

3. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.

4. Liu B. и др. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd, 2012. Т. 76. С. 262–269.

УДК 621.793

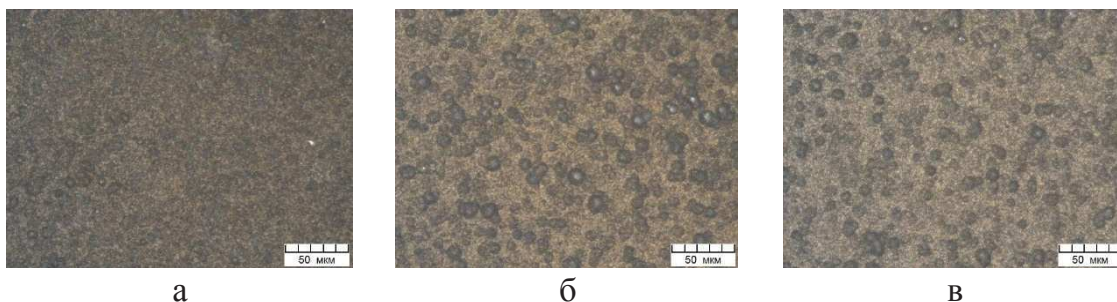
А.М. Кузей, д-р техн. наук; В.А. Филимонов, канд. хим. наук;
ФТИ НАН Беларуси, г. Минск
С.В. Якубовская, канд. техн. наук
БНТУ, г. Минск

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-Co-W-C ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-РАСПЛАВОВ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой матрицу металла или сплава (твердого раствора) металлов, в которой распределены дисперсные и/или ультрадисперсные частицы неметаллической фазы, традиционно получают из электролитов-суспензий, в которых металлические компоненты осаждаемого покрытия присутствуют в виде катионов, а неметаллические – в виде взвешенных микро- и субмикрочастиц [1]. Ранее показана возможность осаждения КЭП Ni-W-C из неводных (апротонных) электролитов-расплавов на основе карбамида, дисперсная фаза которых, состоящая из частиц углерода, не седиментирована в электролите, а образуется *insitu*. В настоящей работе исследован процесс осаждения КЭП на основе данной системы с варьированием состава матрицы электрохимического сплава.

Осаждение покрытий Ni-Co-W-C проводили из электролитов системы карбамид – NiCl₂ – CoCl₂ – Na₂WO₄ с концентрацией компонентов (мас. %): 10; 2,5; 5, соответственно. Температуру электролита варьировали в интервале 385–410 К; плотность тока (мА/см²) изменяли в интервале 5–25 (иногда до 35).

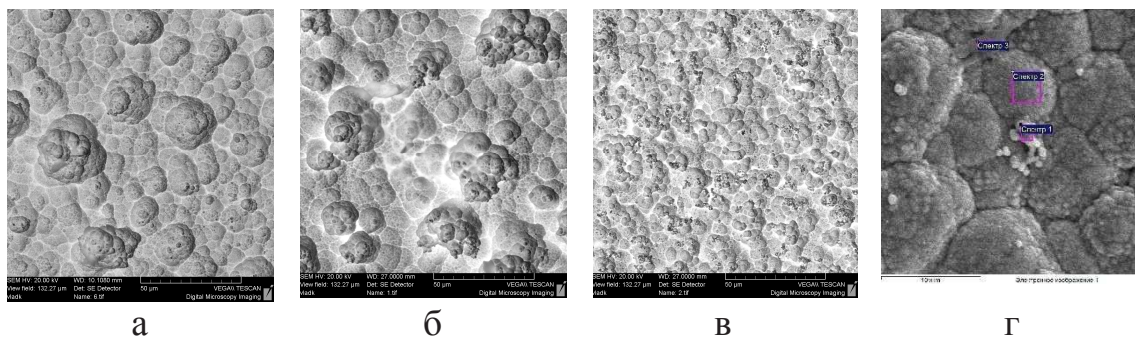
Увеличение плотности тока от 5 мА/см² до 25 мА/см² при осаждении композиционных электрохимических покрытий никель-кобальт-вольфрам приводит как к увеличению скорости осаждения, так и изменению морфологии поверхности КЭП (рис. 1).



**Рисунок 1 –Морфология поверхности покрытий Ni-Co-W-C.
Температура электролита 385 К.
Плотность тока, mA/cm^2 : а – 5; б – 10; в – 25**

Поверхность покрытий имеет явно выраженный дендритный микрорельеф. В отличие от покрытий, осаждаемых из водных электролитов, дендриты покрытий Ni-Co-W-C имеют гетерогенное строение и состоят из зерен (глобул) с размерами 0,1–0,5 мкм.

Микроструктура поверхности дендритов на поверхности покрытий зависит от плотности тока (рис. 2). Увеличение плотности тока (от $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) сопровождается увеличением числа дендритов и изменением их формы. При плотности тока в диапазоне $10\text{--}25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ дендриты представляют собой агломераты, состоящие из нескольких глобул, среди которых присутствуют частицы иной фазы (рис. 2).



**Рисунок 2 –Морфология поверхности покрытий Ni-Co-W-C.
Температура электролита 400 К.
Плотность тока, mA/cm^2 : а – 5; б – 10; в, г – 25**

При плотности тока в диапазоне $10\text{--}25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ дендриты представляют собой агломераты, состоящие из нескольких глобул, среди которых присутствуют частицы иной фазы (рис. 2, б-г), состоящие преимущественно из углерода (рис. 2, г, табл. 1).

Микроструктуру КЭП выявляли травлением в растворе «царской водки», разбавленном до 50 об. %. Воздействие травителя на поверхность КЭП приводит к изменению его цвета с серого на черный, то есть растворение металлической матрицы сопровождается образованием на поверхности КЭП пленки углерода.

Таблица 1 – Распределение концентрации элементов (С, мас. %)* в композиционном электрохимическом покрытии Ni-Co-W-C

Элемент	C	Co	Ni	W
C ₁	–	21,26	78,23	0,51
C ₂	–	22,59	76,49	0,92
C ₃	80,65	4,35	13,65	1,34

*по данным рентгенофлуоресцентного анализа

При более длительном воздействии травителя растворение прослоек сопровождается разрушением пленок углерода (рис. 3).

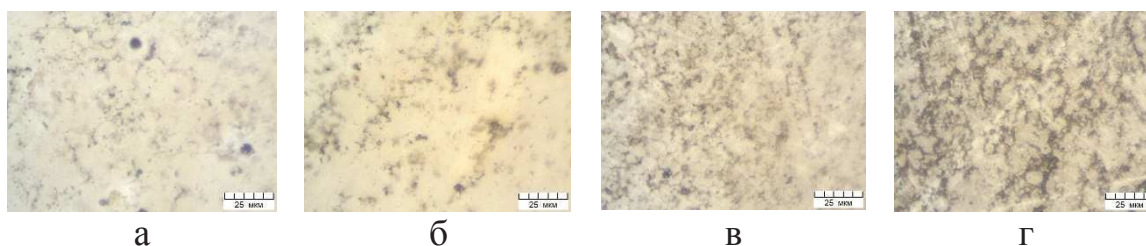
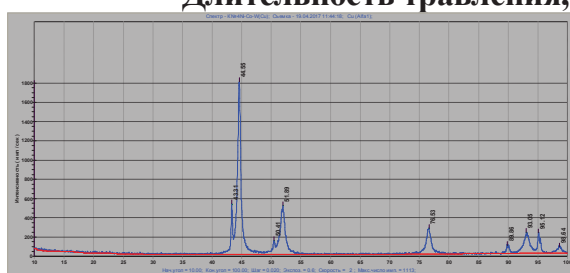
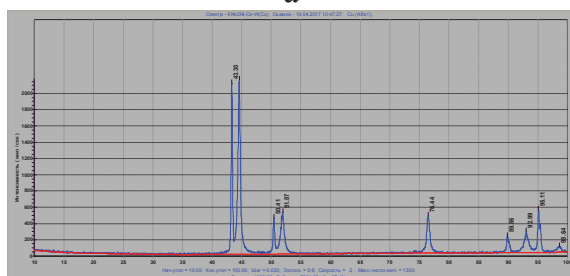


Рисунок 3 – Микроструктура покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 400 К, плотность тока 5 мА/см². Длительность травления, мин: а – 1; б – 2; в – 3; г – 5



а



б

Рисунок 4 – Дифрактограмма покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 395 К. Плотность тока, мА/см²: а – 5; б – 30

По данным рентгенофазового анализа, увеличение плотности тока при осаждении КЭП Ni-Co-W-C от 5 до 30 мА/см² не приводит к изменению фазового состава КЭП. Дифрактограммы указывают на присутствие двух изоморфных фаз с несколько отличными значениями межплоскостных расстояний, относительное содержание которых изменяется при увеличении плотности тока электролиза, о чем свидетельствуют также изменения параметра кристаллографической ячейки, коррелирующие с изменением микротвердости покрытий (табл. 2 и 3, соответственно).

Таблица 2 – Влияние плотности тока на микротвердость покрытий никель-кобальт-вольфрам-углерод. Температура электролита 395 К

Плотность тока, мА/см ²	5	8	12	18	23	30	35
Микротвердость*, ГПа	3,6	4,3	6,7	7,9	8,4	7,1	6,8

Таблица 3 – Влияние плотности тока на параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля. Температура электролита 395 К.

Плотность тока, mA/cm^2	5	8	12	18	23	30	35
Параметр решетки, Å	3,5218	3,5206	3,5198	3,5193	3,5189	3,5177	3,5171

После отжига при температурах 675, 775 К отмечается гомогенизация микроструктуры КЭП Ni-Co-W-C. При 675 К изменение микроструктуры покрытия Ni-Co-W-C, осажденного при плотности тока $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, отмечается после 4 ч отжига и не завершается после 24 ч отжига (рис. 5, а, б), для КЭП, осажденного при $18 \text{ mA}/\text{cm}^2$, изменение микроструктуры отмечается после 6 ч отжига. Увеличение температуры отжига покрытия Ni-Co-W-C, осажденного при плотности тока $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, до 775 К приводит к изменению микроструктуры уже после 1 ч отжига, а после 4 ч отжига в нем формируется зеренная структура с размерами зерен 10–20 мкм (рис. 5, д, е), а для КЭП, осажденного при $18 \text{ mA}/\text{cm}^2$ – к гомогенизации его микроструктуры после 4 ч отжига (рис. 4, ж, з).

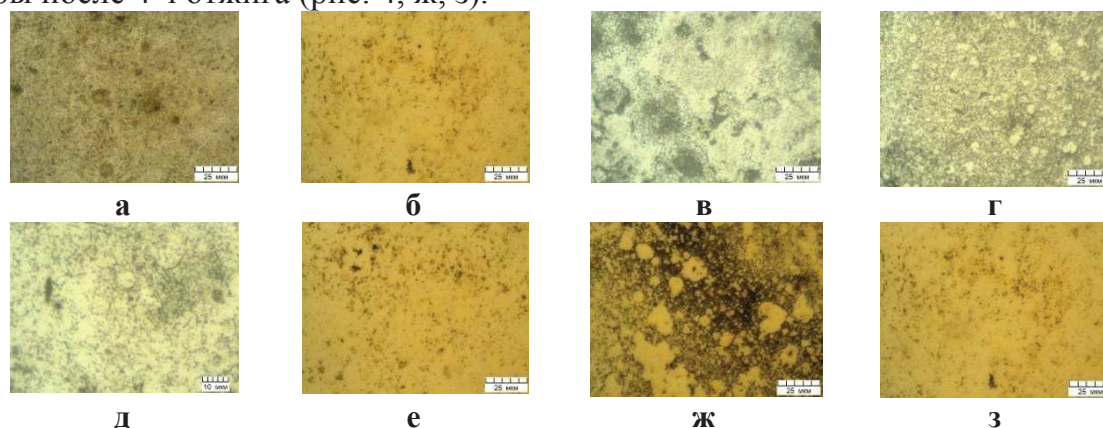


Рисунок 5 – Изменение микроструктуры покрытий Ni-Co-W-C после отжига.

Плотность тока, mA/cm^2 : а, б, д, е – 8; в, г, ж, з – 18.

Температура отжига, К: а, б, в, г – 675; д, е, ж, з – 775.

Длительность отжига, ч: а, е, з – 4; в – 6; б, д, ж – 1; г – 24

Эти изменения микроструктуры не сопровождаются заметным изменением параметра кристаллографической ячейки, но (для покрытий, осажденных при плотности тока $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$) приводят к существенному возрастанию микротвердости (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние длительности отжига на микротвердость покрытий Ni-Co-W-C. Температура отжига 575 К. Плотность тока $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Длительность отжига, ч	0	1	2	4	6	8	12	16	20	24
Микротвердость*, ГПа	4,2	4,1	4,2	4,2	4,4	4,7	5,3	6,1	6,4	6,9

ЛИТЕРАТУРА

1. Зяблинцева О.В. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы / О.В. Зяблинцева, В.В. Зяблинцев, А.М. Великолуг // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2. – С. 36–41.