

С.В. Якубовская, канд. техн. наук,
А.А. Корбит, Е.П. Ходан
БНТУ, Минск

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ- УГЛЕРОД

Система железо-никель-углерод является основой многих марок высокопрочных и жаропрочных сплавов. Высокие эксплуатационные характеристики этих сплавов обусловлены их структурой, которая формируется и в процессе термических обработок.

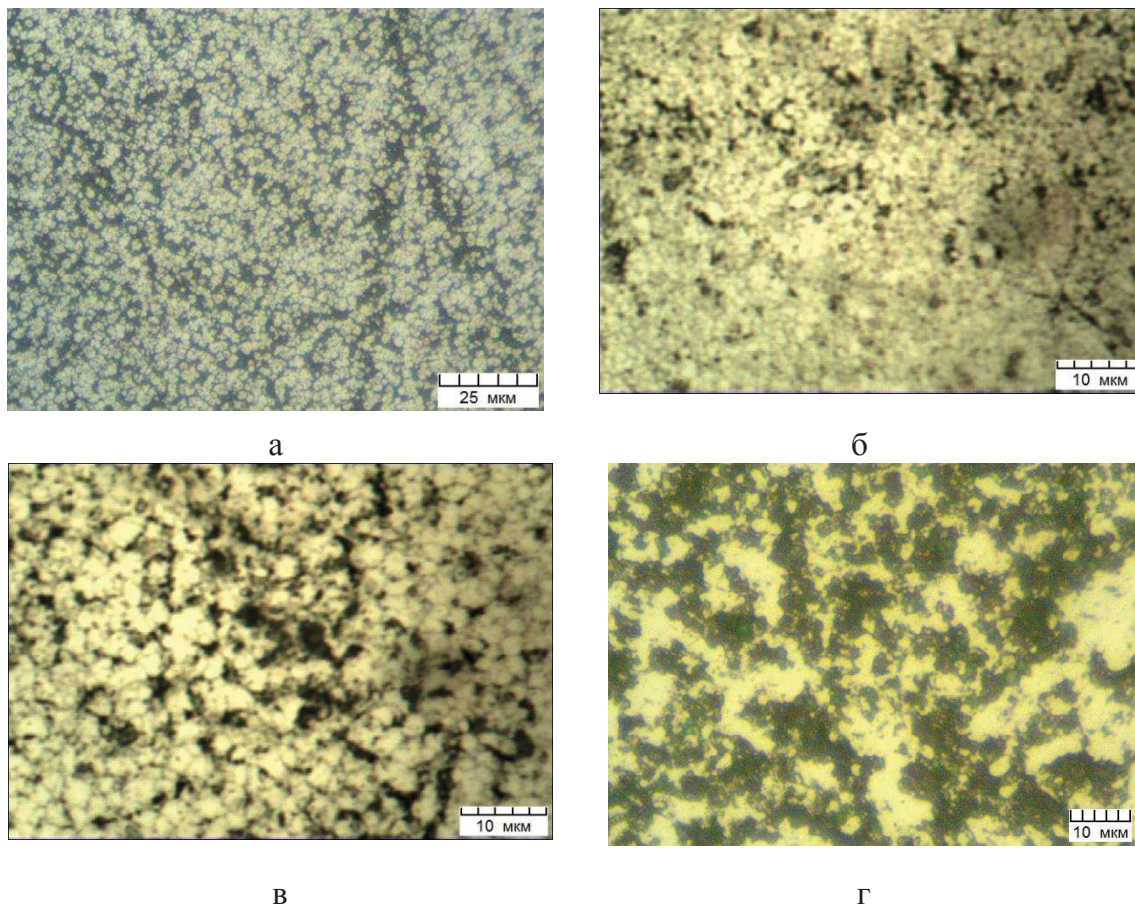
Получение сплавов системы железо-никель-углерод электрохимическим методом в форме покрытий сопряжено с рядом технологических сложностей. При осаждении покрытий железо-никель-углерод из электролитов на водной основе происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного, а для введения в покрытия углерода требуется использование в электролите значительных количеств органических соединений, что приводит к дестабилизации процесса осаждения и изменению состава покрытия (из-за внедрения в покрытие частиц гидроксидов железа, никеля). Представляет интерес использование для осаждения покрытий железо-никель-углерод апротонного электролита на основе карбамида, что позволит обеспечить введение в покрытие углерода и подавить образование гидроксидов железа и никеля на поверхности растущего покрытия.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов процесса осаждения, термообработки на микроструктуру, микротвердость, механизм формирования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) железо-никель-углерод.

Осаждение КЭП железо-никель-углерод проводили из электролита на основе карбамида. Температура электролита составляла 385 К, плотность тока изменяли в интервале 5-30 мА/см². Отжиг КЭП железо-никель-углерод проводили при 575 К, 675 К, 775 К. Исследование морфологии и микроструктуры поверхности КЭП осуществляли на растровом электронном микроскопе VEGA/TESCAN (Япония).

Покрытия железо-никель-углерод, осажденные из карбамидного электролита имеют микрокристаллическую структуру. Увеличение плотности тока в области значений 4–12 мА/см² не приводит к существенному изменению микроструктуры покрытий (рисунок 1 а, б).

Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа покрытий, осажденных при плотностях тока 4, 8 и 12 mA/cm^2 составляет 2,8657; 2,8661 и 2,8660 \AA , а микротвердость – 3,1; 3,6 и 4,0 ГПа соответственно.



Плотность тока, mA/cm^2 : а – 8; б – 12; в – 15; г – 30.
Рисунок 1 – Микроструктура поверхности покрытий железо-никель-углерод.

Увеличение плотности тока до 15–30 mA/cm^2 приводит к изменению микроструктуры покрытий (рисунок 1 в, г). В структуре покрытий присутствуют пленки и частицы углерода.

Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора электрохимических сплавов железо-никель-углерод в покрытиях, осажденных при плотностях тока 15, 25 и 30 mA/cm^2 составляет 2,8662; 2,8663 и 2,8668 \AA ; микротвердость – 4,9; 5,1 и 4,7 ГПа; концентрация углерода в покрытиях – 7,90; 8,07 и 9,01 мас. % соответственно.

Изменение микроструктуры КЭП никель-железо-углерод при увеличении плотности тока указывает на смену механизма

формирования покрытий. В области плотностей тока 4-12 мА/см² происходит совместное восстановление ионов железа и никеля, также частичное восстановление углерода при электрохимическом разложении карбамида. При более высоких значениях плотности тока (15-30 мА/см²) происходит более интенсивное восстановление углерода и формирование частиц, пленок углерода в покрытии. Изменение микроструктуры покрытий, осажденных при высоких плотностях тока показывает, что зарождение центров кристаллизации металлической фазы на частицах углерода затруднено, зарождение новых зародышей роста металлических фаз происходит преимущественно на поверхности металлической фазы. Следствием этого является формирование покрытий никель-железо-углерод, структура которых представляет собой зерна железного сплава и прослойки (частицы) углерода между ними (рисунок 1 в, г).

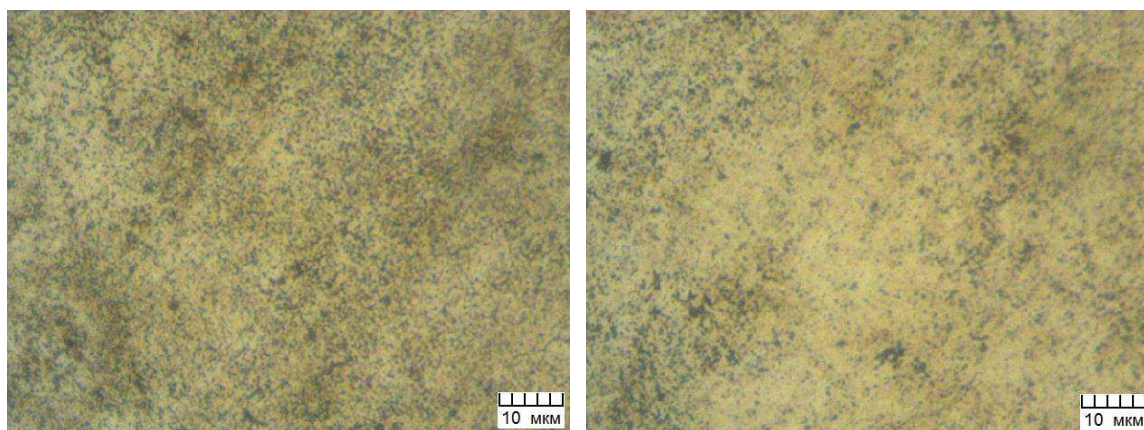
Отжиг КЭП железо-никель-углерод, (осажденных при плотностях тока 4–12 мА/см²) при 575 К в течение 6 ч не приводит к изменению их микроструктуры. Однако параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора возрастает от 2,8660 Å до 2,8670 Å, микротвердость при этом не изменяется. Увеличение температуры отжига до 675 К сопровождается увеличением микротвердости КЭП до 4,3 ГПа, значение параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора достигает 2,8712 Å. Отжиг покрытия в течение 6 ч не приводит к изменению размеров зерен.

Увеличение концентрации хлорида никеля в электролите до 4 мас. % сопровождается увеличением содержания никеля в КЭП, полученном при плотности тока 12 мА/см², до 19,1 мас. %. Микротвердость покрытия составляет 4,1 ГПа, а параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора – 2,8671 Å. Отжиг покрытия при 575 К не приводит к изменению зеренной структуры. Отжиг при 675 К в течение 2, 4 и 6 ч приводит к увеличению микротвердости покрытий до 4,7; 5,1 и 5,3 ГПа соответственно. Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора возрастает до 2,8673 Å и 2,8674 Å после 4 и 6 ч отжига соответственно.

Увеличение температуры отжига до 775 К сопровождается изменением фазового состава, микроструктуры покрытий, микротвердости и параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора (рисунок 2, таблица 1).

Максимальных значений (9,7 ГПа) микротвердость покрытия достигает после 2-3 ч отжига, а затем снижается до 8,4 ГПа.

По данным рентгенофазового анализа, при отжиге КЭП железо-никель-углерод при 775 К исходная кристаллическая решетка α -железа превращается в γ -железо. Образование γ -железа после отжига при 775 К может быть объяснено растворением ультрадисперсных частиц углерода в α -железе. В этом случае снижается растворимость никеля в α -железе из-за растворения углерода и концентрация никеля оказывается достаточной для формирования γ -железа. Изменение параметра решетки твердого раствора, указывающее на превращение



а

б

Длительность отжига, ч: а – 0,5; б – 4.

Рисунок 2 – Микроструктура покрытий железо-никель-углерод. Температура отжига 775 К, концентрация хлорида никеля в электролите 4 мас. %

Таблица 1 – Влияние длительности отжига КЭП железо-никель-углерод при 775 К на параметр решетки твердого раствора.

Параметр решетки твердого раствора, Å	Длительность отжига, ч					
	0	0,5	1	2	3	4
	2,8671	3,5686	3,5792	3,5794	3,5793	3,5779

$\alpha \rightarrow \gamma$ отмечается после 0,5 ч отжига. Увеличение длительности отжига приводит к снижению значений параметра решетки твердого раствора (таблица 1). Микроструктура сплавов после 2, 4 ч отжига также указывает на снижение площади занимаемой прослойками углерода (рисунок 2 б). В этих условиях растворение углерода в γ -железе можно связать с процессом роста зерен и перемещением границ зерен.

Таким образом, увеличение плотности тока приводит к изменению механизма электрокристаллизации покрытий железо-никель-углерод и их микроструктуры. При плотности тока 4-12 мА/см² реализуется механизм совместного зарождения и роста центров кристаллизации никеля, железа, углерода. При плотности тока в диапазоне 12–30 мА/см² углерод выделяется в форме дисперсных частиц с размером 0,1–2,0 мкм. Рост покрытия протекает по механизму раздельного зарождения и роста центров кристаллизации углерода и металлической фазы.

Повышение микротвердости КЭП железо-никель-углерод при отжиге обусловлено формированием комплексно-легированного твердого раствора и не связано с распадом пересыщенного твердого раствора легирующего элемента, как это имеет место в металлургических сплавах при термообработке.

УДК 661.857.7

О. Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук,
А. И. Пилипенко, доц., канд. техн. наук,
Б. В. Осипа; А. А. Вовк, Д. А. Ковальский
НТУ «ХПИ», Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИТРАТА СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Введение.

Серебро имеет большое значение для многих биохимических процессов. Хорошо известно о бактерицидном действии малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании 0,05 мг/л ионы серебра обеспечивают воде высокую антимикробную активность [1]. В то же время большая концентрация ионов серебра может оказывать на организмы токсическое действие. При передозировке препаратами серебра возможно развитие аргирии.

За последние годы серебро получило широкое применение при лечении ран, язв, для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов, в стоматологии и косметологии. Препараты серебра активны против многих возбудителей раневых инфекций (*Staphylococcus spp.*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Proteus spp.*, *Klebsiella spp.*), против некоторых вирусов и грибковых заболеваний.

Одним из наиболее безопасных соединений серебра является цитрат серебра, который обеспечивает широкую антибактериальную защиту и является эффективным средством против вредных бактерий