

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО–НИКЕЛЬ

Кукареко В.А., Цыбульская Л.С.* , Кононов А.Г., Шендюков В.С.*

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

** НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь,*

tsybul@bsu.by

В настоящее время в промышленности все более широкое применение находят гальванические покрытия сплавами. Одним из перспективных путей улучшения физико-механических свойств покрытий на основе железа является их легирование различными элементами. В частности, сплавы Fe–Ni, получаемые методом электрохимического осаждения, используются в качестве защитно-декоративных, магнитных и износостойких покрытий. Высокие магнитные свойства электрохимически осажденных сплавов Fe–Ni имеют важное практическое приложение при производстве магнитных приводов и двигателей [1]. В последнее время железоникелевые сплавы используются в качестве сенсорных материалов в микроэлектронике. Благодаря повышенной механической прочности, а также коррозионной и теплостойкости Fe–Ni покрытия применяются для восстановления изношенных деталей машин и механизмов [2]. Высокая скорость осаждения железоникелевых сплавов из водных растворов, возможность варьирования их физико-механических свойств путем изменения состава электролита и режимов электролиза позволяют формировать покрытия необходимого состава с заданными свойствами. Вместе с тем влияние содержания никеля на структурное состояние и физико-механические свойства покрытий Fe–Ni остается малоизученным. Исследованию этих вопросов посвящена данная работа.

Покрытие Fe–Ni наносили на торцевые поверхности цилиндрических медных образцов ($\varnothing 10$ мм, $h = 8$ мм) толщиной 20-40 мкм из раствора следующего состава, моль/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,5$, сахарин – 0,01, аскорбиновая кислота – 0,012, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,03 \div 0,3$, pH 2,3, при плотности катодного тока 2 А/дм², в термостатируемой ячейке (30 ± 1 °С), при интенсивном перемешивании раствора магнитной мешалкой и вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹. Посредством изменения соотношения солей железа и никеля в растворе (Ni:Fe 10:1; 4:1 и 1:1) были получены покрытия с содержанием никеля в сплаве от 54 до 87 ат. %. Химический состав покрытий Fe–Ni определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью лазерного атомно-эмиссионного спектрометра LEA-S500. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. Съёмки профилей интенсивности рассеянного рентгеновского излучения проводили в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ излучении ($U = 30$ кВ и $I = 15$ мА). Рентгеновская съёмка осуществлялась с фокусировкой по Бреггу-Брентано в режиме сканирования (по точкам) с шагом $0,1^\circ$ и временем набора импульсов на точку 10 с. Измерения микротвердости проводили на приборе DuraScan-20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Относительная погрешность измерения HV 0,05 не превышала 10 %. Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения исследуемого образца по контртелу ($90 \times 30 \times 3$ мм) и оснащённом устройством для регистрации коэффициента трения в процессе испытаний. В качестве контртела использовали пластину, изготовленную из закаленной углеродистой стали 65Г, с твердостью 800 HV 10. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела в процессе трибоиспытаний составляла 0,1 м/с. Номинальное контактное давление испытаний составляло 1 МПа. Измерение величины износа образцов осуществляли посредством взвешивания на аналитических весах АДВ-200М. Погрешность измерения массы образца составляла 0,05 мг.

Электрохимическое осаждение покрытия Fe–Ni происходит по аномальному типу: ионы менее благородного Fe(II) восстанавливаются преимущественно по сравнению с ионами более благородного Ni(II), что приводит к существенно большему содержанию железа в покрытии по сравнению с его концентрацией в электролите. Так, из предложенного электролита при соотношении Ni(II):Fe(II) = 10:1 были получены покрытия с содержанием железа в сплаве 54 ат. %, при Ni(II):Fe(II) = 4:1 – 83 ат. %, при Ni(II):Fe(II) = 1:1 – 87 ат. %, которые условно были обозначены Fe₅₄Ni₄₆, Fe₈₃Ni₁₇ и Fe₈₇Ni₁₃. Следует отметить, что независимо от соотношения Ni(II):Fe(II) в электролите скорость осаждения покрытий Fe–Ni остается постоянной и составляет 25±1 мкм/ч при выходе сплава по току 98±1 %.

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы покрытий Fe₅₄Ni₄₆ и Fe₈₇Ni₁₃. Следует отметить, что покрытие Fe₅₄Ni₄₆ имеет структуру твердого раствора Ni в Fe с ГЦК кристаллической решеткой (γ-фаза), параметр ее составляет $a=0,3591$ нм. Данная величина параметра решетки ГЦК твердого раствора имеет промежуточное значение между величинами параметров решетки чистых Ni и γ-Fe ($a_{Ni} = 0,3524$ нм, $a_{\gamma-Fe} = 0,3649$ нм), что обусловлено различными радиусами атомов никеля и железа ($r_{Fe} = 0,126$ нм, $r_{Ni} = 0,124$ нм). Согласно правилу Вегарда, параметр решетки твердого раствора линейно изменяется с увеличением концентрации легирующего элемента. Для покрытия Fe₅₄Ni₄₆ закон Вегарда запишется в виде:

$$a(\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}) = a_{Ni} + 0,54(a_{\gamma-Fe} - a_{Ni}) = 0,3592$$

где a_{Ni} и $a_{\gamma-Fe}$ – соответственно, параметры решеток чистых Ni и γ-Fe (в нм), $a(\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46})$ – параметр решетки ГЦК твердого раствора покрытия, содержащего 54 ат.% железа. Полученный результат находится в хорошем соответствии с экспериментально полученным значением параметра решетки ГЦК твердого раствора Fe₅₄Ni₄₆.

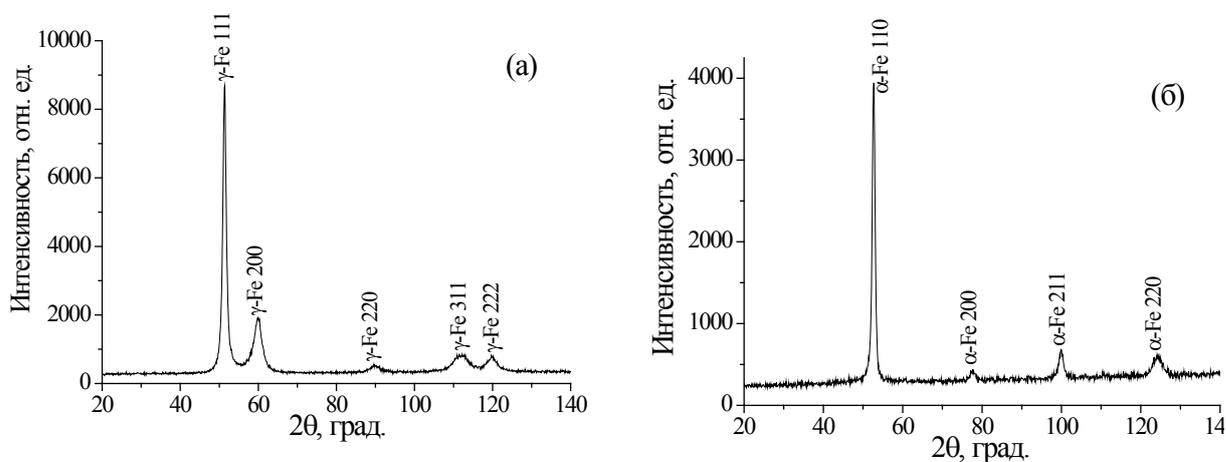


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы покрытий Fe₅₄Ni₄₆ (а) и Fe₈₃Ni₁₇ (б).

Из рис. 1 а видно, что дифракционные линии от ГЦК фазы покрытия Fe₅₄Ni₄₆ сильно уширены ($\beta_{111}=30,3 \cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{222}=101,8 \cdot 10^{-3}$ рад). При этом отношение $\beta_{222}/\beta_{111} \approx \text{tg } \theta_{222}/\theta_{111}$, что свидетельствует о высокой концентрации линейных дефектов кристаллической решетки в покрытии. Микротвердость покрытия Fe₅₄Ni₄₆ имеет относительно высокое значение, равное 450 НВ 0,05, вследствие твердорастворного упрочнения, а также упрочнения, обусловленного высокой концентрацией линейных дефектов в покрытии. Из рис. 1 б видно, что фазовый состав покрытия Fe₈₃Ni₁₇ существенно отличается от фазового состава покрытия Fe₅₄Ni₄₆. В частности, Fe–Ni с высоким содержанием железа имеет структуру твердого раствора Ni в ОЦК решетке Fe (α-фаза). Параметр решетки α-фазы составляет для Fe₈₃Ni₁₇ и Fe₈₇Ni₁₃ соответственно $a = 0,2864$ нм и $a = 0,2868$ нм. Более низкое значение параметра решетки α-фазы Fe₈₃Ni₁₇ по сравнению с Fe₈₇Ni₁₃ обусловлено более высо-

ким содержанием в нем атомов Ni, имеющих меньший по сравнению с атомами Fe, радиус. Уширение дифракционных линий α -фазы покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ существенно ниже ($\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ – $\beta_{110}=12,1 \cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{220}=43,8 \cdot 10^{-3}$ рад; $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ – $\beta_{110}=11,2 \cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{220}=36,8 \cdot 10^{-3}$ рад), чем для γ -фазы покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$. При этом в случае покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ отношение $\beta_{220}/\beta_{110} \approx \text{tg } \theta_{220}/\theta_{110}$, что свидетельствует о высокой концентрации в них линейных дефектов кристаллической решетки. Вместе с тем микротвердость покрытий Fe–Ni с повышенным содержанием железа составляет 550 HV 0,05, что существенно превышает величину твердости покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$.

На рис. 2 приведены зависимости массового износа покрытий Ni–Fe от пути трения, из которых можно видеть, что интенсивность изнашивания покрытий на стадии приработки (путь трения 300 м) и стадии установившегося изнашивания уменьшается по мере роста содержания железа в покрытиях. В частности, для покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$, имеющего структуру γ -твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой, интенсивность изнашивания на линейной стадии составляет 4,2 мкг/м. Интенсивность изнашивания покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$, имеющих ОЦК кристаллическую решетку, приблизительно одинаковая и составляет 3,6 – 3,7 мкг/м. Повышенная износостойкость покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ по сравнению с покрытием $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$ связана с более высокой твердостью покрытий с малым содержанием никеля. Коэффициент трения покрытий Fe–Ni практически не зависит от содержания в них никеля и составляет 0,8–0,9.

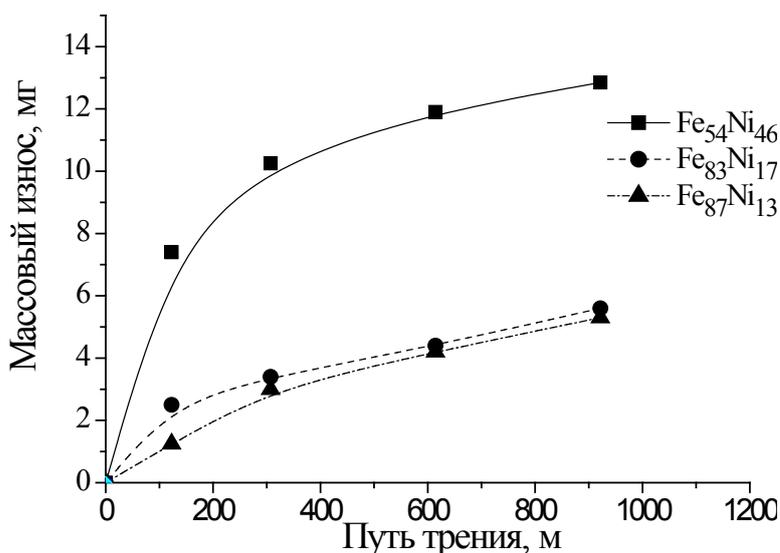


Рис. 2. Массовый износ покрытий Fe–Ni в условиях трения без смазочного материала

Проведенное исследование структурно-фазового состояния и физико-механических свойств Fe–Ni показало, что покрытие с более высоким содержанием никеля ($\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$) имеет структуру твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой и характеризуется микротвердостью 450 HV 0,05. При небольшом содержании никеля (13–17 ат.%) покрытия имеют структуру ОЦК твердого раствора и повышенное значение микротвердости, равное 550 HV 0,05. Коэффициент трения покрытий Fe–Ni не зависит от содержания в них никеля и составляет 0,8–0,9. Установлено, что покрытия Fe–Ni с ОЦК

кристаллической решеткой, обладающие повышенными значениями микротвердости, характеризуются более высокой износостойкостью на стадиях приработки и установившегося изнашивания по сравнению с покрытием $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$.

Список литературы

1. J.L. McCrea, G. Palumbo, G.D. Hibbard, U. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe–Ni alloys // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003). Is. 3. 252–258.
2. Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi. Properties of nanocrystalline iron–nickel alloys fabricated by galvanostatic electrodeposition // *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 402–407.