаллическими. Так, для сплавов, содержащих рений (CoRe и CoMoRe), наблюдается широкий пик, который по величине угла дифракции соответствует образованию твердого раствора рения в кобальте и интерметаллического соединения $\text{Co}_{0,8}\text{Re}_{0,2}$. В соответ-

ствии с уравнением Дебая–Шеррера (9) был рассчитан размер области когерентного рассеяния, который составил 3–4 нм. Бинарные сплавы CoMo являются фактически рентгеноаморфными, но в первом приближении для них можно идентифицировать пики образования двух типов интерметаллических соединений. Такая структура покрытий объясняет их магнитомягкие свойства, которые находятся в соответствии со свойствами аморфного электролитического кобальта [24], имеющего ГЦК решетку с преимущественной ориентацией (111). На рис. 7 также видно, что ориентация поверхности рабочего электрода в магнитном поле в процессе электроосаждения не имеет влияния на структуру осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электролитические тернарные сплавы CoMoRe содержат меньшее количество молибдена и рения, чем бинарные сплавы этих металлов, полученные в аналогичных условиях. Значение выхода по току электроосаждения тернарных сплавов при проведении электролиза в условиях естественной конвекции ниже, чем в случае осаждения сплавов CoMo и CoRe. Применение постоянного магнитного поля оказывает наибольшее влияние на величину выхода по току за счет создания конвективных потоков (МГД-эффекта), обеспечения подвода электроактивных частиц в зону реакции, а также более эффективного удаления газообразных продуктов реакции. Кроме того, резкое увеличение выхода по току осаждения тернарного сплава при магнитоэлектролизе происходит за счет увеличения выхода по току осаждения рения, количество и скорость восстановления которого напрямую зависит от количества водорода на поверхности катода.

Выделение газов в процессе электролиза обеспечивает достаточно интенсивное перемешивание приэлектродной зоны, однако проведение процесса в постоянном магнитном поле позволяет сделать более эффективным десорбцию, отрыв и всплытие пузырьков за счет действия возникающих сил. Рассмотренная в работе модель влияния магнитного поля на выделение пузырьков водорода показывает, что соотношение сил, действующих в жидкости, в значительной степени зависит от размера пузырьков, а также магнитных свойств покрытия, которое образуется на электроде. Так, для пузырьков размера около 100 мкм преобладающими являются кондукционная сила и выталкивающая сила Архимеда, в то время как для пузырьков субмикронных размеров наибольшей является градиентная магнитная

сила в случае электроосаждения ферромагнитного покрытия.

Полученные бинарные и тернарные электролитические сплавы являются нанокристаллическими, и ориентация магнитного поля не оказывает влияния на их структуру. Покрытия, содержащие значительное количество ферромагнитного металла, обладают магнитомягкими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках целевой программы научных исследований НАН Украины «Перспективные фундаментальные исследования и инновационные разработки наноматериалов и нанотехнологий для нужд промышленности, здравоохранения и сельского хозяйства», проект №28/22-Н, 2022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zieliński, M., Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt-tungsten alloy structure, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, vol. 141, p. 370.
2. Zieliński, M., Miękoś, E., Szczukocki, D., Dałkowski, R., et al., Effects of constant magnetic field on electro-deposition of Co-W-Cu alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 4146.
3. Zieliński, M., Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of cobalt and cobalt alloys, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 12192.
4. Zieliński, M., Positive and negative aspects of electrode reactions of hydrogen evolution and the influence of a constant magnetic field, *J. Adv. Chem. Eng.*, 2014, vol. 4. doi: 10.4172/2090-4568.1000106.
5. Koza, J.A., Mühlhoff, S., Zabiński, P., Nikrityuk, P.A., et al., Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2665.
6. Baczymalski, D., Karnbach, F., Yang, X., Mutschke, G., et al., On the electrolyte convection around a hydrogen bubble evolving at a microelectrode under the influence of a magnetic field, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 9, p. 248.
7. Koza, J.A., Mühlhoff, S., Uhlemann, M., Eckert, K., et al., Desorption of hydrogen from an electrode surface under influence of an external magnetic field – in-situ microscopic observations, *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 425.
8. Yapontseva, Yu.S., Kublanovsky, V.S., Vyshnevskiy, O.A., Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte, *J. Alloys Compds.*, 2018, vol. 766, p. 894.

9. Belevskii, S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et al., Electrodeposition of Fe–W alloys from citrate bath: Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1.
10. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikusar, A.I., Size effects in the surface properties of electroplated alloys between iron group metals and tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 409.
11. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yakhova, E.A. and Dikusar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co–W coatings electrodeposited from concentrated boron–gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541.
12. Yapontseva, Yu., Kublanovsky, V., Corrosive and catalytic properties of electrolytic coatings of Co–Mo–Re alloys, *Material Science*, 2019, vol. 2, p. 213.
13. Yapontseva, Yu.S., Maltseva, T.V., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A., et al., Electrodeposition and properties of Co–Re alloys, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2021, vol. 96, 105469.
14. Eliaz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vayenas, C., et al., Eds. Springer: New York, 2008, p. 191.
15. Cesiulis, H., Tsyntaru, N., Budreika, A. and Skridaila, N., Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 5, p. 406.
16. Coey, J.M.D., Magneto-electrochemistry, *Europhys. News*, 2003, vol. 34, p. 246.
17. Зайченко, В.Н., Слободянюк, И.А., *ЭОМ*, 2017, т. 53, № 2, с. 65.
18. Kublanovsky, V.S. and Yapontseva, Y.S., Electrocatalytic Properties of Co–Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate–Pyrophosphate Electrolyte, *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, p. 372.
19. Yapontseva, Y.S., Maltseva, T.V., Kublanovsky, V.S. and Vyshnevskiy, O.A., Electrodeposition and properties of CoWRe alloys, *Journal of Materials Research*, 2022, <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00497-2>.
20. Kublanovsky, V.S., Yapontseva, Y.S., Troshchenkov, Y.N. et al., Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co–Mo alloys, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, p. 440.
21. Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Pellice, E., Celis, J.-P., et al., Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 104, p. 94.
22. Gómez, E., Pellicer, E., Duch, M., Esteve, J., et al., Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3214.
23. Yapontseva, Yu.S., Maltseva, T.V., Kublanovsky, V.S., Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on CoRe, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte, *Ukr. Chem. J.*, 2020, vol. 86, № 9, p. 28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.9.2020.28-38>.
24. García-Torres, J., Gómez, E., Vallés, E., Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 233.

Summary

The paper presents a study of the electrodeposition of binary alloys CoMo, CoRe and a ternary alloy CoMoRe from the citrate electrolyte (pH 3.5) depending on the presence of a constant magnetic field and the direction of the magnetic induction vector relative to the surface of the working electrode. It is shown that the use of magnetoelectrolysis makes it possible to significantly increase the current efficiency of all studied alloys, especially the ternary CoMoRe alloy. The modeling of the forces acting in the liquid and on the bubbles of hydrogen released during the reaction in a constant magnetic field was carried out, and it was shown that the creation of convective flows due to the magnetohydrodynamic effect in the solution is not the only and determining factor; in the case of intense outgassing, the ratio of forces varies depending on the size of the bubbles: the conductive force and the Archimedes buoyancy force are the largest for large bubbles (about 100 μm), and the gradient magnetic force is for bubbles (less than 1 μm).

Keywords: cobalt, molybdenum, rhenium, magnetic field, electrodeposition