

УДК 669.15-192.017:621.357.7

Є.В. Колесник¹, Г.А. Баглюк²Дніпровський державний технічний університет¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України²**ОСОБЛИВОСТІ МОРФОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА РІЗНИХ КОМПОНЕНТНИХ ГРУП**

Визначено вплив легуючих елементів на морфологію покриттів систем Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Zn, Fe-Sn, Fe-Cu, електроосаджених з сульфатного електроліту. Показано формування дрібнокристалічної структури поверхні, подібної до структури електрокристалізованого заліза без легування, у сплавах Fe-Cr та Fe-Mn, формування специфічної сферолітної структури у сплавах Fe-Ni, утворення рівновісних кристалів у сплавах Fe-Cu та початковому шарі сплавів Fe-Sn, формування специфічних рельєфних утворень у сплавах Fe-Zn.

Ключові слова: електрокристалізований сплав, покриття, морфологія, легування, кристал, електроліт.

Ye.V. Kolesnyk, G.A. Bagliuk

THE FEATURES OF MORPHOLOGY FOR ELECTROCRYSTALLIZED COATINGS ON THE BASIS OF IRON ALLOYS OF DIFFERENT COMPONENT GROUPS

The influence of alloying elements on the morphology of Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Zn, Fe-Sn, Fe-Cu coatings electrodeposited from sulfate electrolyte is determined. It is shown the formation of fine-crystalline surface structure, similar to the structure of electrocrystallized iron without alloying, in Fe-Cr and Fe-Mn alloys, the formation of specific spherulite structure in Fe-Ni alloys, the formation of equiaxial crystals in Fe-Cu alloys and in the initial layer of Fe-Sn alloys, the formation of specific relief structures in Fe-Zn alloys.

Key words: electrodeposited alloy, coating, morphology, alloying, crystal, electrolyte.

E.V. Kolesnyk, G.A. Bagliuk

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА РАЗНЫХ КОМПОНЕНТНЫХ ГРУПП

Определено влияние легирующих элементов на морфологию покрытий систем Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Zn, Fe-Sn, Fe-Cu, электроосажденных из сульфатного электролита. Показано формирование мелкокристаллической структуры поверхности, подобной структуре электрокристаллизованного железа без легирования, в сплавах Fe-Cr и Fe-Mn, формирование специфической сферолитной структуры в сплавах Fe-Ni, образование равноосных кристаллов в сплавах Fe-Cu и начальном слое сплавов Fe-Sn, формирование специфических рельефных образований в сплавах Fe-Zn.

Ключевые слова: электрокристаллизованный сплав, покрытие, морфология, легирования, кристалл, электролит.

Вступ. Електрокристалізоване залізо використовують у промисловості, зокрема, як покриття для відновлення розмірів та одночасного поверхневого зміцнення зношених сталевих деталей машин різного призначення [1].

Хоча такі покриття, одержані способом електроосадження, мають достатню (значно підвищену у порівнянні із залізом та сталями металургійного походження) твердість та зносостійкість, подальше підвищення комплексу властивостей є актуальною задачею для поліпшення довговічності деталей машин, що працюють в умовах тертя та зношування. Одним із шляхів поліпшення властивостей таких покриттів є легування електрокристалізованого заліза металевими елементами – хромом, нікелем, марганцем, цинком та іншими [1, 2], хоча це і може становити деякі технологічні складнощі через різні швидкості електроосадження цих металів у порівнянні із залізом.

Авторами цієї роботи, а також попередніми дослідниками, проводилась певна робота щодо вивчення морфології та інших структурних параметрів електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі. Так, питання формування морфології електрокристалізованого заліза без легування обговорюються, зокрема, в роботах [3, 4], сплавів Fe-Cr – [5-10], Fe-Ni – [7-9, 11-13], Fe-Mn – [14, 15], Fe-Sn – [16, 17], Fe-Cu – [18, 19]. Численні роботи присвячені електрокристалізованим сплавам Fe-Zn. Зокрема, попередні дослідження авторів цієї статті щодо впливу цинку на структуроутворення електрокристалізованого заліза представлені працями [20, 21].

Проте становить подальший науковий та практичний інтерес порівняльний аналіз впливу основних легуючих елементів на формування електрокристалізованих покриттів сплавами на основі заліза, одержаних в однакових умовах електроосадження з використанням одного типу електроліту.

Метою цієї роботи було встановлення і порівняльний аналіз впливу легуючих елементів на морфологію покриттів систем Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Zn, Fe-Sn, Fe-Cu, електроосаджених з економічного сульфатного електроліту.

Матеріали та методика дослідження. Покрыття завтовшки від 15 до 150 мкм осаджували на сталевий лист 08кп з електроліту складу: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, $\text{pH} = 2-3$, в який додатково вводили легуючі елементи у вигляді відповідних сульфатів у кількості від 1 до 40 г/л (у перерахунку на іони металу). Параметри процесу електролізу: щільність струму 10 А/дм², температура електроліту 55-57°C, анод – розчинний залізний. Товщину покриттів визначали гравіметричним та контролювали мікроскопічним методами. Морфологію поверхні покриттів досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЭМ-106И), визначення розмірів структурних складових здійснювали спеціально розробленим методом автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах [22], який містить декілька операцій цифрової обробки електронно-мікроскопічних зображень поверхні з використанням полосно-пропускнуго фільтру (що базується на швидкому перетворенні Фур'є), Watershed-алгоритму та розбиття Вороного.

Результати досліджень та їх обговорення. Експериментально встановлено, що морфологія покриттів електрокристалізованим залізом без легування, одержаних з обраного сульфатного електроліту, при товщині до 15 мкм представлена здебільшого дрібними кристалами нерівновісної форми. Збільшення товщини до 50 мкм приводить до формування у покриттях більш рівновісних та компактно розташованих кристалів з чітким огрануванням (рис. 1).

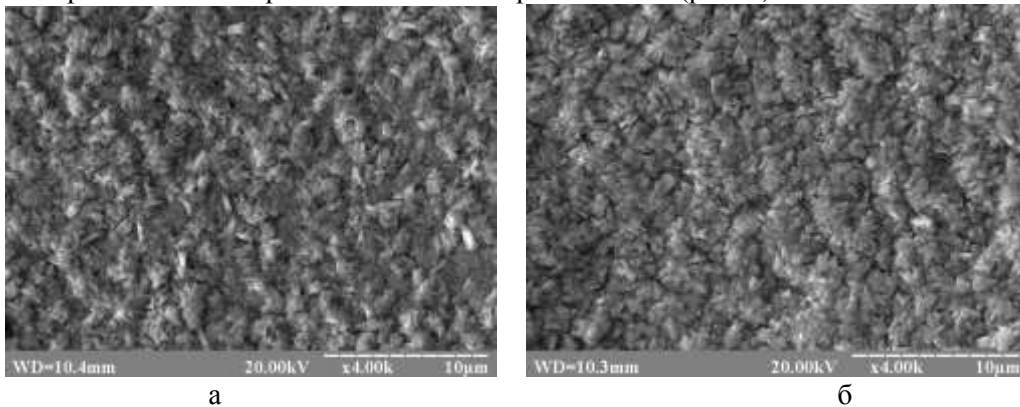


Рис. 1. - Морфологія покриттів електрокристалізованим залізом різної товщини:
а – 15 мкм; б – 50 мкм

Морфологія поверхні сплавів Fe-Cr, електроосаджених з електроліту з концентрацією хрому 1 г/л, відрізняється високою дисперсністю і представлена переважно дрібними кристалами без чіткого огранування, розміри яких не перевищують 1 мкм. Збільшення концентрації хрому до 5 г/л супроводжується деяким збільшенням середнього розміру кристалів і утворенням відносно великих конгломератів таких кристалів. Проте, така структура, виглядаючи більш крупнокристалічною у порівнянні зі структурою електрокристалізованого заліза, насправді складається з більш дрібних кристалів, утворюючих конгломерати. Подальше збільшення концентрації хрому до 10 та 20 г/л приводить до деякого збільшення розмірів кристалів та утворюваних ними конгломератів (рис. 2, рис. 3), а при концентрації 40 г/л в структурі поверхні сплавів з'являються окремі огранені крупні кристали, розміри яких перевищують 1 мкм.

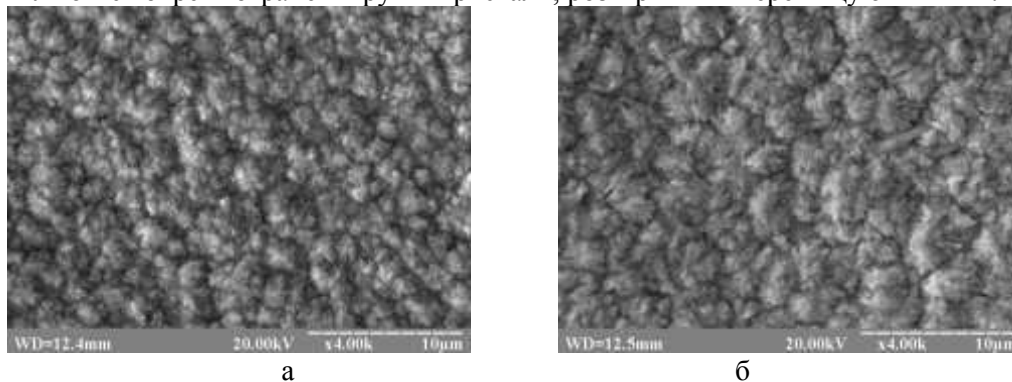


Рис. 2. - Морфологія покриттів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л

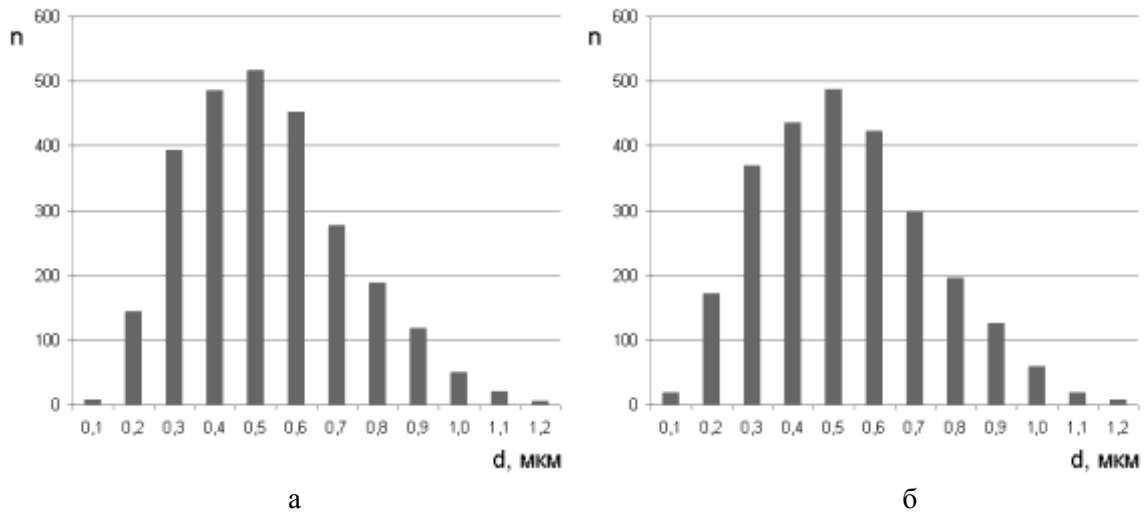


Рис. 3. - Статистичний розподіл розмірів кристалів у покриттях Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л

Введення нікелю у склад електроліту та збільшення його концентрації приводить до суттєвої зміни типу морфології покриття: якщо при вмісті в складі електроліту до 5 г/л нікелю в структурі покриття наявні переважно дрібні голчасті кристали, то збільшення його концентрації до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення в структурі сплаву частки сферолітів, а подальше збільшення концентрації легуючого елементу до 20 г/л супроводжується формуванням повністю сферолітної структури (рис. 4).

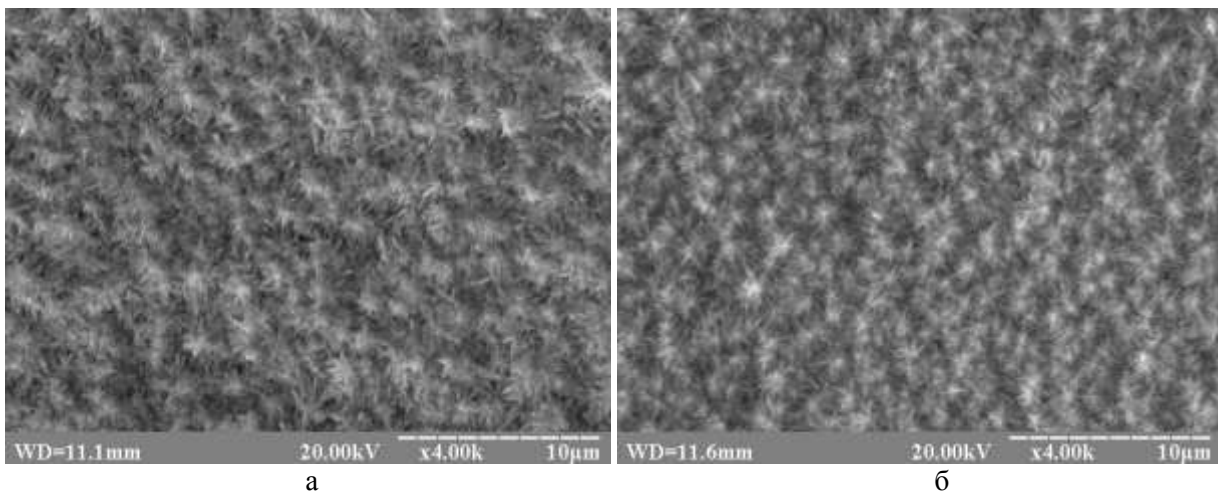


Рис. 4. Морфологія покриттів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 10 г/л; б – 20 г/л

Введення марганцю в сульфатний електроліт залізнення не приводить до суттєвих змін морфології покриттів і мало залежить від концентрації електроліту (рис. 5), очевидно, через той факт, що швидкість осадження марганцю є значно нижчою у порівнянні із залізом і вміст марганцю у досліджених покриттях не перевищує 0,4%.

Результати дослідження електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали формування на їх поверхні специфічних рельєфних утворень, добре виражених в діапазоні концентрацій цинку в електроліті 5-10 г/л (рис. 6). Детальне дослідження виявлених утворень показало, що вони являють собою специфічне розташування дрібних кристалів розмірами до 1 мкм, які утворюють нерівномірний мікрорельєф поверхні на тлі порівняно гладкої дрібнодисперсної матриці. При цьому розміри, форма і взаємне розташування кристалів матриці і рельєфних утворень в межах кожної концентрації цинку є подібними. Збільшення концентрації цинку приводить до поступового зменшення рельєфності виявлених утворень.

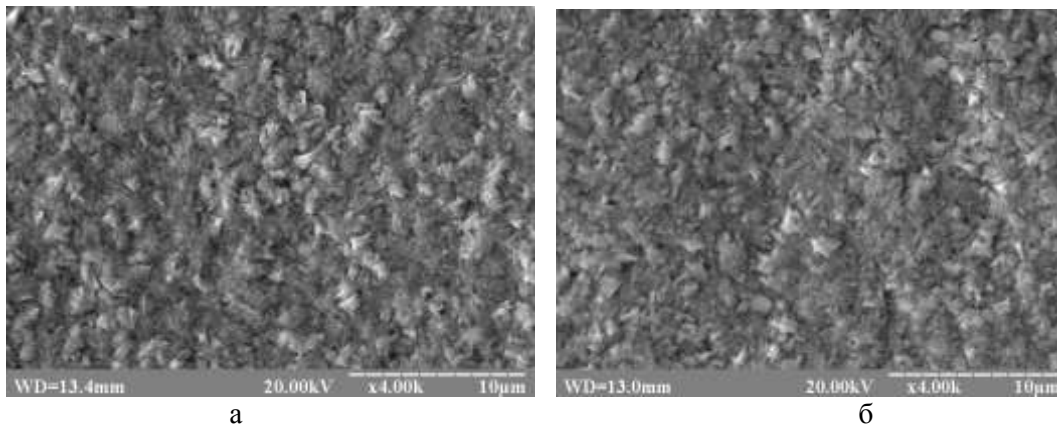


Рис. 5. - Морфологія (x4000) покриттів Fe-Mn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією марганцю: а – 10 г/л; б – 20 г/л

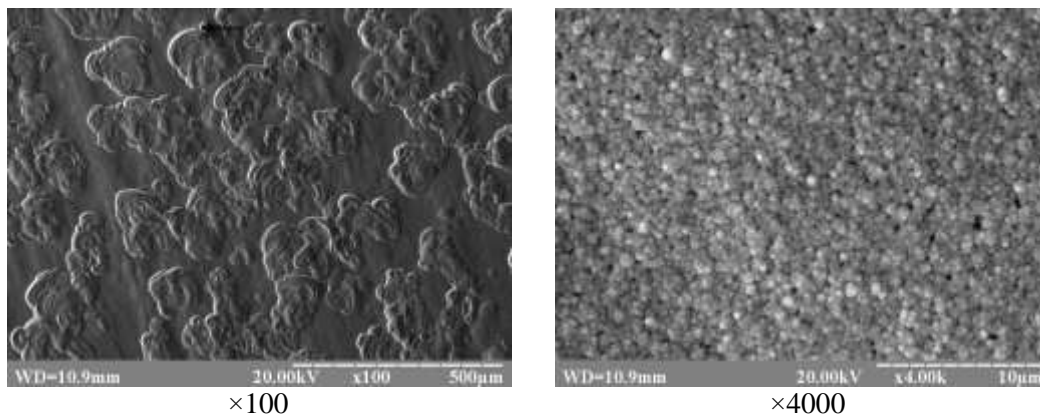


Рис. 6. - Морфологія покриттів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л

Через високі швидкості осадження олова та міді у порівнянні із залізом ці легуючі елементи можна було вводити в електроліт тільки у малих концентраціях (до 5 г/л), щоб запобігти їх стрімкому переважному осадженню на катоді в початковий момент електролізу. У структурі поверхні сплавів Fe-Sn, осаджених з електроліту з концентрацією олова 5 г/л, переважають великі дендритні кристали, які не утворюють компактного шару покриття і легко відділяються від підкладки. Однак, на початкових стадіях електроосадження сплаву Fe-Sn на підкладці формується більш компактний шар покриття з кристалами рівновісної форми (рис. 7, а). Наявність навіть малих концентрацій міді (1 г/л) в сульфатному електроліті залізнення супроводжується утворенням крупних рівновісних кристалів розмірами до 3 мкм (рис. 7, б). Таким чином утворення рівновісних кристалів у початковому шарі покриттів є спільною рисою впливу олова та міді при легуванні електрокристалізованого заліза.

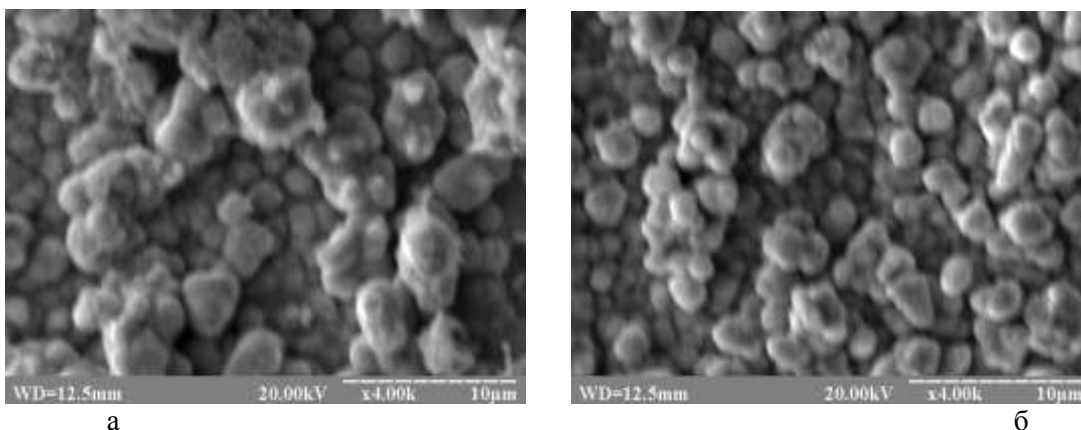


Рис. 7. - Морфологія покриттів Fe-Sn (початковий шар) (а) та Fe-Cu (15 мкм) (б), електроосаджених з електролітів з концентрацією легуючого 5 та 1 г/л відповідно

Висновки. В результаті проведених порівняльних досліджень впливу металевих легуючих елементів на морфологію електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп встановлено, що:

- у сплавах Fe-Cr та Fe-Mn відбувається формування дрібнокристалічної структури поверхні, подібної до структури електрокристалізованого заліза без легування;
- у сплавах Fe-Ni - формування специфічної сферолітної структури -;
- у сплавах Fe-Cu та початковому шарі сплавів Fe-Sn - утворення рівновісних кристалів;
- у сплавах Fe-Zn - формування специфічних рельєфних утворень.

Література

1. Электродолитическое осаждение железа / Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. и др. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 195 с.
2. Kolesnyk Ie. Influence of metal ions in iron-plating solution on structure formation of electrodeposited iron-based coatings // *Chimia*. – 2013. – № 7/8. – P.575.
3. Колесник Е.В., Овчаренко В.И. Морфология поверхности железа, электроосажденного из сульфатного электролита // *Теория и практика металлургии*. – 2011. – № 5-6. – Ч.2. – С. 99-102.
4. Колесник Е.В., Овчаренко В.И. Морфология поверхности железа, электроосажденного из хлоридного электролита с органическими добавками // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 2. – С. 184-187.
5. Wang F., Itoh K., Watanabe T. Relationship between the Crystallographic Structure of Electrodeposited Fe-Cr Alloy Film and Its Thermal Equilibrium Diagram // *Materials Transactions*. – 2002. – № 3. – P. 439-442.
6. Колесник Е.В., Величко М.Т. Особенности формирования структуры электроосажденных Fe-Cr покрытий // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2013. – № 4. – С. 64-68.
7. Kolesnyk Ie.V., Bagliuk G.A. Regularities of influence of nickel and chromium on structure formation of electrodeposited iron // *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. – 2016. – № 4. – P. 52-55.
8. Kolesnyk Ie.V. Joint effect of chromium and nickel on surface morphology and preferred crystal orientations of electrodeposited iron-based coatings // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 3. – С. 347-354.
9. Kolesnyk Ie.V. Joint effect of chromium and nickel on surface morphology and preferred crystal orientations of electrodeposited iron-based coatings // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 3. – С. 347-354.
10. Wang F., Watanabe T. Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – 349. – № 1-2. – P. 183-190.
11. Nakamura K., Umetani M., Hayashi T. Electrodeposition of iron-rich Ni-Fe alloys from sulphate and chloride baths // *Surface Technology*. – 1985. – № 2. – P. 111-119.
12. McCreia J.L., Palumbo G., Hibbard G.D., Erb U. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – № 1. – P. 252-258.
13. Колесник Е.В. Особенности структурообразования электроосажденных сплавов Fe-Ni // *Науковий вісник Національного гірничого університету*. – 2013. – № 5. – С. 62-66.
14. Liu P., Yao C., Zhang W. et al. Electrochemical preparation of Fe-Mn alloy film in organic bath // *Thin Solid Films*. – № 12. – P. 3935-3939.
15. Колесник Е.В., Захаров И.Д. Структура электроосажденного железа, легированного марганцем // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2013. – № 1. – С. 69-72
16. Chisholm C.U., El-Sharif, Kuzmann E. et al. Electrodeposition of Sn-Fe alloys using gluconate electrolytes and X-ray diffractometry and Mössbauer studies of the deposits // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – № 2-3. – P. 558-565.
17. Колесник Е.В., Овчаренко В.И. Структура и фазовый состав электроосажденных сплавов Fe-Sn // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2014. – № 4. – С. 29-33.
18. Sarac U., Baykul M.C. Effect of Applied Current Density on Morphological and Structural Properties of Electrodeposited Fe-Cu Films // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2012. – № 11. – P. 1004-1009.
19. Колесник Е.В. Влияние меди на преимущественную ориентировку кристаллов в электроосажденном железе // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2014. – № 3. – С. 45-49.
20. Kolesnyk Ie.V. The laws governing structure formation in Fe-Zn alloys electrodeposited from sulfate electrolytes // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – № 3. – P. 235-239.
21. Kolesnyk Ie., Glotka O. X-ray spectroscopy microanalysis of structural components of electrodeposited Fe-Zn alloys // *Теория и практика металлургии*. – 2015. – № 1, 2. – С. 171-174.
22. Колесник Е.В. Автоматизированное определение размера кристаллов в электроосажденных металлических материалах // *Литье и металлургия*. – 2014. – № 4. – С. 119-123.

Стаття надійшла до редакції 03.05.2017