

Є.В. Колесник, О.Б. Гірін

Утворення сферолітів в електроосаджених сплавах Fe-Ni та Fe-Cr-Ni

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна, e-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net

Із застосуванням методів растрової електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії проаналізовано особливості утворення сферолітів при електроосадженні сплавів Fe-Ni та Fe-Cr-Ni з сульфатного електроліту на підкладку з низьковуглецевої сталі. Показано взаємозв'язок процесів формування сферолітної структури та кристалографічної текстури нікельвмісних електроосаджених сплавів.

Ключові слова: сфероліти, електроосаджені сплави, покриття, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, кристалографічна текстура.

Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

I. Актуальність теми і стан питання

Процес електроосадження металів відбувається у термодинамічно нерівноважних умовах [1-3], що приводить до формування дуже своєрідної структури осадів, яка часто відрізняється від структури металевих матеріалів, одержуваних іншими способами. Крім того, відомо, що істотний вплив на структуроутворення електроосаджених металів і сплавів мають склад електроліту і параметри процесу осадження – щільність струму і температура [2, 4], у зв'язку з чим одержувані структури відрізняються значним розмаїттям. У роботах [2, 3] наведено варіанти сучасної класифікації основних типів структури електроосаджених металевих матеріалів. Причому, та або інша структура в чистому вигляді при електрокристалізації зустрічається рідко. Зазвичай можна спостерігати утворення складної структури, в якій одночасно представлені декілька її типів, але один з них превалує [3].

Однією зі своєрідних форм росту кристалів в електроосаджених металевих матеріалах є сфероліти – агрегати кристалів радіально-променевої будови, які складаються з ядра і периферійної частини [2, 5]. Сферолітна структура відноситься до квазікристалічної структури [3]. У такій структурі окремі кристали – елементи сферолітів – є поверхні електроосадженого нікелевого покриття.

Широкі дослідження, проведені для електроосаджених металів з ГЦР-решіткою – цинку і кадмію – не виявили сферолітів у покриттях при жодних досліджених умовах електролізу [5].

дрібнодисперсними, в той час як розміри самих агрегатів можуть сягати десятків мкм. Формування сферолітів спостерігали на початкових стадіях електроосадження металів з ГЦК-решіткою – міді [6-8], нікелю [5, 8], кобальту [5, 8] – на індиферентні підкладки. У цьому випадку утворення сферолітів можна пояснити тим [2], що на поверхні пасивних підкладок знаходиться обмежена кількість активних центрів кристалізації, тому в початковий період електроосадження локальна щільність струму є дуже високою і швидкість зародження кристалів перевищує швидкість росту. В результаті на окремих ділянках підкладки виникають конгломерати дрібних розорієнтованих кристалів – ядра сферолітів. При подальшому розростанні ядер локальна щільність струму зменшується і утворюється радіально-променева периферія сфероліта. Надалі зрощення сферолітів приводить до формування суцільного покриття [2]. У роботі [8] запропоновано схему утворення сферолітів, виходячи з дисклинаційних уявлень. Слід зазначити, що в роботах [5-7] спостерігали наявність сферолітів у тонких (до 100 нм) шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до індиферентної підкладки. Однак, автори роботи [9] спостерігали крупні сфероліти на

Щодо металів з ОЦК-решіткою, у роботі [10] виявлене утворення сферолітів на початкових стадіях електроосадження заліза з сульфатного електроліту на індиферентні підкладки з полірованого титану й нержавіючої сталі в діапазоні перенапружень катоду від -850 мВ до -950 мВ. У роботі [11] автором

виявлене утворення сферолітів у залізо-нікелевих сплавах з ОЦК-решіткою, електроосаджених з сульфатних електролітів на підкладку з низьковуглецевої сталі. Дослідження структури було виконано методом растрової електронної мікроскопії на зразках покриттів завтовшки 50 мкм. Формування сферолітів спостерігали в електролітах з концентрацією нікелю 5-10 г/л при концентрації заліза 80 г/л.

Таким чином, на даний момент утворення сферолітів в електроосаджених металах з ГЦК-решіткою вивчено досить повно, проте питання їхнього формування в ОЦК-металах потребують додаткових досліджень. Крім того, у більшості літературних джерел обговорюється сферолітна форма росту кристалів при електроосадженні чистих металів, а особливості утворення сферолітів у електроосаджених сплавах залишаються практично не розкритими.

У зв'язку з цим для розширення існуючих уявлень щодо структуроутворення металевих матеріалів при електrokристалізації метою даної роботи стало виявлення характерних особливостей утворення сферолітів в електроосаджених нікельвмісних сплавах на основі заліза.

II. Матеріал та методика дослідження

Покриття сплавами Fe-Ni і Fe-Cr-Ni завтовшки 5-50 мкм осаджували з сульфатних електролітів при катодній щільності струму 10 A/dm^2 і температурі 55°C на підкладку з промислової листової низьковуглецевої сталі марки 08кп завтовшки 0,5 мм. Підкладку додатковій механічній обробці не піддавали, а тільки попередньо знежирювали і декапірували у розчині сірчаної кислоти. Склад електроліту для осадження сплаву Fe-Ni: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $p = 2-3$. Склад електроліту для осадження сплаву Fe-Cr-Ni: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 96 г/л, $p = 2-3$. При осадженні використовували

розчинний залізний анод.

Зразки електроосаджених покриттів досліджували без відділення від сталеві підкладки. Морфологію поверхні та елементний склад зразків вивчали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И, оснащеному системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий склад і наявність переважних орієнтувань кристалів у покриттях визначали рентгенівським методом на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні міді.

III. Обговорення результатів дослідження

Растрова електронна мікроскопія поверхні електроосаджених покриттів показала, що у всіх досліджених зразках присутні сфероліти – агрегати кристалів радіально-променевої будови (рис. 1, 2). Рентгеноспектральний мікроаналіз показав наступний вміст легуючих елементів в отриманих зразках покриттів: у сплаві Fe-Ni – 1,27% Ni; у сплаві Fe-Cr-Ni – 1,27% Cr і 1,74% Ni. Фазовий склад усіх досліджених зразків представлений твердими розчинами на основі кристалічної решітки α -заліза (рис. 3). Інтерметалевих сполук у складі покриттів не виявлено.

Виявляємість сферолітів у структурі поверхні дослідженого сплаву Fe-Ni завтовшки 5-15 мкм є дещо ускладненою у зв'язку з наявністю великої кількості дрібних голчастих кристалів, що належать до сферолітних агрегатів (рис. 1, а). При товщині 50 мкм структура сплаву складається переважно зі сферолітів розмірами 1,0-1,5 мкм (рис. 1, б). В електроосадженому сплаві Fe-Cr-Ni можна спостерігати більш рельєфні сферолітні агрегати, добре помітні при всіх досліджених товщинах покриття. На рис. 2 простежується збільшення середніх розмірів сферолітів від 0,3 - 0,5 до 0,5 - 1,5 мкм з ростом товщини покриття від 5 до 50 мкм. При цьому при товщині 50 мкм спостерігається істотна розмірна неоднорідність сферолітів, що,

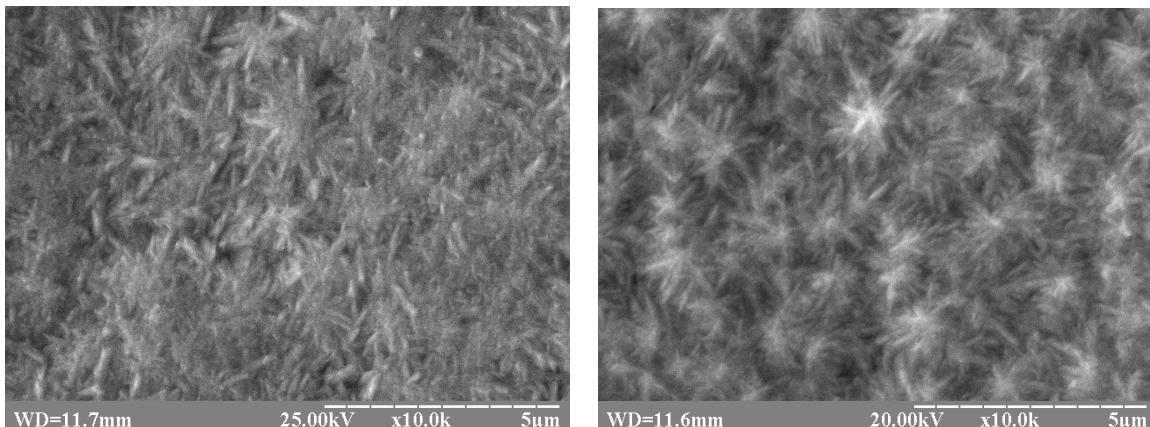


Рис. 1. Морфологія поверхні електроосадженого сплаву Fe-Ni (x10000), товщина: а – 15 мкм, б – 50 мкм.

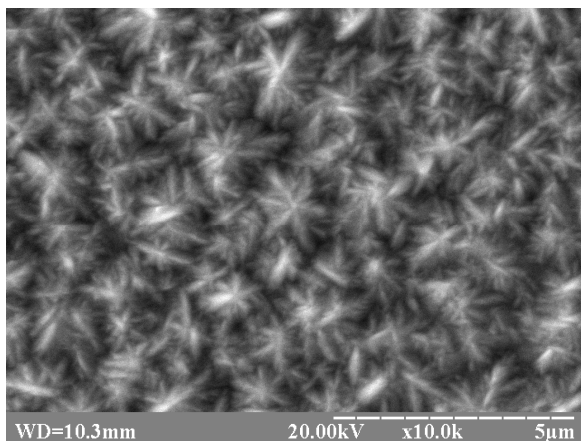
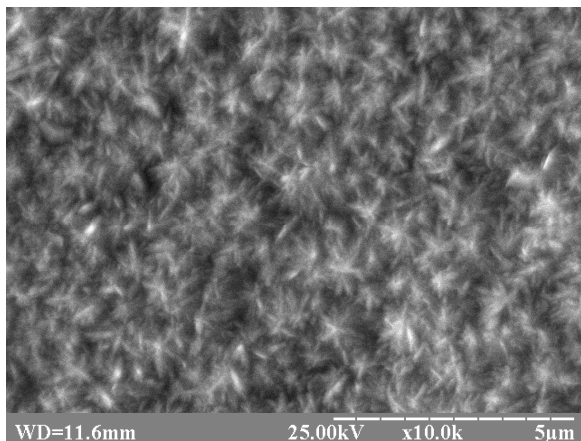
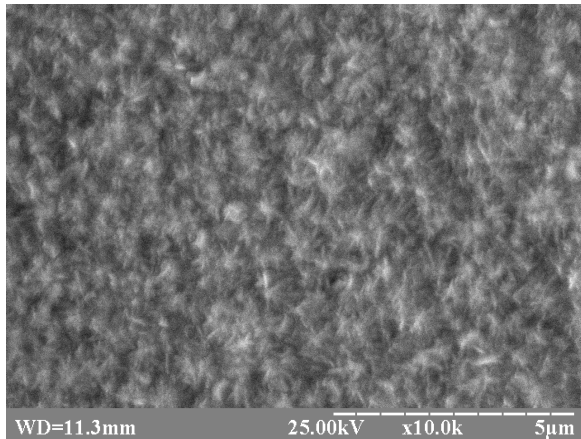


Рис. 2. Морфологія поверхні електроосадженого сплаву Fe-Cr-Ni (x10000), товщина: а – 5 мкм, б – 15 мкм, в – 50 мкм.

напевно, свідчить про їхній вибірковий ріст в процесі формування сплаву, що електроосаджується.

Розміри виявлених сферолітів досить добре узгоджуються з даними роботи [5], де було виявлено сфероліти в тонких шарах покриттів електроосадженим нікелем (0,7 мкм), кобальтом (0,5 мкм) та міддю (12 - 14 мкм). При цьому утворення дрібніших сферолітів при електрокристалізації нікелю та кобальту у порівнянні з міддю автори [5] пояснюють більш високим перенапруженням катоду, з яким осаджуються метали групи заліза. А при високих перенапруженнях в процесі

зародкоутворення бере участь більша кількість активних центрів кристалізації на одиниці площі катода, що зменшує можливу площу росту для кожного окремого сфероліта і обмежує його розміри [5]. Очевидно, цей факт пояснює порівняно невеликі розміри сферолітів і в даному випадку – стосовно до розглянутих сплавів на основі заліза.

Таким чином, відмінною рисою досліджених нікельвмісних сплавів на основі заліза є наявність сферолітів не тільки в шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до підкладки, але й на поверхні досить товстих (50 мкм) покриттів. Крім того, зі збільшенням товщини покриттів спостерігається збільшення розмірів сферолітів, що відбувається внаслідок їхнього вибіркового росту.

Раніше при дослідженні сплавів Fe-Cr, що осаджувались в аналогічних умовах з сульфатних електролітів близького складу, сфероліти виявлено не було [12]. Тому, саме наявність нікелю можна вважати причиною формування сферолітів у розглянутому електроосадженому сплаві Fe-Cr-Ni.

Слід зазначити, що в даному дослідженні електроосадження покриттів здійснювали не на індиферентну підкладку, а на низьковуглецеву сталь, тобто на матеріал, атомно-кристалічна структура якого переважно представлена решіткою α -заліза, як і в самих сплавах, що осаджуються – Fe-Ni і Fe-Cr-Ni. Таким чином, установлена можливість утворення сферолітів при електроосадженні не тільки на індиферентні підкладки.

Слід також зазначити той факт, що електроосадження даних сплавів проводили при досить високій щільності струму (10 А/дм²). У той час як згідно з даними попередніх досліджень для чистих металів сфероліти при такій щільності струму спостерігалися лише в міді [7], а в нікелі і кобальті вже при щільностях струму 0,1 та 0,5 А/дм² відповідно сферолітна структура змінювалася на звичайну дрібнокристалічну [5]. Таким чином, ще однією відмінною рисою розглянутих нікельвмісних сплавів на основі заліза є можливість утворення сферолітів при досить високих щільностях струму. Проте, додаткова серія досліджень показала, що подальше підвищення щільності струму до 20-40 А/дм² приводить до зникнення сферолітів у структурі сплаву Fe-Cr-Ni.

Порівняльний аналіз інтенсивностей дифракційних максимумів на рентгеновських дифрактограмах зразків (рис. 3) вказує на наявність переважного орієнтування кристалів – аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$ – як для сплаву Fe-Ni, так і для Fe-Cr-Ni. Однак, у сплаві Fe-Ni дане орієнтування є більш вираженим (рис. 3, а). Наявність хрому, ймовірно, дещо перешкоджає формуванню орієнтування кристалів $\langle 111 \rangle$. Така текстура є характерною для сплавів Fe-Ni, осаджених з сульфатного електроліту за даних умов електролізу [11], у той час як у сплавах Fe-Cr це орієнтування раніше спостерігалось лише при малих концентраціях хрому в електроліті (1 г/л у перерахуванні на іони металу), а при більш високих (5 - 10 г/л) – було практично відсутнім.

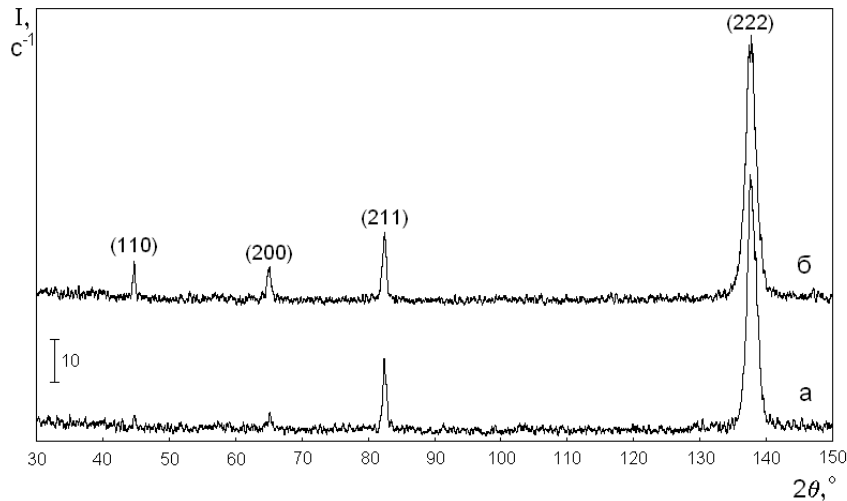


Рис. 3. Дифрактограми електроосаджених сплавів, товщина 50 мкм: а – Fe-Ni, б – Fe-Cr-Ni.

Рис. 3 характеризує наявність текстури в покриттях завтовшки 50 мкм. На дифрактограмах більш тонких покриттів спостерігалось зменшення інтенсивності максимуму (111), що свідчить про зниження ступеня текстурованості покриттів зі зменшенням товщини.

Таким чином, встановлено, що формування сферолітів в досліджених сплавах супроводжується утворенням аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$. Раніше, аналогічний факт був виявлений нами також для сплавів Fe-Ni, електроосаджених з електролітів з меншими концентраціями нікелю [11]. Рост сферолітів і збільшення об'ємної частки орієнтування $\langle 111 \rangle$, що спостерігаються зі збільшенням товщини покриття, підтверджують взаємозв'язок цих двох явищ.

Надалі для розширення існуючих уявлень про структуроутворення металевих матеріалів при електрокристалізації певний інтерес може становити дослідження структури покриттів сплавами Fe-Ni та Fe-Cr-Ni, отриманих на підкладках з різних матеріалів, з метою виявлення впливу структури підкладки на процеси формування сферолітів на початкових стадіях електроосадження.

виявлено наступні характерні особливості утворення сферолітів у електроосаджених нікельвмісних сплавах на основі заліза:

- наявність сферолітів спостерігається не лише в шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до підкладки, але й на поверхні досить товстих покриттів (50 мкм);

- зі збільшенням товщини покриттів відбувається збільшення розмірів сферолітів внаслідок їхнього вибіркового росту;

- утворення сферолітів відбувається при досить високих щільностях струму (10 А/дм²);

- утворення сферолітів може відбуватися не тільки на індиферентних, але й на підкладках зі структурою близькою до структури матеріалів, що осаджуються;

- формування сферолітів у досліджених сплавах супроводжується утворенням аксіальної кристалографічної текстури $\langle 111 \rangle$.

Колесник Є.В. - к.т.н., доцент кафедри матеріалознавства;
Гірін О.Б. - завідувач кафедри матеріалознавства, д.т.н., професор.

Висновки

В результаті проведених структурних досліджень

- [1] V.V. Povetkin, I.M. Kovenskij, *Struktura jelektroliticheskikh pokrytij* (Metallurgija, Moskva, 1989).
- [2] I.M. Kovenskij, V.V. Povetkin, *Metallovedenie pokrytij* (Intermet inzhiniring, Moskva, 1999).
- [3] A.A. Vikarchuk, *Jelektrohimiya* 28(7), 974 (1992).
- [4] J.W. Dini, *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates* (Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1993).
- [5] E.A. Mamontov, L.A. Kurbatova, A.P. Volenko, *Jelektrohimiya* 21(9), 1211 (1985).
- [6] E.A. Mamontov, L.A. Kurbatova, A.P. Volenko, *Jelektrohimiya* 39(11), 1546 (1983).
- [7] E.A. Mamontov, L.A. Kurbatova, A.P. Volenko, *Jelektrohimiya* 22(5), 629 (1986).

- [8] A.P. Volenko, Fizicheskie osnovy formirovanija kristallov s disklinacionnymi defektami i pentagonal'noj simmetrijej v processe jelektrokristallizacii medi: Avtoref... dokt. fiz.-mat. nauk: 01.04.07 (Samarsk. gos. tehn. un-t, Samara, 2004).
- [9] Ju.I. Gorobec, S.V. Gorobec, Ju.A. Legen'kij i dr., Visnik Donec'kogo nacional'nogo universitetu, Ser. A: Prirodnichi nauki 12(2), 234 (2008).
- [10] E.A. Krestnikovskaja, I.V. Neverov, II Mezhdunarodn. nauchn-tehn. konf. "Sovremennye metody v teoreticheskoj i jeksperimental'noj jelektrohimii" (Ples, Ivanovsk. obl., Rossija, 2010), s. 167.
- [11] E.V. Kolesnik, Naukovij visnik Nacional'nogo girmichogo universitetu 137(5), 62 (2013).
- [12] E.V. Kolesnik, M.T. Velichko, Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv 63(4), 64 (2013).

Ie.V. Kolesnyk, O.B. Girin

Formation of Spherulites in Electrodeposited Alloys Fe-Ni and Fe-Cr-Ni

*SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology",
pr. Gagarina, 8, Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine, e-mail: ievgen.kolesnyk@ukr.net*

With the use of the methods of scanning electron microscopy and X-ray diffractometry the distinctive features of spherulites creation during electrodeposition of Fe-Ni and Fe-Cr-Ni alloys from sulfate electrolyte on low-carbon steel substrate is analyzed. The presence of spherulites is detected not only in near-substrate layers of the deposits but also on the surface of quite thick (50 μm) coatings. The increase of the coatings thickness causes the increase of spherulites size due to their selective growth. The formation of spherulites occurs at quite high current density (10 A/dm^2). It is shown that spherulites formation may happen on non-indifferent substrates. The interdependence of the processes of formation of spherulite structure and crystallographic texture of the nickel containing electrodeposited alloys is discovered. The formation of spherulites is accompanied by appearance of $\langle 111 \rangle$ axial texture of the coatings.

Keywords: spherulites, electrodeposited alloys, coatings, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, crystallographic texture.