

Р.П. Ганич¹, В.О. Заблудовський¹, В.В. Артемчук², Ю.В. Зеленько¹, Р.В. Маркуль¹

Фазовий склад гальванічних залізно-нікелевих сплавів, отриманих за допомогою імпульсного струму

¹Дніпровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна, Дніпро, Україна,
²Запорізький національний університет, Запоріжжя, Україна, art_vv@ukr.net

У роботі наведені результати дослідження фазового складу сплавів залізо-нікель, отриманих при нестационарному електролізі. Встановлено, що використання уніполярного імпульсного струму призводить до значного збільшення кристалізаційної перенапруги на фронті кристалізації в момент дії імпульсу, що впливає на компонентний склад покриттів. Фазовий склад сплавів, що утворюється на катоді, відрізняється від представленого на рівноважній діаграмі стану залізо-нікель.

Ключові слова: імпульсний струм, катодна перенапруга, фаза, сплав, діаграма стану, період решітки, мікроекривлення, вакансія.

Подано до редакції 11.02.2021; прийнято до друку 5.03.2021.

Вступ

Широке використання в машинобудуванні гальванічних покриттів веде до необхідності удосконалення наявних і розробки нових методів їх отримання, з метою реалізації в них необхідних фізико-хімічних властивостей. Одним з найбільш простих в реалізації і перспективним методом отримання металевих покриттів є застосування в процесі електроосадження імпульсного струму. Ставлячи параметри імпульсного струму, в процесі електрокристалізації покриттів на катоді, вдається змінювати їх структуру і фазовий склад в широкому діапазоні [1], які в свою чергу і визначають їх фізико-хімічні властивості. Метою даної роботи є дослідження впливу імпульсного уніполярного струму на тонку структуру і фазовий склад залізо-нікелевих електролітичних сплавів.

Матеріали і методика

Для отримання залізно-нікелевих сплавів використовували водний розчин електроліту, г/л:

NiSO₄·7H₂O - 180, FeSO₄·7H₂O - 60, H₃BO₃ - 8, NaCl - 8 (рН = 2 - 2,5). Покриття отримували на мідній, попередньо знежиреній, підкладці. Осадження проводилося імпульсним струмом, середня щільність якого залишалася незмінною - $j_{\text{ср}} = 1,5 \text{ А/дм}^2$. У всіх дослідах температура електролітів підтримувалася в межах 292 - 297 К. Частота проходження імпульсів струму (f) змінювалася від 30 до 1000 Гц, а шпаруватість імпульсів (Q - відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалася від 2 до 32. Для дослідження тонкої структури і фазового складу залізно-нікелевих плівок використовували дефрактметр ДРОН-2.0. Зйомка здійснювалася в монохроматизованому 3 Ка-випромінюванні. Період кристалічної решітки a визначали по видимому максимуму дифракційної лінії (220) для α -фази на основі заліза з ОЦК ґратами і по лінії (311) в γ -фазі на основі нікелю з ГЦК ґратами, з урахуванням їх ширини і поправки на геометрію зйомки. У якості еталону використовували відпалені зразки заліза і нікелю. Середню величину блоків мозаїки (D) і величину мікроекривлень ($\Delta a/a$) визначалися методом апроксимації [2]. Щільність дислокацій ρ оцінювалася по справжньому фізичному розширенню

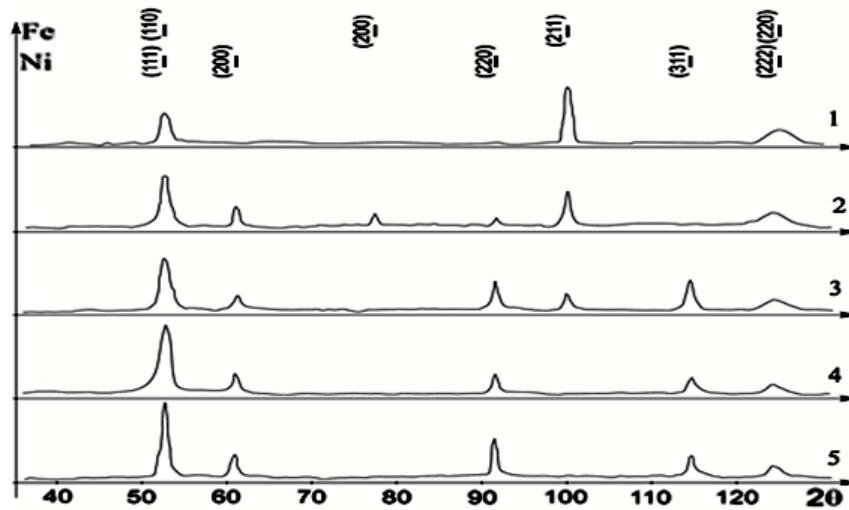


Рис. 1. Дифрактограми сплавів Fe-Ni: 1 – $f = 30$ Гц, $Q = 32$; 2 – $f = 200$ Гц, $Q = 8$; 3 – $f = 100$ Гц, $Q = 4$; 4 – $f = 200$ Гц, $Q = 4$; 5 – $f = 1000$ Гц $Q = 4$.

дифракційної лінії. Елементний склад сплавів проводився на рентгенівських спектрометрах VRA-20, VRA-30 і електронному мікроскопі «РЕММА 102-2».

Результати та їхнє обговорення

Однією з умов виникнення твердої фази є створення нерівноважних умов на межі поділу кристалічна фаза - рідина (газ). Мірою нерівноважності таких умов при електрокристалізації металів і сплавів з водних розчинів електролітів є катодна перенапруга - η , яка чисельно дорівнює різниці значень поточного і рівноважного потенціалів катода. Від величини і швидкості його зміни в часі залежать розміри і швидкість зародження нової фази, а відповідно структура утворюваних плівок [3]. За своїм впливом на структуру і фазовий склад металів і сплавів катодна перенапруга аналогічна швидкості переохолодження розплавів при металургійних процесах (105 - 106 K/c), що дає можливість при кімнатних температурах отримувати метастабільні стани в електролітичних покриттях. Використання імпульсного струму, на відміну від постійного, дозволяє ефективно впливати на процес електрокристалізації. Змінюючи параметри імпульсного струму, а отже, впливаючи на швидкість наростання і спадання потенціалу катода, що дозволяє управляти співвідношенням атомів заліза і нікелю в електролітичних сплавах [4].

Осадження сплавів при малих частотах (30 Гц) і великій шпаруватості (16 - 32) призводить до того, що перенапруга на катоді досягає свого максимального значення (0,4 - 0,5 В). Потенціал зсувається в електронновід'ємну область і на поверхні катода збільшується частка розряду більш електрохімічно негативного елемента заліза (Ест._{Fe} = - 0,44 В, Ест._{Ni} = - 0,25 В), в цей же час струм розряду іонів нікелю досягає граничного значення. Вміст заліза в сплавах становить 67,2 - 70,3 ат. %. Осадження на високих частотах > 500 Гц і

шпаруватостях рівних 2 - 4 призводить до того, що перенапруга на катоді зменшується до 0,12 - 0,16 В і, як наслідок, частка іонів нікелю, що розряджуються (більш електропозитивного компоненту) зростає, а заліза зменшується до 43,7 - 46,1 ат. %. Зміна концентрації елементів в сплаві призводить до зміни його фазового складу. Дослідження фазового складу покриттів проводили за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 1). Встановлено, що послідовність зміни фаз зі збільшенням вмісту нікелю в покритті відповідає діаграмі стану для системи залізо-нікель (рис 2) [5]. Необхідно відзначити, що області існування окремих фаз не збігаються з даними для рівноважних діаграм-станів залізо-нікель, а також систем, що пройшли через тривалий низькотемпературний відпал.

Дана особливість спостерігалася в роботі [6], в

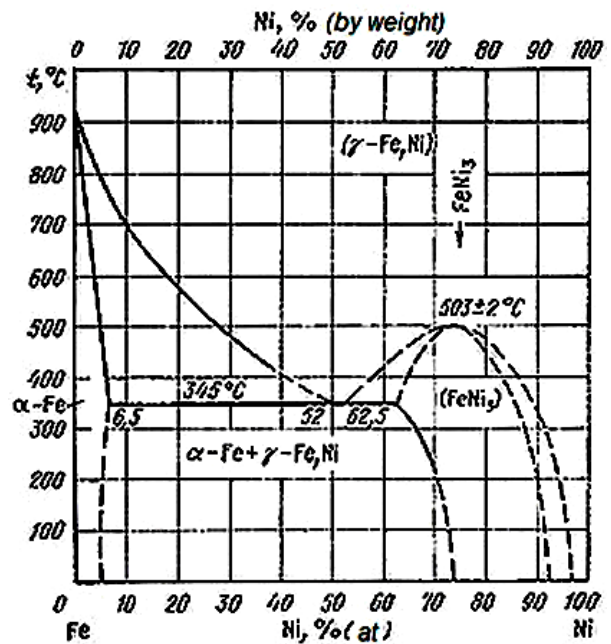


Рис. 2. Діаграма стану сплава системи Fe-Ni, що піддалася тривалому відпалу.

Таблиця 1

Фазовий склад Fe-Ni сплавів, отриманих імпульсним струмом

№	Режими осадження та фазовий склад					
	f , Гц	Q	η , В	Fe_xNi_y	ОЦК	ГЦК
1	1000	4	0,19	$Fe_{46,1}Ni_{53,9}$	–	+
2	1000	16	0,24	$Fe_{50,4}Ni_{49,6}$	–	+
3	500	2	0,18	$Fe_{45,4}Ni_{54,6}$	–	+
4	500	16	0,28	$Fe_{57,6}Ni_{42,4}$	+	+
5	200	4	0,25	$Fe_{51,8}Ni_{48,2}$	–	+
6	200	8	0,31	$Fe_{55,9}Ni_{44,1}$	+	+
7	100	4	0,28	$Fe_{53,9}Ni_{46,1}$	+	+
8	100	16	0,39	$Fe_{64,9}Ni_{35,1}$	+	+
9	30	32	0,55	$Fe_{70,3}Ni_{29,7}$	+	–

якій отримання Fe-Ni сплаву здійснювалося за допомогою постійного струму. Область існування однофазних сплавів (α -твердого розчину) з ОЦК гратами на основі заліза, збільшувалася до 20 ат. % нікелю.

При порівнянні даних наведених у таблиці 1 з даними рівноважної діаграми-стану сплавів, отриманих металургійним способом, спостерігається значне збільшення області існування α -фази з ОЦК гратами на основі заліза. У металургійних залізно-нікелевих сплавів, процес формування γ -фази на основі нікелю з ГЦК гратами починався, коли вміст нікелю в сплаві перевищувало 5-7 ат. %, в той час як при осадженні імпульсним струмом це відбувалося коли вміст нікелю досягало ≈ 30 ат. %. Також спостерігалось значне зменшення області існування двофазних розчинів - α і γ (від 29,7 ат.% до 48,2 ат.% нікелю) в порівнянні з металургійними сплавами.

При вмісті нікелю понад 48 ат.% сплави формувалися однофазними з ГЦК структурою на основі нікелю. Попередні результати рентгеноструктурних досліджень свідчать про те, що дифракційні лінії, отримані від металевих плівок, розширені, а спостережувані максимуми зміщені в бік великих кутів ковзання в порівнянні з еталонами. На розширення ліній могли впливати, як подрібнення блоків мозаїки, так і формування в покритті мікронапружень, внаслідок спотворення кристалічної решітки за рахунок великого числа точкових і лінійних дефектів. Так само варто врахувати можливість включення водню в структуру утвореної фази.

Для визначення спотворень кристалічної решітки, що викликали розширення дифракційних максимумів, від площин з великими індексами були проведені вимірювання її періодів. У початковому стані і відпаленого вище температури рекристалізації.

Початкове дослідження залежності параметра решітки від умов отримання металевих плівок з електролітів залізнення і нікелювання показало, що в плівках, отриманих на постійному струмі період решітки збільшується $a_{Fe} = 0,2873$ нм, $a_{Ni} = 0,3526$ нм у порівнянні з еталонними значеннями $a_{Fe} = 0,2866$ нм, $a_{Ni} = 0,3524$ нм. Це пояснюється спільним виділенням з іонами металів на поверхні катода водню, який проникаючи в структуру осаду,

призводить до утворення пересичених твердих розчинів. Порівнюючи ступінь спотворення кристалічних решіток залізних і нікелевих плівок, було встановлено, що у заліза вона спотворена більшою мірою ($\Delta a/a = 2,4 \cdot 10^{-3}$), ніж у нікелю ($\Delta a/a = 0,6 \cdot 10^{-3}$). Це пояснюється більшою спорідненістю заліза до водню, залізо поглинає водню приблизно в 7 разів більше, ніж нікель [7]. Другою причиною, що викликає збільшення періоду є те, що залізо має ОЦК решітку, у якій найбільшими порами, в які може потрапити атом водню, є тетраедричні [8]. Їх радіус становить 0,291 r, де r - радіус атомів у вузлах решітки ($d_{тетрFe} = 0,074$ нм), в той час як у нікелю, що володіє ГЦК гратами такими є октаедричні - 0,41 r ($d_{октNi} = 0,1016$ нм). З огляду на те, що радіус атома водню становить ($d_H = 0,092$ нм), це призводить до того, що впровадження водню в кристалічну решітку заліза в більшій мірі спотворює її, ніж кристалічну решітку нікелю. Ще однією особливістю структури електролітичних покриттів, отриманих імпульсним струмом, при високих катодних перенапругах є велика концентрація точкових і лінійних дефектів кристалічної решітки. Це відповідає надлишкової енергії частинок, що розраджуються до 10 кТ, що перевищує енергію атомів при передплавильних температурах [9]. Надлишкова енергія атомів швидко розсіюється, але таке значне відхилення від рівноваги не може не вплинути на характер побудови кристалічної решітки. Для оцінки ступеня спотворення структури сплавів були проведені їх відпали. Температури відпалу були обрані дві температури: 523 К, при якій починається процес розпаду пересиченого твердого розчину водню, і 693 К, при якій розпад завершується і починається процес рекристалізації в сплаві. Аналіз періоду решітки сплавів показав, що осідають іони металів при великих катодних перенапругах не встигають продифундувати до своїх рівноважних місць. А це призводить до того, що метал стає перенасичений вакансіями, як наслідок періоди грат стають менше еталонних значень (табл. 2). У сплавах виникає внутрішнє напруження стиснення (-). У міру зниження катодного пересичення домінуючим фактором, який сприяє спотворенню кристалічної решітки стає впровадження на місце вакансій і в міжвузлові атоми осаджуючихся металів водень. Це тим самим призводить до зміни знаку внутрішнього

Вплив параметрів імпульсного струму на параметр решітки в залізно-нікелевих плівках

№	Мікрвикривлення в електролітичних плівках					
	f , Гц	Q	Fe_xNi_y	$a_{иск.}$, нм	$a_{отож.}$, нм	$\Delta a/a_{отож.}$ 10^{-3}
1	1000	4	$Fe_{46,1}Ni_{53,9}$	0,3583	0,3581	+0,6
2	1000	16	$Fe_{50,4}Ni_{49,6}$	0,3575	0,3574	+0,4
3	500	2	$Fe_{45,4}Ni_{54,6}$	0,3577	0,3578	-0,3
4	500	16	$Fe_{57,6}Ni_{42,4}$	0,3584	0,3586	-0,4
5	200	4	$Fe_{51,8}Ni_{48,2}$	0,3586	0,3588	-0,4
6	200	8	$Fe_{55,9}Ni_{44,1}$	0,3584	0,3586	-0,6
7	100	4	$Fe_{53,9}Ni_{46,1}$	0,3557	0,3582	-0,7
8	100	16	$Fe_{64,9}Ni_{35,1}$	0,2876	0,2879	-1,0
9	30	32	$Fe_{70,3}Ni_{29,7}$	0,2868	0,2871	-1,1

напруження в покриттях - стиснення (-) і на розтягування (+).

У покриттях, осаджених на частоті 1000 Гц, спостерігалось менше спотворення кристалічної решітки в порівнянні з покриттями, отриманими при великих катодних перенапругах, і покриттями, отриманими на постійному струмі. Це пов'язано зі зниженням амплітуди поляризації катода з ростом частоти коливань, що призводить до утворення термодинамічно стійких зародків великих розмірів. Крім того, скорочення паузи зумовлює зменшення пульсацій електродного потенціалу. В паузу потенціал не встигає спадати нижче потенціалу виділення металу, тому його осадження за період імпульсного струму високої частоти протікає безперервно, як на постійному струмі. Високочастотні коливання потенціалу змінюють кут змочування бульбашками водню поверхні катода, тим самим прискорюють їх відрив від неї [4]. Це призводить до зниження концентрації впровадженого водню в метал. Вище перераховані фактори призводять до формування малодефектної, крупнокристалічної структури.

Експерименти показали, що ізотермічний відпал покриттів при 693 К привів осади у стан близький до рівноважного. Розмір блоків мозаїки збільшився від 40 - 70 до 420 - 510 нм, щільність дислокацій знизилася від 10^{11} см⁻² до 10^9 см⁻². У Fe-Ni сплавах, в початковому стані володіли об'ємцентрованою кубічними ґратами, в процесі відпалу спостерігалось виділення з α -фази на основі заліза і збільшення кількості γ -фази на основі нікелю, за рахунок протікання процесів збиральної кристалізації. Проведений рентгеноструктурний аналіз зразків після відпалу показав, що спостережена фазова будова сплавів відповідає діаграмі стану.

Однією з причин більш інтенсивного збільшення розмірів блоків мозаїки при 693 К можна пояснити тим, що водень, що знаходиться в кристалічній решітці в частково іонізованому стані [10] у вигляді хмар Котрелла, знижує дифузійну рухливість дислокацій і перешкоджає перестроювання

дислокацій з «горизонтальних» угруповань в «вертикальні». При підвищенні температури відбувається розпад хмар Котрелла, водень дифундує з покриття, рухливість дислокацій збільшується, і кордони блоків мозаїки стають більш рухливими.

Аналізуючи отримані результати зміни тонкої структури сплавів залізо-нікель від температури відпалу, можна припустити, що причиною зменшення періоду кристалічної решітки при великих пересиченнях на катоді є утворення дефектної структури. Не виключено, що впровадження водню в структуру осаду так само впливає, проте переважає фактор нерівноважної кристалізації, про що свідчить велика концентрація вакансій і дислокацій, і зменшення періодів решітки в початкових зразках порівняно з відпаленого.

Висновки

1. Дослідження показали, що використання імпульсного струму дозволяє, не змінюючи складу розчину електроліту, змінювати катодну перенапругу, а, отже, керувати структурою і фазовим складом покриттів, що формуються.

2. Імпульсний струм дозволяє розширити область існування α -твердого розчину до 29,7 ат. % нікелю і γ -твердого розчину до 48,2 ат. % нікелю.

Ганич Р.П. – к.ф.-м.н., старший викладач кафедри фізики;

Заблудовський В.О. – д.т.н., професор кафедри фізики;

Артемчук В.В. - професор кафедри електротехніки та енергоефективності;

Зеленько Ю.В. - професор, д.т.н., завідувач кафедри хімії та інженерної екології;

Маркуль Р.В. – к.т.н., доцент кафедри «Колія та колійне господарство».

[1] V.A. Zabudovsky, E.Ph. Stapenko, V.S. Gribok, R. Ph. Ganitsh., A.N. Gulivets, M.V. Gadgilov, Transaction of the Institute of Materials Finishing 78(3), 110 (2000).

- [2] Ya.S. Gorelik, L.N. Rastorguev, Yu.A. Skakov, X-ray and electron-optical analysis (Metallurgy, Moscow, 2002).
- [3] N. Kostin, O. Sheikina, V. Artemchuk, Przegląd elektrotechniczny 2, 57 (2005).
- [4] V.A. Zabludovsky, E.F. Shtapenko, V.V., Titarenko, Program pulse electrolysis of metals and composite materials (Lambert Academic Publishing, Saarbrucken, 2019).
- [5] R.P. Ganich, V.O. Zabludovvsky, V.V. Artemchuk, Physics and Chemistry of Solid State 20(1), 27 (2019). (DOI: 10.15330/pcss.20.1.27-32).
- [6] O.A. Bannykh, M.E. Drits, Equilibrium diagrams of double iron-based multicomponent systems (Metallurgy, Moscow, 1986).
- [7] N.S. Fedotova, Russian Journal of Physical Chemistry A 32(6), 1211 (1958).
- [8] I.M. Kovensky, V.A. Povetkin, Metallurgy of coatings (SP Internet Engineering, Moscow, 1999).
- [9] I.I. Novikov, K.M. Rozin, Crystallography and crystal lattice defects (Metallurgy, Moscow, 1990).
- [10] Yu.D. Hamburg, Electrochemical crystallization of metals and alloys (Janus, Moscow, 1997).
- [11] I.L. Nagornyykh, I.N. Burnyshev, Chemical Physics and Mesoscopy 17(4), 549 (2015).

R.P. Ganich¹, V.O. Zabludovsky¹, V.V. Artemchuk², Y. Zelenko¹, R. Markul¹

Phase Composition of Galvanic Iron-Nickel Alloys Obtained Using Pulsed Current

¹*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Dnipro, Ukraine,*

²*Zaporizhzhya National University, Zaporizhzhia, Ukraine, art_vv@ukr.net*

The paper presents the results of studying the phase composition of iron-nickel alloys obtained by unsteady electrolysis. It was found that the use of a unipolar pulse current leads to a significant increase in the crystallization overvoltage at the crystallization front at the moment of the pulse action, which affects the component composition of the coatings. The phase composition of the alloys formed at the cathode differs from that shown in the iron-nickel equilibrium diagram.

Keywords: pulse current, cathode overvoltage, phase, alloy, equilibrium diagram, lattice spacing, microdistortion, vacant site.