

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – КОБАЛЬТ – ЖЕЛЕЗО –
ВОЛЬФРАМ – УГЛЕРОД**

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

¹Физико-технический институт НАН Беларуси

²Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Республика Беларусь

Методами сканирующей электронной и оптической микроскопии, рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии изучены морфология поверхности, микроструктура, элементный и фазовый состав электрохимических покрытий Ni – Co – Fe – W – C, полученных из неводного электролита-расплава на основе карбамида, а также изменения их микроструктуры, фазового состава и микротвердости в результате термообработки (отжига) при 575 и 675 К в течение 0,5–24 ч. По элементному составу, а также пути преобразования структуры при отжиге – полученные электрохимические покрытия представляют собой комплексно-легированные твердые растворы на основе ГЦК решетки никеля. Они подобны высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) и композиционным покрытиям на их основе, что позволяет предложить электрохимический метод для получения прекурсоров ВЭС.

Ключевые слова: неводные электролиты, электролиты-расплавы, электрохимические сплавы, система никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод, термообработка, отжиг, прекурсоры, высокоэнтропийные сплавы

**OBTAINING, STRUCTURE AND
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
OF COMPOSITE POLYMETALLIC ELECTROCHEMICAL
COATINGS NICKEL – IRON – COBALT – TUNGSTEN – CARBON**

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

¹Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus

Surface morphology, microstructure, elemental and phase composition of Ni – Fe – Co – W – C electrochemical coatings obtained from the non-aqueous melted electrolyte on

the carbamide base and also change in the microstructure, phase composition and micro-hardness of the same, as a result of their thermal treatment (annealing) at 575 and 675 K during 0.5 to 24 hours, studied by methods of scanning electron and optical microscopy, X-ray analysis and energy dispersion spectroscopy.

Obtained coatings represent themselves the FCC nickel lattice based complex-alloyed solid solutions as to their elemental composition, and also to their path of structure transformation during annealing. They are similar to the high-entropy alloys and composite coatings on their basis, which allows us to propose an electrochemical method for obtaining their precursors.

Keywords: non-aqueous electrolytes, melted electrolytes, electrochemical alloys, the nickel – iron – cobalt – tungsten – carbon system, thermal treatment, annealing, precursors, high-entropy alloys

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

Введение

Развитие технологий в области создания новых металлических материалов идет, в том числе, и путем увеличения количества компонентов сплавов. В последние годы начата разработка нового класса многокомпонентных металлических композиций – так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1, 2]. Основой этих сплавов является композиция из не менее пяти основных металлов, содержание каждого из которых варьирует от 5 до 35 ат.%. Максимальное значение энтропии достигается при эквимолярном соотношении элементов. Особенность ВЭС состоит в формировании однофазного термодинамически стабильного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК или ОЦК решеткой [3]. Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз при кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения компонентов ($S_{\text{mix}} > 1.61R$, где $R = 8.314 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ газовая постоянная) в исходном состоянии (расплаве) по отношению к смеси компонентов. По Больцману, конфигурационная энтропия ΔS_{conf} с ростом числа элементов твердого раствора возрастает. Повышение ΔS_{conf} сплава как в жидком, так и в твердом состоянии и способствует формированию структуры в виде однофазного неупорядоченного твердого раствора замещения, что является термодинамически предпочтительным по сравнению с многофазной системой [4].

Интерес к ВЭС обусловлен, в первую очередь, тем, что, в силу высокой термодинамической устойчивости, они обладают повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками [1, 4, 5]. В этой связи, актуально исследование возможности получения ВЭС в виде покрытий. В работе изучены условия получения, состав, структуры электрохимических покрытий на основе многокомпонентных полиметаллических сплавов системы никель – кобальт – железо – вольфрам – (углерод).

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись многокомпонентные электрохимические покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод (Ni – Co – Fe – W – C), осажденные из электролитов-расплавов системы карбамид – хлорид никеля – хлорид кобальта – хлорид железа – вольфрамат натрия. Концентрация (мас. %) компонентов в электролите составляла: NiCl_2 – 12; CoCl_2 – 3; FeCl_2 – 5; Na_2WO_4 – 4. В качестве комплексообразователя ионов металлов использовали хлорид аммония NH_4Cl , его концентрация в электролите составляла 3,5 мас.%. Температуру электролита варьировали в интервале 385–415 K; плотность тока составляла 0,5–25 мА/см². Покрытия осаждали

на медные подложки диаметром 20 мм. Толщина покрытий составляла 12–15 мкм. Термообработку покрытий осуществляли путем отжига при 575 К, 675 К в течение 1–24 ч. Микроструктуру покрытий выявляли травлением смеси (мас. ч.): HCl – 3; HNO₃ – 1; H₂O – 4. Исследование морфологии и микроструктуры поверхности покрытий осуществляли на растровом электронном микроскопе VEGA/TESCAN и с использованием оптического микроскопа МИКРО-2000. Рентгенофлуоресцентный локальный микроанализ поверхности покрытий осуществляли на спектрометре СЭМ VEGA II LMU с микроанализатором Inka Energy 350. Фазовый состав покрытий и параметр решетки твердого раствора определяли на дифрактометре ДРОН-3 в характеристическом Cu_α излучении.

Результаты и их обсуждение

Формирование покрытий системы никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод начинается при плотности тока 0,5 мА/см². Микроструктура электрохимических покрытий, осажденных в интервале плотностей тока 0,5–1,0 мА/см² представляет собой матрицу на основе электрохимического сплава с размерами зерен 3–5 мкм, в которой расположены ультрадисперсные частицы вторых фаз. Микрорельеф на поверхности покрытий не выражен.

Увеличение плотности тока до 3–5 мА/см² не приводит к существенному изменению микроструктуры покрытия Ni – Co – Fe – W – C. Микроструктура покрытия также представляет собой матрицу на основе комплексного «твердого раствора» на основе никеля, в которой расположены ультрадисперсные частицы вторых фаз. Микрорельеф на поверхности покрытий выражен слабо (рис. 1).

Изменение морфологии и микроструктуры покрытий системы никель – железо – кобальт – вольфрам – углерод отмечается при плотности тока 5–8 мА/см² и становится заметным при плотности тока 10 мА/см². В диапазоне плотностей тока 5–8 мА/см² осаждаются покрытия с выраженной зеренной структурой (рис. 2). Размеры зерен достигают 5–10 мкм, границы между зернами четко выражены. На отдельных участках покрытий присутствуют дисперсные частицы иной фазы.

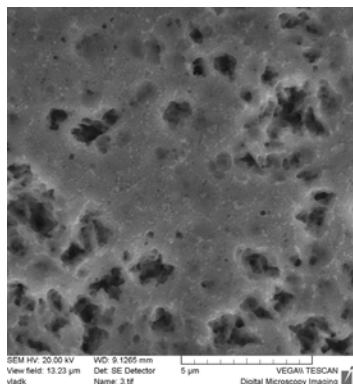


Рис. 1. Микроструктура покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура электролита 375 К. Плотность тока 4 мА/см²

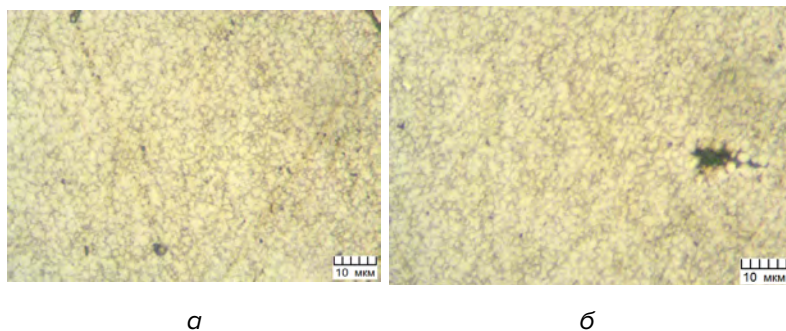


Рис. 2. Микроструктура покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура электролита 375 К. Плотность тока, мА/см²: а – 5; б – 10

В области более высоких плотностей тока (10–15 мА/см²) осаждаются покрытия с выраженным глобулярным рельефом на поверхности и зеренной микроструктурой (рис. 3).

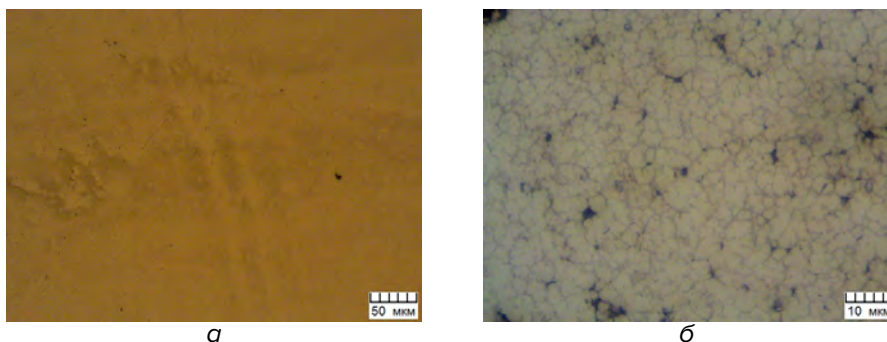


Рис. 3. Морфология поверхности (а) и микроструктура (б) покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура электролита 375 К. Плотность тока 12 мА/см²

Последующее увеличение плотности тока сопровождается формированием развитых глобулярных микрорельефов на поверхности покрытий (рис. 4).

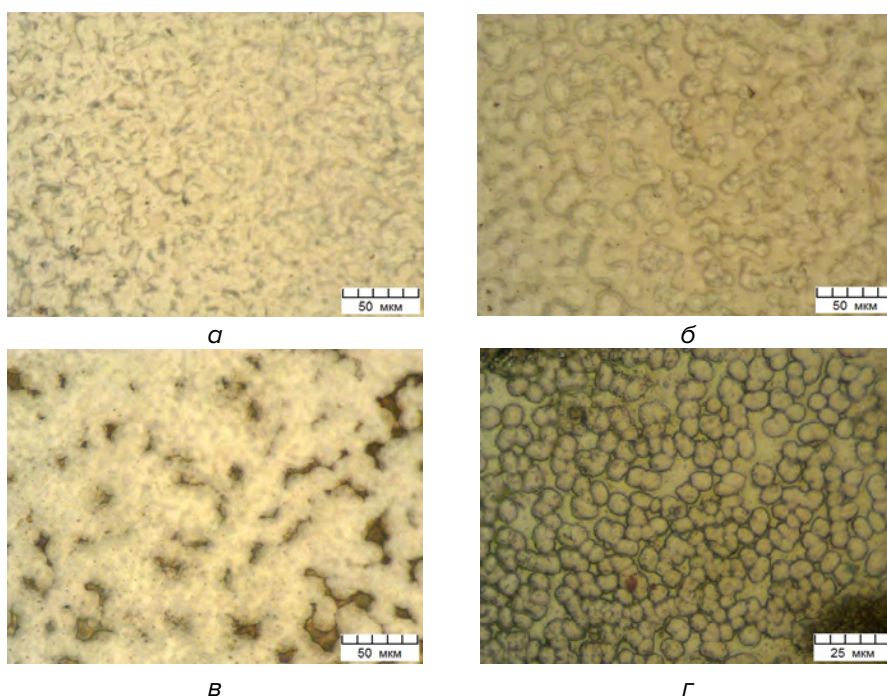


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура электролита 375 К. Плотность тока, мА/см²: а – 12; б – 15; в – 20; г – 25

Микроструктура покрытий никель – железо – кобальт – вольфрам – углерод, осажденных при плотностях тока 15–25 мА/см², коррелирует с рельефом на поверхности покрытий (рис. 5). Размеры глобул достигают 10–20 мкм, по их границам расположены частицы иной фазы. Размеры зерен составляют 10–15 мкм, микроструктура электрохимических сплавов представляет собой матрицу на основе комплексно-легированного «твердого раствора», в которой расположены частицы вторых фаз (рис. 5).

Влияние температуры электролита проявляется в расширении диапазона плотностей тока (15–20 мА/см²), при которых формируются покрытия со слабо развитым глобулярным микрорельефом поверхности и структурой, представляющей собой матрицу, в которой расположены ультрадисперсные частицы вторых фаз.

Увеличение плотности тока в интервале 0,5–15 мА/см² сопровождается увеличением скорости осаждения покрытия, при дальнейшем увеличении плотности тока

(15–25 мА/см²) скорость осаждения покрытия снижается. Процесс осаждения сопровождается интенсивным газовыделением на катоде. Однако изменения микроструктуры покрытия происходят при меньших значениях плотностей тока (5–8 мА/см²), чем значения плотностей тока, при которых происходит интенсивное газовыделение (10–25 мА/см²) и снижение скорости осаждения.

В интервале плотностей тока 5–10 мА/см² осаждаются покрытия на основе электрохимического сплава системы никель – кобальт – железо – вольфрам. При плотности тока 8–10 мА/см² покрытие содержит (мас. %): никеля – 58,61; кобальта – 19,14; железа – 20,67 и вольфрама – 0,24.

Увеличение плотности тока (15–25 мА/см²) приводит к формированию композиционных покрытий системы никель – железо – кобальт – вольфрам – углерод. В покрытии, осажденном при плотности тока 15 мА/см², содержится (мас. %): никеля – 58,13; кобальта – 10,62; железа – 28,57; вольфрама – 1,49 и углерода – 1,19.

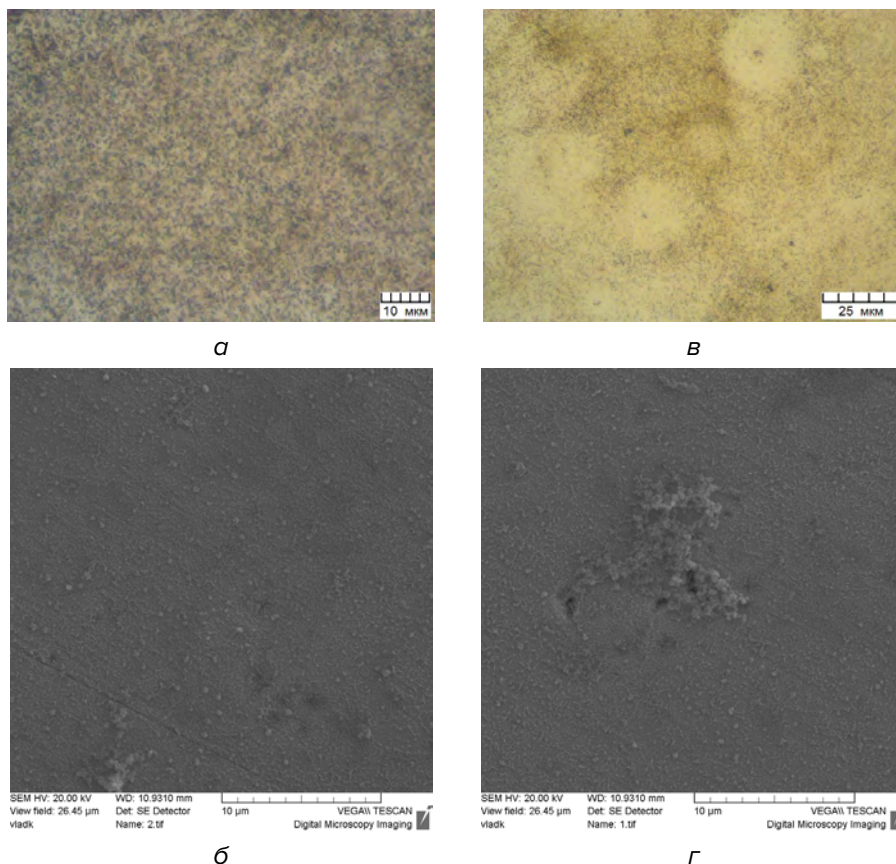


Рис. 5. Микроструктура покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура электролита 375 К. Плотность тока, мА/см²: а, б – 12; в, г – 15

Отжиг покрытий при температуре 575 К не приводит к изменению их микроструктуры и фазового состава во всем интервале длительностей отжига (рис. 6). Микротвердость покрытий возрастает после 16 часов отжига (табл. 1). Изменение микротвердости покрытия коррелирует с изменением параметра решетки комплексно-легированного «твердого раствора» на основе никеля: изменение параметра решетки «твердого раствора» также происходит после 16 часов отжига (табл. 1).

Табл. 1

Влияние длительности отжига на микротвердость покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод и значение параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля. Плотность тока электролиза 10 мА/см². Температура отжига 575 К

Длительность отжига, ч	0	2	4	8	12	16	20	24
Микротвердость покрытий*, ГПа	4,6	4,5	4,7	4,8	4,9	5,3	5,5	6,1
Параметр решетки, Å	3,5241	3,5242	3,5241	3,5242	3,5242	3,5246	3,5249	3,5261

* – среднее значение 5 измерений.

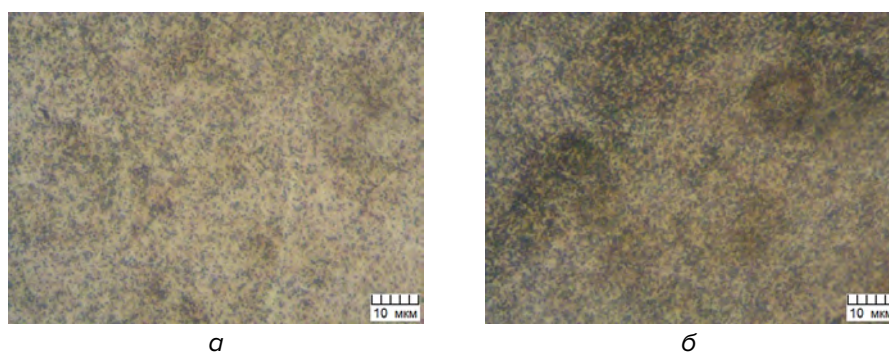


Рис. 6. Микроструктура покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 575 К. Длительность отжига, ч: а – 0; б – 24

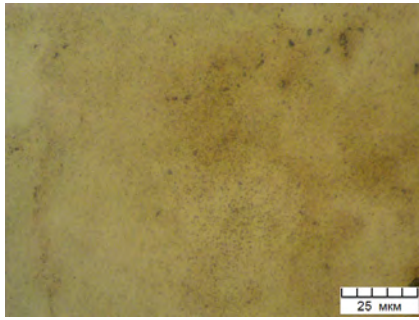
Увеличение температуры отжига до 675 К приводит к изменению микротвердости и параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля уже после 2 ч отжига (табл. 2).

Табл. 2

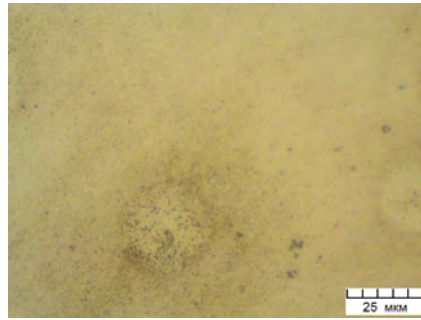
Влияние длительности отжига на микротвердость покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод и значение параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля. Температура отжига 675 К

Длительность отжига, ч	0	0,5	1	2	4	6	8	10
Микротвердость покрытий*, ГПа	4,5	5,1	8,8	11,7	10,9	9,1	7,9	6,1
Параметр решетки, Å	3,5242	3,6249	3,7167	3,8616	3,5264	3,5262	3,5262	3,5260

Изменения параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора при отжиге (675 К) коррелируют с изменениями микротвердости покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод так же, как и при 575 К. В то же время, отжиг композиционного покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод при 675 К не приводит к изменению его микроструктуры (рис. 7).



а

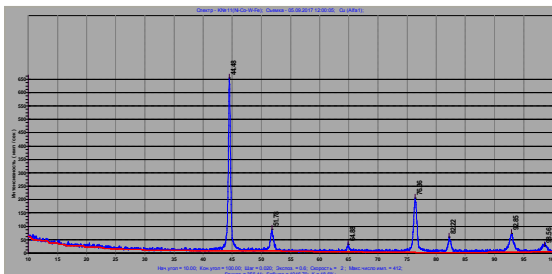


б

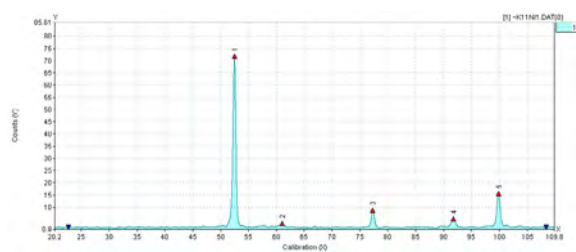
Рис. 7. Микроструктура покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 675 К. Длительность отжига, ч: *а* – 2; *б* – 8

Однако в микроскопическом масштабе границы зерен (глобул) выражены с меньшим контрастом по сравнению со структурой композиционного электрохимического покрытия в исходном состоянии (рис. 6, *а*).

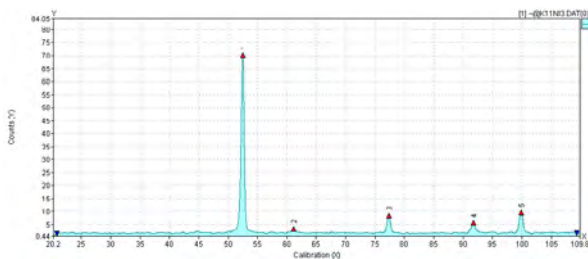
Отжиг покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод сопровождается изменением их фазового состава (рис. 8, табл. 3–6). По данным рентгенофазового анализа, в исходном состоянии покрытие никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод представляют собой комплексно-легированный (железом, кобальтом, вольфрамом, углеродом) твердый раствор на основе гранцентрированной кубической решетки никеля, в которой присутствуют области со структурой комплексно-легированного твердого раствора на основе α -Fe. После двух-, четырехчасового отжига исчезают рефлексы твердого раствора на основе ОЦК решетки железа и появляются рефлексы твердого раствора на основе ГЦК решетки никеля. После 8-часового отжига дополнительно появляются рефлексы твердого раствора на основе ГПУ решетки кобальта (рис. 8, табл. 3–6).



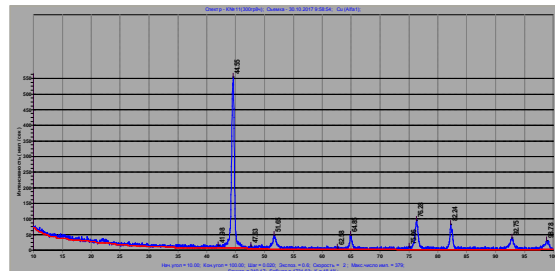
а



б



в



г

Рис. 8. Дифрактограммы электрохимических покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 675 К Длительность отжига, ч: *а* – исходное состояние; *б* – 2; *в* – 4; *г* – 8

Табл. 3

Фазовый состав электрохимического покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод (исходное состояние) (рис. 8, а)

N°	2θ, град.	I, отн. ед.	d, Å	I, %	Фаза
1	44,477	470	2,0352	100	Ni 100%(111)
2	51,776	52	1,7642	11,06	Ni 42%(200)
3	64,88	28	1,4359	5,96	α-Fe
4	76,356	152	1,2462	32,34	Ni 21%(220)
5	82,22	43	1,1715	9,15	α-Fe
6	92,854	49	1,0632	10,43	Ni 20%(311)
7	98,56	22	1,0163	4,68	Ni 7%(222)

Табл. 4

Фазовый состав электрохимического покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 675 К, длительность 2 ч, (рис. 8, б)

N°	2θ, град.	I, отн. ед.	d, Å	Фаза
1	52,36	71,66	2,03	Ni100%, (FeNi)100%
2	60,89	3,04	1,77	Ni42%
3	77,12	8,34	1,44	(FeNi)12%
4	91,61	4,97	1,25	Ni21%
5	99,73	15,26	1,17	(FeNi)18%

Табл. 5

Фазовый состав электрохимического покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 675 К, длительность 4 ч (рис. 8, в)

N°	2θ, град.	I, отн. ед.	d, Å	Фаза
1	52,36	70,19	2,03	Ni100%, (FeNi)100%
2	60,99	3,06	1,76	Ni42%
3	77,23	8,09	1,43	(FeNi)12%
4	91,61	5,29	1,25	Ni21%
5	99,73	9,28	1,17	(FeNi)18%

Табл. 6

Фазовый состав электрохимического покрытия никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод. Температура отжига 675 К, длительность 8 ч, (рис. 8, г)

N°	2θ, град.	I, отн. ед.	d, Å	I, %	Фаза
1	41,985	7	2,1501	1,77	α-Co
2	44,545	396	2,0323	100	Ni(111)100%
3	47,63	7	1,9076	1,77	α-Co
4	51,649	31	1,7682	7,83	Ni (200)42%
5	62,58	3	1,4831	0,76	α-Co
6	64,853	43	1,4365	10,86	FeNi
7	75,06	8	1,2644	2,02	α-Co
8	76,277	67	1,2472	16,92	Ni(220)21%
9	82,24	71	1,1712	17,93	FeNi
10	92,75	27	1,0641	6,82	Ni(311)20%
11	98,78	26	1,0146	6,57	α-Co; FeNi

Характер изменения морфологии поверхности, микроструктуры и состава покрытий при увеличении плотности тока показывает, что изменение плотности тока приводит к изменению механизма осаждения (электрокристаллизации) покрытий. В области плотностей тока 3–5 мА/см² формируются покрытия без дендритного микрорельефа поверхности, что указывает на послойный механизм роста [6–8]. Присутствие в структуре покрытий дисперсных частиц показывает, что в процессе электрокристаллизации покрытия участвует растворитель – карбамид. Следствием этого является восстановление углерода и внедрение его в растущее покрытие. Косвенно на присутствие углерода в покрытиях, указывает изменение их цвета при увеличении длительности воздействия травителя с 8 до 20 с (это наблюдение не коррелирует с данными о содержании углерода в покрытиях, полученными методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного микроанализа). Формирование глобулярных микрорельефов на поверхности покрытий, осаждаемых при более высоких (8–15 мА/см²) плотностях тока может быть, так же как и при осаждении из водных электролитов, обусловлено перераспределением плотностей тока на центрах кристаллизации и диффузионными ограничениями роста покрытия во впадинах [9, 10]. Однако, морфология поверхности и микроструктура покрытий, осаждаемых при плотностях тока 8–15 мА/см², а также их состав, указывают, что причиной изменения механизма формирования покрытий является более активное участие растворителя в электрохимических процессах на катоде.

В области низких (0,5–5 мА/см²) плотностей тока рост покрытия протекает по механизму множественного зарождения и роста центров кристаллизации (послойный рост). Покрытие и его структура формируются в результате перекрывания и зарастивания одних центров роста другими. Восстановление углерода с образованием углеродных пленок, образование центров роста на их поверхности затрудняет зарождение центров роста металлической фазы. Следствием этого является перераспределение скоростей роста: наиболее быстрорастущими являются поверхности глобул (метаморфизированных дендритов), медленно растущими – участки поверхности между дендритами. В интервале плотностей тока 8–15 мА/см² формируются композиционные покрытия, представляющие собой матрицу на основе электрохимического сплава Ni – Co – Fe – W с ультрадисперсными и дисперсными частицами углерода. При меньших (3–8 мА/см²) плотностях тока осаждаются покрытия с меньшим содержанием углерода, который присутствует в электрохимическом сплаве в ультрадисперсной форме.

Характер изменения параметра решетки электрохимического сплава, фазового состава покрытий при отжигах показывает, что в исходном состоянии электрохимический сплав можно рассматривать как двухфазный комплексно-легированный твердый раствор на основе ГЦК решетки никеля и ОЦК решетки железа. После двух-, четырехчасовых отжигов рефлекс твердого раствора на основе ОЦК железа исчезают и в структуре электрохимического сплава появляются рефлекс твердого раствора на основе ГЦК решетки никеля (табл. 3–5). Твердый раствор никеля в железе на основе ОЦК решетки железа существует при концентрации никеля в железе 0–20 ат.%. В области концентраций никеля более 30 ат.% существует твердый раствор на основе ГЦК решетки никеля. При 20–30 ат.% никеля находится область сосуществования двух фаз [11]. Образование при отжиге электрохимического сплава твердого раствора на основе ГЦК решетки никеля указывает на протекание, несмотря на низкую температуру отжига (675 К), диффузионных процессов в электрохимическом сплаве.

Увеличение значений параметра решетки твердого раствора при отжиге (до 2-х часов) можно объяснить образованием твердого раствора с большим содержанием никеля и процессами диффузионного перераспределения атомов кобальта в ком-

плексно-легированном твердом растворе (табл. 2). Последующее снижение параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля после двух часов отжига обусловлено распадом твердого раствора на основе ГЦК решетки никеля и образованием твердого раствора на основе ГПУ решетки кобальта (табл. 2). Изменение фазового состава электрохимического композиционного материала Ni – Co – Fe – W – C в течение 2–8 часов, в отличие от металлургических сплавов на основе никеля, в которых процессы распада твердых растворов протекают при более высоких температурах (775–975 К) в течение десятков часов [11], показывает, что электрохимические сплавы имеют неравновесную, на наномасштабном уровне, микроструктуру, а перераспределение компонентов твердого раствора происходит при диффузионном перемещении атомов на небольшие расстояния. Формирование, на наномасштабном уровне, структуры электрохимических сплавов Ni – Co – Fe – W – C, протекает на стадии образования зародышей, а затем центров кристаллизации. Центры кристаллизации металлической фазы образуются при независимом зарождении никеля, железа. Последующий их рост протекает посредством присоединения атомов никеля, железа, вольфрама, кобальта (и, отчасти, углерода).

Далее, в интервале длительности отжига 2–8 ч этот комплексно-легированный твердый раствор на основе ГЦК решетки Ni распадается с выделением кобальта и твердых растворов на основе железа и никеля иного состава (рис. 8, г). Увеличение значений параметра твердого раствора, приводящее и к повышению микротвердости покрытия протекает при температурах, не превышающих $0,3 T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления наиболее легкоплавкого компонента). При этих температурах рекристаллизация и рост зерен не протекает, т.е. зеренная структура электрохимического сплава устойчива, что также способствует повышению его твердости.

Отжиг электрохимических покрытий никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод не приводит к заметному изменению микроструктуры, а именно, появлению частиц новой фазы. Рентгенофазовый анализ также не выявил образования новых фаз, в частности карбидов на основе вольфрама и железа.

Характер изменения микротвердости, микроструктуры электрохимических материалов системы никель – кобальт – железо – вольфрам – углерод, фазовый состав материалов, образующихся при отжиге, показывает, что механизм структурно-фазовых превращений (и упрочнения) электрохимических сплавов отличен от механизма структурно-фазовых превращений в металлургических сплавах, которые не упрочняются при низкотемпературном отжиге.

Заключение

В настоящей работе проведены исследования микроструктуры, физико-механических характеристик электрохимических покрытий Ni – Co – Fe – W – C в зависимости от режима осаждения (плотности тока) и условий термообработки; рассмотрены механизмы электрокристаллизации покрытий.

Установлено, что морфология, микроструктура и состав покрытий зависят от плотности тока процесса электролиза. В области плотностей тока 3–5 мА/см² и углерод присутствует в покрытиях Ni – Co – Fe – W – C в форме ультрадисперсных частиц. Покрытия, осажденные при более высокой плотности тока 10–25 мА/см², имеют гетерогенную структуру, представляющую собой совокупность глобул, разделенных прослойками углерода. В области больших плотностей тока 10–25 мА/см² формируются центры кристаллизации различного состава, в том числе и на основе углерода, что приводит к отдельному росту глобул различного состава. Микроструктура покрытий

и прослойки между зернами (глобулами) показывает, что прослойки формируются в условиях обеднения диффузионного пограничного слоя ионами металлов [6–8].

Изменение микроструктуры и состава покрытий Ni – Co – Fe – W – C при увеличении плотности тока обусловлено изменением механизма восстановления ионов металлов: скорость восстановления ионов металлов снижается, а скорость разложения карбамида, восстановления углерода и, соответственно, концентрация углерода в покрытии возрастают. В области плотностей тока 10–25 мА/см² углерод выделяется в форме пленок, что изменяет механизм электрокристаллизации металлической фазы из-за изменения условий зародышеобразования на поверхности пленок углерода. Следствием этого является усиление режима глобулярного роста и изменение микроструктуры покрытий. Таким образом, изменение структуры многокомпонентных покрытий при увеличении плотности тока обусловлено, в значительной степени, кинетическими факторами [9–11].

Установлено, что термообработка покрытий Ni – Co – Fe – W – C при 675 К сопровождается изменением фазового состава покрытий (выделением фаз α -Co, NiFe), но не приводит к изменению микроструктуры покрытий. Максимальных значений (9–11 ГПа) микротвердость покрытий достигает при времени отжига 2–6 ч, предшествующих выделению α -Co из твердого раствора (8 ч отжига). Термообработка покрытий Ni – Co – Fe – W – C инициирует процессы контактного взаимодействия между компонентами комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля, выделения новых фаз (α -Co, NiFe), что указывает на возможность формирования электрохимическим методом структур, подобных структурам в закаленных металлургических сплавах. Сделано заключение, что изменение микротвердости покрытий Ni – Co – Fe – W – C при термообработке обусловлено распадом комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля и выделением ультрадисперсных продуктов распада.

По ряду параметров – элементный состав, неравновесность, характер преобразования структуры при отжиге – полученные многокомпонентные покрытия подобны высокоэнтропийным сплавам [1–3] и композиционным покрытиям на их основе [5, 12]. Учитывая это, а также относительную простоту электрохимического метода получения многокомпонентных покрытий [6–8, 10], даже в случае применения электролитов-расплавов [9], по сравнению с существующими методами получения ВЭС [1–3], можно предложить данный метод для получения прекурсоров ВЭС. Существенным отличием изученных покрытий от ВЭС (как и от иных многокомпонентных сплавов, получаемых металлургическими методами [11]) является сравнительно легкое преобразование их структуры при отжиге – что, впрочем, является преимуществом и позволит широко варьировать структуры многокомпонентных электрохимических покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.W. Yeh [et al.] // Mater. Sci. Forum. – Vol. 560. – 2007. – P. 1–9.
2. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang [et al.] // Advanced engineering materials. – 2008. – V. 10, No. 6. – P. 534–538.
3. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh [et al.] // Advanced engineering materials. – 2004. – V. 6, No. 5. – P. 299–303.
4. De Boer, F.R. In: Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. (Eds. F.R. de Boer, D.G. Pettifor). Elsevier, New York, 1988. P. 758.
5. Tang, W.-Y. Effect of aluminum content on plasma-nitrided AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys / W.-Y. Tang, J.-W. Yeh // Metallurgical and materials transactions A. – 2009. – V. 40A. – P. 1479–1486.
6. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М, 1983. – 264 с.
7. Поветкин, В.В. Структура и свойства электролитических сплавов / В.В. Поветкин, И.М. Ковнеристый, Ю.И. Устинчиков. – М. – Наука, 1992. – 253 с.
8. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М: Янде-К. – 1997. – 384 с.

9. Туманов, И. Х. Гальванические покрытия из ионных расплавов / И. Х. Туманов, Л. П. Барчук.. – М. – Химия. – 1989. – 216 с.
10. Шеханов, Р. Ф. Электроосаждение сплавов кобальт-никель из простых и комплексных электролитов / Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридцин. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21. – №2. – С 35–38.
11. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – Том 2. М.: Metallurgizdat, 1962. – 609 с.
12. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк [и др.] // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – №11. – С. 1027–1061.

REFERENCES

1. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / Mater. Sci. Forum. Vol. 560. 2007. P. 1–9.
2. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. [et al.] Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Advanced engineering materials. 2008. V. 10, No. 6. P. 534–538.
3. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. [et al.] Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / Advanced engineering materials. 2004. V. 6, No. 5. P. 299–303.
4. De Boer, F.R. In: Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. (Eds. F.R. de Boer, D.G. Pettifor). Elsevier, New York, 1988. P. 758.
5. Tang W.-Y., Yeh J.-W. Effect of aluminum content on plasma-nitrided AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys / Metallurgical and materials transactions A. – 2009. – V. 40A. – P. 1479–1486.
6. Sayfullin R.S. Kombinirovanniye elektrokhimicheskiye pokrytiya i materialy [Combined Electrochemical Covering and Materials]. Moscow: Khimiya Publ. 1983. 264 pp. (in Russian)
7. Povetkin V.V., Kovneristiy I.M., Ustinshchikov Yu.I. Struktura i svoystva elektrokhimicheskikh spлавov [Structure and Properties of Electrochemical Alloys]. Moscow: Nauka Publ. 1992. 253 pp. (in Russian)
8. Gamburg Yu.D. Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i сплавov. [Electrochemical Crystallization of Metals and Alloys]. Moscow: Yande-K. Publ. 1997. 216 pp. (in Russian)
9. Tumanov, I.Kh., Barchuk L.P. Galvanicheskiye pokrytiya iz ionnykh rasplavov [Galvanic Coatings (Obtained) from Ionic Melts]. Moscow: Khimiya Publ. 1989. 216 pp. (in Russian)
10. Shekhanov R.F., Gridtsin S.N. Elektroosazhdeniye сплавov kobalt-nikel iz prostykh i kompleksnykh elektrolitov [Electrodeposition of the Cobalt-Nickel Alloys from Simple and Complex Electrolytes] // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti [Galvanic Technique and the Surface Treatment]. 2013. Vol. 21. No 2. P. 35–38. (in Russian)
11. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoynykh сплавov [Structure of Binary Alloys]. Vol. 2. Moscow: Metallurgizdat Publ. 1962. 609 pp. (in Russian)
12. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. Struktura i svoystva vysokoentropiynykh сплавov i nitridnykh pokrytiy na ikh osnove [Structure and Properties of High Entropy Alloys and Nitride Coatings on Their Base] // Uspekhi khimii [Sov. Chemistry – Uspekhi]. 2014. Vol. 83. No 14. P. 1027–1061. (in Russian)

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 14.05.18