

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ni-Fe-C ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

¹А.М. Кузей, ¹В.А. Филимонов, ²С.В. Якубовская

¹Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь

Исследованы структурные превращения, протекающие в электрохимических композиционных материалах (в виде покрытий) системы никель-железо-углерод при их термической обработке при 775–975 К в течение 0,5–3 час. В ходе термообработки исходного сплава происходит образование твердого раствора железа в никеле с выделением ультрадисперсных частиц и пленок углерода. Рекристаллизация матрицы никелево-железного сплава протекает при коалесценции нескольких зерен без образования и перемещения большеугловых границ. Результатом этих процессов является повышение твердости и термической устойчивости покрытий.

Ключевые слова: неводные электролиты никелирования, электрохимические композиционные материалы, система никель-железо-углерод, термическая обработка, ультрадисперсные частицы, рекристаллизация, коалесценция

EVOLUTION OF THE Ni-Fe-C SYSTEM ELECTROCHEMICAL COMPOSITES' MICROSTRUCTURE UNDER THERMAL TREATMENT

¹A.M. Kuzei, ¹V.A. Filimonov, ²S.V. Yakubovskaya

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

Structural transformations proceeding in electrochemical composites (being in a form of coatings) of the nickel-iron-carbon system under the thermal treatment of the latter within 0.5 to 3.0 hours at 775–975 K are investigated. During the thermal treatment of the parent alloy formation of an iron solid solution in a nickel accompanied by precipitation of ultra-disperse particles and films of carbon occurs. Recrystallization of the nickel-iron alloy matrix

proceeds under coalescence of several grains without the formation and movement of large-angle boundaries. The result of these processes is an increase in the hardness and thermal resistance of coatings.

Keywords: non-aqueous nickel plating electrolytes, electrochemical composites, the nickel-iron-carbon system, thermal treatment, ultradisperse particles, recrystallization, coalescence

E-mail: anatoliy.kuzei-phti@mail.ru

Введение

Система никель-железо-углерод является основой жаростойких, жаропрочных сплавов, получаемых металлургическими методами. Физико-механические характеристики, структура сплавов формируются в результате структурно-фазовых превращений, происходящих при охлаждении расплава либо при технологических переделах. Характер межзатомных взаимодействий в системе никель-железо-углерод в жидком, твердом состояниях ограничивает возможность вариации структур сплавов при технологических переделах, особенно в области высоких (3–8 мас. %) концентраций углерода из-за низкой его растворимости в никелевой основе сплавов [1].

Электрохимические методы позволяют получать сплавы системы никель-железо-углерод в форме покрытий из водных растворов электролитов, однако концентрация углерода в этих сплавах невелика (0,8–1,2 мас. %) [2]. Источником углерода являются органические вещества, вводимые в электролит. Покрытия, осаждаемые из водных электролитов, содержат значительные количества водорода, гидроксидов, что затрудняет последующую термообработку покрытий для изменения их физико-механических характеристик [2]. Процессы получения электрохимических сплавов системы никель-железо-углерод с высоким содержанием углерода не разработаны, и структура сплавов не изучена несмотря на то, что свойства сплавов этой системы отличны от свойств сплавов, получаемых металлургическими методами, и могут быть улучшены термическими обработками.

Методика эксперимента

Покрытия никель-железо-углерод осаждали из электролита, представляющего собой раствор безводных хлоридов никеля (II) и железа (II) в глицерине. В данном случае источником углерода является растворитель — глицерин. Концентрация хлорида никеля в электролите составляла 12 мас. %, хлорида железа — 3,6 мас. %. Состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на образцах покрытий с выявленной микроструктурой. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном Си-K α излучении. Покрытия толщиной 10–15 мкм осаждали на железные подложки площадью 7 см². Термообработку покрытий проводили в расплаве хлоридов натрия-калия-лития при 775, 875, 975 К. после выдержки образцы извлекали и охлаждали в воде. Микроструктуру покрытий выявляли воздействием на их поверхность раствора кислот (HCl:HNO₃:H₂O = 3:1:4) в течение 5–10 секунд (увеличение длительности воздействия приводит к образованию на обнажившейся поверхности покрытия пленки углерода).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Структура покрытий, осаждаемых при низких плотностях тока (< 3 мА/см²), представляет собой зерна никелево-железного сплава, размеры которых составляют 1–3 мкм (рис. 1, 2).

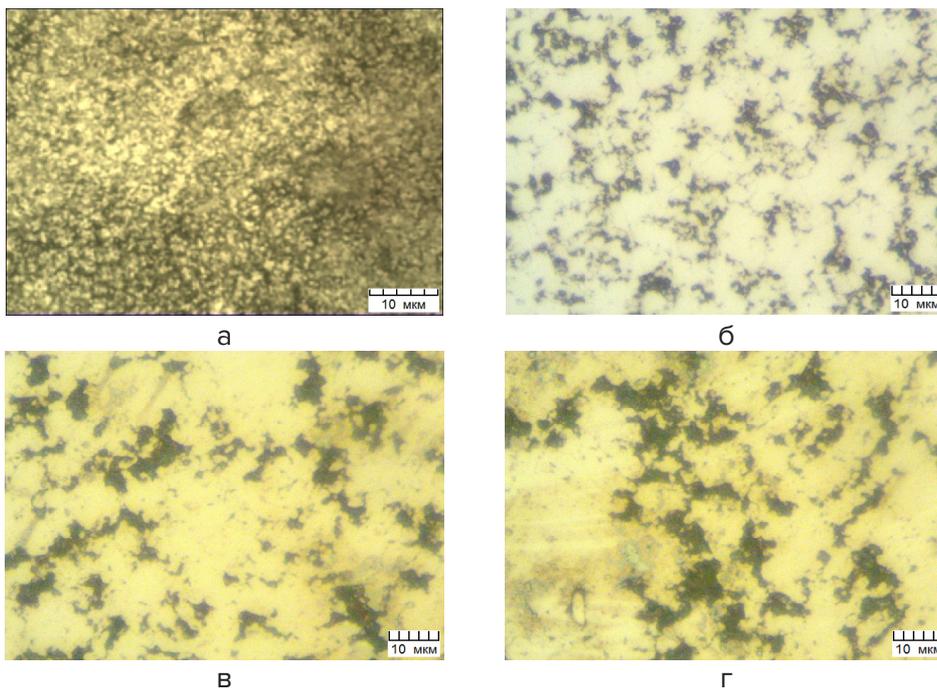


Рис. 1. Микроструктура электрохимических покрытий системы никель-железо-углерод.
 Температура электролита 420 К:
 а — плотность тока 3 мА/см²; б — 10 мА/см²; в — 15 мА/см²; г — 25 мА/см²

Увеличение плотности тока приводит к изменению микроструктуры и фазового состава покрытия. Структура покрытий, осаждаемых при плотностях тока 10–25 мА/см², представляет собой зерна никелевого сплава размером 3–20 мкм, разделенные прослойками, состоящими из меньших (0,3–1 мкм) по размеру зерен и частиц углерода (рис. 1 б, в, г). Большие по размеру зерна (10–30 мкм) представляют собой агломераты из меньших (0,5–1 мкм) зерен.

Концентрация железа в покрытии слабо зависит от плотности тока и при концентрации хлорида железа в электролите 3,0; 6,0 мас.% составляет 3,6; 5,7 мас.%, соответственно. Концентрация же углерода в покрытии зависит от плотности тока и в диапазоне плотностей тока 3; 15; 25 мА/см² достигает 2,1; 9,2; и 14,7 мас. %, соответственно. Рентгенофазовым анализом углерод в покрытиях не выявляется (рис. 2). По данным РФА, покрытие имеет кубическую (г.ц.к.) кристаллическую решетку.

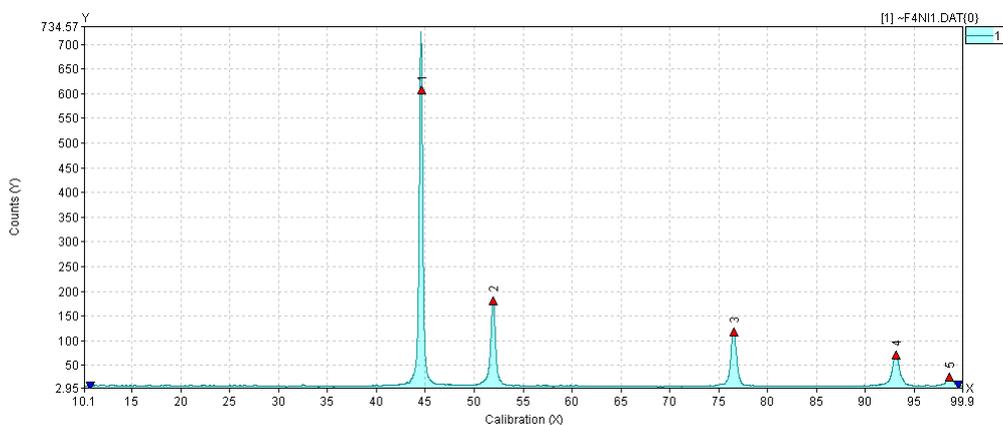


Рис. 2. Рентгенограмма электрохимического покрытия системы никель-железо-углерод. Температура электролита 420 К, плотность тока 3 мА/см²

Параметр решетки электрохимического сплава составляет 3,5160 Å, что несколько ниже, чем табличное значение параметра решетки никеля (3,5172 Å).

Изменение микроструктуры покрытий при увеличении плотности тока может быть связано с иным механизмом электрокристаллизации, чем тот, который обеспечивает формирование покрытий в области низких плотностей тока.

При осаждении покрытий в области низких плотностей тока снижение концентрации катионов никеля и железа в диффузионном пограничном слое у поверхности катода компенсируется их диффузией из объема электролита. При увеличении плотности тока концентрация катионов никеля и железа в диффузионном пограничном слое снижается и уже не компенсируется их диффузией из объема электролита. Сопротивление обедненного ионами никеля и железа слоя электролита на поверхности катода возрастает, увеличивается перенапряжение в прикатодном слое электролита и на катоде начинается электрохимическое разложение растворителя с восстановлением углерода. Подобный эффект имеет место и при осаждении электрохимических покрытий из водных электролитов: осаждение практически всех металлических покрытий протекает при одновременном разложении растворителя — воды [2].

Электрохимическое разложение глицерина происходит при больших разностях потенциала, чем в случае с водой, что и позволяет осаждать покрытия различного состава и с различной структурой, варьируя режимы осаждения.

Увеличение концентрации хлорида железа в электролите сопровождается повышением микротвердости покрытий. При концентрации хлорида железа в электролите 3 мас. % микротвердость покрытий, осажденных при плотности тока 3, 5, 15, 25 мА/см² достигает 3,7; 4,6; 5,3; 2,0 ГПа, соответственно. Наибольших значений микротвердость покрытий достигает при концентрации хлорида железа в электролите 6 мас. %. Осаждение покрытий при плотностях тока 3, 5, 15, 25 мА/см² приводит к увеличению микротвердости до 4,5; 5,6; 6,7; 2,4 ГПа, соответственно. Увеличение микротвердости покрытий, осаждаемых при плотностях тока 10–15 мА/см², может быть связано с их микроструктурой. Покрытия, осажденные в этом интервале плотностей тока, содержат углерод в форме ультрадисперсных частиц, расположенных, в основном, в зернах. В покрытиях, осажденных при более высоких (15–25 мА/см²) плотностях тока, содержание углерода в покрытиях возрастает, изменяется и форма присутствия углерода: углерод присутствует не только в форме ультрадисперсных частиц, но и в форме пленок на поверхности зерен. Изменение микроструктуры покрытий, повышение в них содержания углерода и приводит к снижению микротвердости. Снижение микротвердости покрытий при увеличении в них содержания углерода (в форме пленок) происходит, несмотря на повышение в них концентрации железа.

Отжиг электрохимических покрытий, осажденных из электролита с 3,0 мас. % хлорида железа в электролите при плотности тока 15 мА/см² (3,6 мас.% железа в покрытии) при 775 К сопровождается изменением параметра решетки твердого раствора на основе никеля и структуры покрытия. Параметр решетки после 1, 2, 3 часов отжига изменяется от 3,5163 Å в исходном состоянии до 3,5195; 3,5207; 3,5212 Å, соответственно. Изменения микроструктуры покрытия проявляются в увеличении размеров отдельных зерен (рис. 3). Микротвердость покрытия достигает 6,1 ГПа после 3 часов отжига. Подобные закономерности отмечаются и при отжиге электрохимических покрытий, осажденных из электролита с 6 мас. % хлорида железа в электролите (5,7 мас. % железа в покрытии — рис. 3). Параметр решетки твердого раствора на основе никеля от 3,5179 Å в исходном состоянии до 3,5206; 3,5210; 3,5227 Å, соответственно, после

1, 2, 3 часов отжига. Микротвердость покрытий после 3 часов отжига достигает 7,2 ГПа.

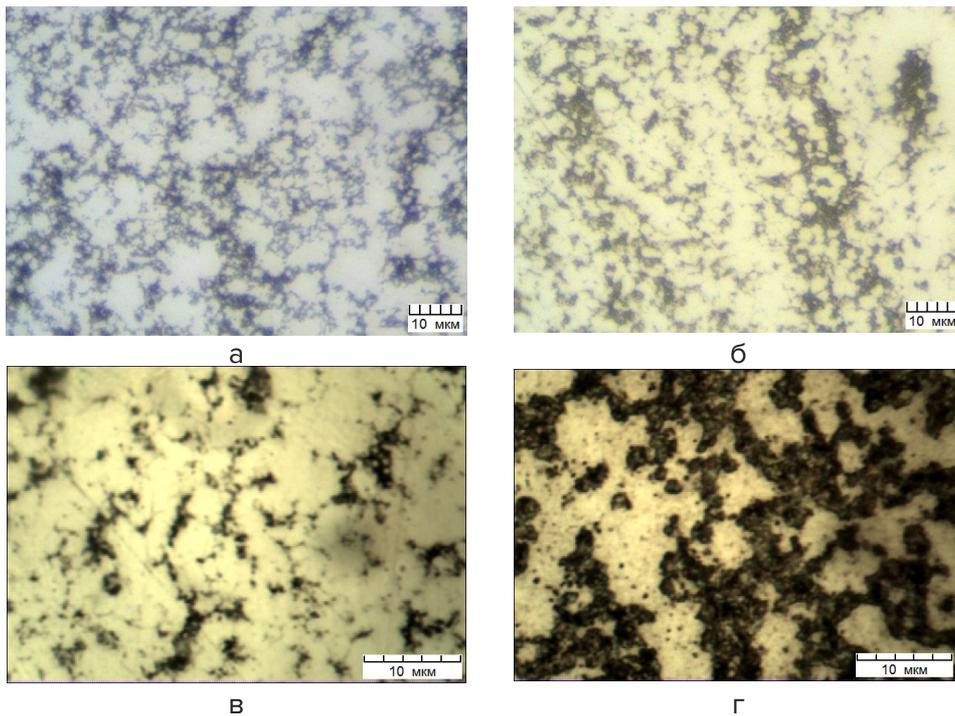


Рис. 3. Микроструктура электрохимического покрытия никель-железо-углерод после отжига при 775 К. Концентрация железа в покрытии 5,7 мас. %: а — исходное состояние; б — после 1 часа отжига; в — после 2 часов; г — после 3 часов

Характер изменения микроструктуры электрохимических покрытий при 775 К показывает, что влияние длительности отжига проявляется в увеличении размеров зерен. Рост зерен протекает при коалесценции двух и более зерен, между которыми отсутствуют прослойки углерода либо границы между зернами частично блокированы прослойками углерода (рис. 3, 4). Одновременно изменяется и структура покрытия.

Повышение температуры отжига до 875 К сопровождается увеличением размеров зерен и уменьшением размеров прослоек углерода между зернами (рис. 4).

Параметр решетки твердого раствора на основе никеля в покрытии с 3,6 мас. % железа составляет 3,5217, 3,5226 и 3,5237 Å после 0,5; 1 и 2 часов отжига, соответственно. Микротвердость покрытия после 2 часов отжига составляет 6,5 ГПа.

Отжиг электрохимического сплава никель-железо-углерод с 5,7 мас. % железа, так же как и покрытий с меньшим содержанием железа, приводит к увеличению размеров зерен и снижению протяженности прослоек между зернами, обогащенными углеродом (рис. 4 г–е). Параметр решетки твердого раствора на основе никеля в покрытии с 5,7 мас. % железа составляет 3,5223, 3,5231 и 3,5236 Å после 0,5; 1 и 2 часов отжига, соответственно. После 2 часов отжига микротвердость покрытия составляет 7,4 ГПа.

Отжиг электрохимических покрытий системы никель-железо-углерод при 975 К сопровождается гомогенизацией структуры сплава, снижением размеров прослоек углерода (рис. 4). Микроструктура электрохимического сплава с содержанием железа 3,6 мас. % после 30 минут отжига (рис. 5 а) представляет собой зерна никель-железного сплава, разделенные прослойками углерода. Последующее увеличение длительности отжига (до 1 часа) приводит к формированию сплошной металлической матрицы, в которой расположены частицы углерода (рис. 5 б). Увеличение длительности

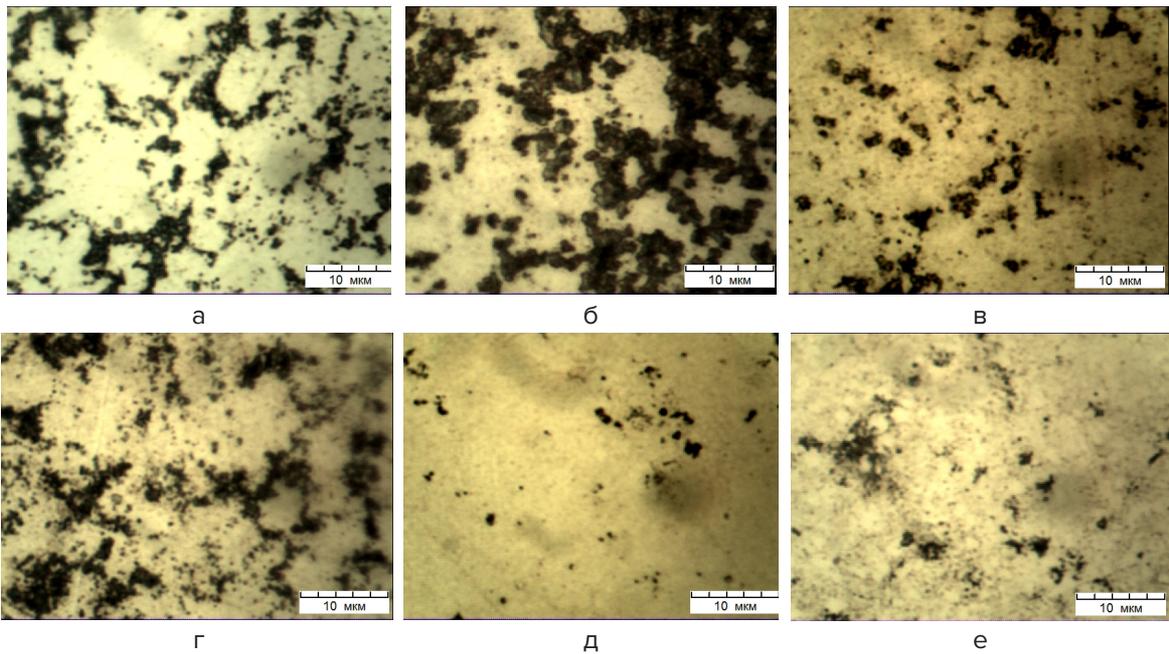


Рис. 4. Микроструктура электрохимического покрытия никель-железо-углерод после отжига при 875 К:
а–в — концентрация железа в покрытии 3,6 мас. %; г–е — 5,7 мас. %
а, г — после 0,5 часа отжига; б, д — после 1 часа; в, е — после 2 часов

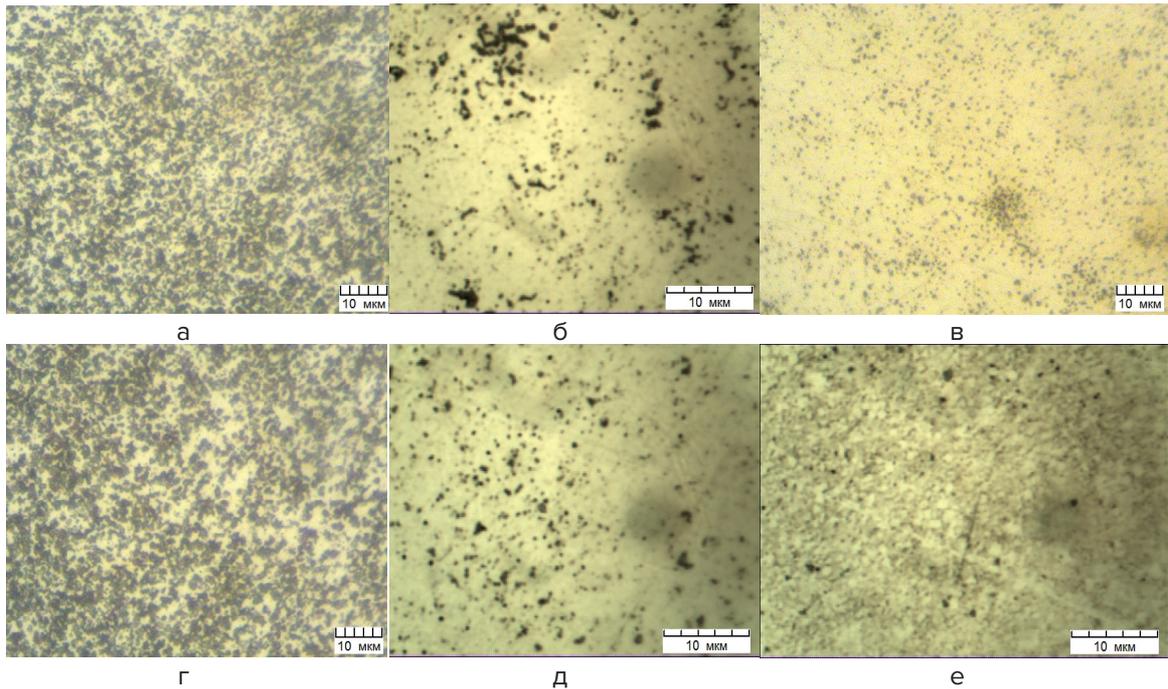


Рис. 5. Микроструктура электрохимического покрытия никель-железо-углерод после отжига при 975 К:
а–в — концентрация железа в покрытии 3,6 мас. %; г–е — 5,7 мас. %
а, г — после 0,5 часа отжига; б, д — после 1 часа; в, е — после 2 часов

сти отжига до 2 часов сопровождается снижением размеров прослоек, содержащих частицы углерода (рис. 5 в). Параметр решетки никелевого сплава с 3,6 мас. % железа

составляет 3,5213; 3,5224 и 3,5232 Å после 0,5; 1 и 2 часов отжига, соответственно. Микротвердость покрытия после 2 часов отжига составляет 6,7 ГПа.

После двухчасового отжига электрохимического покрытия с 5,7 мас. % железа формируется структура, представляющая собой зерна никелевого (никель-железо-углеродного) сплава, между которыми расположены отдельные частицы углерода (рис. 5 е). Параметр решетки твердого раствора на основе никеля после 0,5; 1; 2 часов отжига составляет 3,5217; 3,5228; 3,5242 Å, соответственно. Микротвердость покрытия после 2 часов отжига составляет 7,8 ГПа.

В исходном состоянии покрытия можно рассматривать как композиционные электрохимические материалы (КЭМ), структура которых представляет собой каркас из зерен никелевого сплава, между которыми расположены прослойки из меньших по размеру (0,5–1 мкм) зерен никелевого сплава и пленок, частиц углерода. Углерод присутствует и в зернах никелевого сплава, на что указывает образование пленки углерода на обнажившейся поверхности покрытия после воздействия раствора кислот. Термообработка изменяет структуру КЭМ (рис. 3–5). Изменения исходной (дендритной) структуры покрытий отмечаются уже после часового отжига при 775 К. Эти изменения проявляются в увеличении размера зерен и состава прослоек между ними. После воздействия раствора кислот прослойки выступают над поверхностью зерен (рис. 3, г), т.е. они растворяются с меньшей скоростью, чем зерна (рис. 1, 3–5). Рост зерен при 775, 875 К происходит путем коалесценции нескольких рядом расположенных зерен без перемещения границ, а не поглощения растущим зерном соседних и перемещения большеугловой границы, как это имеет место в процессах рекристаллизации [3].

Присутствие углерода в форме ультрадисперсных частиц в зернах и между ними должно стабилизировать исходную структуру покрытия и повышать ее термическую устойчивость [4]. Низкую кинетическую устойчивость такой структуры нельзя объяснить растворением частиц углерода в никель-железной матрице: растворимость углерода в никеле при температурах отжига не превышает 0,08 ат.% [4]. В этих условиях механизм растворения-осаждения не имеет места [5].

Меньшие по размеру зерна сохраняются в структуре более крупных зерен (рис. 3, 4). Увеличение температуры термообработки до 975 К приводит к кардинальному изменению микроструктуры КЭМ: после 30-минутной термообработки исходная (дендритная) структура распадается на зерна размером 1–10 мкм, а затем, после 2 часов отжига, образуется характерная для дисперсно-упрочненных сплавов и композиционных материалов структура на основе матрицы никелевого сплава и дисперсных, ультрадисперсных частиц углерода в ней (рис. 5). Подобный характер изменения микроструктуры КЭМ при термообработке свидетельствует о растворении углерода, т.е. образование дисперсных частиц протекает по механизму растворение-осаждение [5].

Присутствие углерода в КЭМ в форме ультрадисперсных частиц и пленок при высоком (9,6 мас.%) его содержании должно стабилизировать исходную структуру и повышать его термическую устойчивость. Низкую кинетическую устойчивость зеренной структуры никелевый сплав — углерод нельзя объяснить только растворением углерода в никель-железной матрице. Однако, коалесценция зерен никелевого сплава при 775 К также указывает на процесс растворения пленок (частиц) углерода на границе зерен, что может быть связано и с их проницаемостью.

Термообработка КЭМ никель-железо-углерод приводит и к изменениям параметра решетки «твердого раствора» на основе никеля. Введение железа в никель приводит к увеличению параметра решетки: при концентрациях железа 3,4; 6,35 мас.% параметр решетки составляет 3,5207; 3,5241 Å, соответственно [1]. Параметр решетки «твердого раствора» достигает равновесных значений только после термообработки при

875 и 975 К (3,6 и 5,7 мас.% железа, соответственно). Увеличение значений параметра решетки «твердого раствора» на основе никеля при термообработках и достижение ими равновесных значений после термообработок (2 часа при 975 К) дает основания считать, что в исходном состоянии железо не образует твердого раствора с никелем, а присутствует в решетке никеля в виде ультрадисперсных частиц (50–80 нм), некогерентных (либо частично когерентных) с ней. Углерод находится в кристаллической решетке никеля (и железа) в форме наноразмерных (50–100 нм) частиц, когерентных с решеткой никеля, образуя твердый раствор замещения. Подобную структуру имеют электрохимические сплавы никель-фосфор, никель-бор и металлургические сплавы системы Al-Cu [6, 7].

Термообработка КЭМ приводит к образованию твердого раствора замещения железа в г.ц.к. кристаллической решетке никеля (γ -фаза), увеличению параметра решетки до значений, характерных для сплавов никель-железо, получаемых металлургическим методом [1, 4]. Увеличение микротвердости покрытий после термообработки обусловлено двумя факторами: снижением их пористости и образованием твердого раствора железа в никеле с выделением ультрадисперсных частиц углерода. Микротвердость покрытий никель-железо-углерод после термообработок при 875, 975 К превышает таковую для покрытий систем никель — ультрадисперсный алмаз, никель — ультрадисперсный оксид алюминия [8].

Таким образом, термическая устойчивость структуры КЭМ определяется не только концентрацией, размерами, формой частиц углерода, а зависит и от растворимости железа в исходной γ -фазе и растворимости углерода в никель-железном сплаве, особенно в области температур 875, 975 К. В области температур термообработок 775, 875 К частицы углерода обеспечивают высокую термическую устойчивость покрытий по сравнению с покрытиями никель-бор и никель-фосфор: рост зерен и выделение дисперсных частиц интерметаллидов в этих покрытиях отмечается при 600–725 К [9].

Заключение

Различия в механизмах формирования сплавов системы никель-железо-углерод в условиях металлургических и электрохимических процессов позволяет получать электрохимические композиционные материалы с более широким спектром структур, чем сплавы, получаемые в металлургическом процессе. Образование углерода в процессе формирования покрытий никель-железо-углерод изменяет механизм роста зерен, структуру КЭМ и повышает термическую устойчивость последнего. Рост зерен протекает при коалесценции нескольких зерен без образования и перемещения большеугловой границы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. — М.: Физматгиз, 1962, Т. 2. — С. 899.
2. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. — М.: Химия, 1983. — 168 с.
3. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. — М.: Металлургия, 1978. — 568 с.
4. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот. — Т. 1. М.: Металлургия, 1970. — С. 432.
5. Савицкий, А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / А. П. Савицкий. — Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1991. — 184 с.
6. Мондольфо, Л. М. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. М. Мондольфо. —

М.: Металлургия, 1979. — 640 с.

7. Васильева, Л. А. Электронная микроскопия в металловедении цветных металлов / Л. А. Васильева, Л. М. Малашенко, Р. Л. Тофпенец. — Минск: Наука и техника, 1989. — 206 с.

8. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия / Н. И. Полушин [и др.]; 2011, №4. — С. 49–53.

9. Бекиш, Ю.Н. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий никеля и сплава никель-бор с углеродными наноматериалами / Ю.Н. Бекиш, В.А. Кукареко, Л.С. Цыбульская // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий, Труды научно-практического семинара 5–6 декабря 2013 г. Минск: БГТУ, 2013. — С. 42–45.

REFERENCES

1. Vol A.Ye. Stroyeniye i svoystva dvoynykh metallicheskih system [The structure and properties of binary metal systems]. Moscow, Fizmatgiz Publ., vol. 2, 1962, pp. 899 (in Russian).

2. Sayfullin R. S. Kombinirovannyye elektrokhimicheskiye pokrytiya i materialy [Combined electrochemical coatings and materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1983, pp. 168. (in Russian)

3. Gorelik S. S. Rekristallizatsiya metallov i splavov [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, p. 568. (in Russian)

4. Elliot R. P. Struktury dvoynykh splavov [The structures of binary alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, vol. 1, p. 432. (in Russian)

5. Savitskiy A.P. Zhidkofaznoye spekaniye sistem s vzaimodeystvuyushchimi komponentami [Liquid-phase sintering of systems with interacting components]. Novosibirsk: Nauka Publ. Sib. otdeleniye, 1991, 184 p. (in Russian)

6. Mondol'fo L. M. Struktura i svoystva alyuminiyevykh splavov [Structure and properties of aluminum alloys.]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 640 p. (in Russian)

7. Vasil'yeva L. A., Malashenko L. M., Tofpenets R. L. Elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii tsvetnykh metallov [Electron microscopy in the metallurgy of non-ferrous metals]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1989, 206 p. (in Russian)

8. Polushin N. I., Maslov A. L., Zhuravlev V. V., Stepareva N. N. Dispersnoye uprochneniye nanochastitsami almaznogo kompozitsionnogo elektrokhimicheskogo pokrytiya [Disperse hardening by nanoparticles of diamond composite electrochemical coating] // Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya [Proceedings of Higher Educational Institutions. Powder metallurgy and functional coatings]. 2011, iss. 4, pp. 49–53. (in Russian)

9. Bekish, Yu.N., Kukareko, V.A., Tsybul'skaya, L.S. Elektrokhimicheskoye osazhdeniye kompozitsionnykh pokrytiy nikelya i splava nikel'-bor s uglerodnymi nanomaterialami [Electrochemical deposition of composite coatings of nickel and nickel-boron alloy with carbon nanomaterials] // Sozdaniye novykh i sovershenstvovaniye deystvuyushchikh tekhnologiy i oborudovaniya naneseniya gal'vanicheskikh i ikh zameshchayushchikh pokrytiy, Trudy nauchno-prakticheskogo seminar 5–6 dekabrya 2013 [Creation of new and improvement of existing galvanic and substitute technologies and equipment Covers, Proceedings of the scientific and practical seminar December 5–6, 2013]. Minsk, BGTU Publ., 2013, pp. 42–45 (in Russian)

Статья поступила в редакцию 25.04.17