

УДК 669.15-192.017:621.357.7

**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ Fe–Sn**

Е. В. Колесник, к. т. н., доц., В. И. Овчаренко, к. т. н., доц.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”

Актуальность и состояние вопроса. Одним из возможных путей повышения комплекса свойств электроосажденных железных покрытий, применяемых, в частности, для восстановления поверхности изношенных деталей машин, является их электрохимическое легирование различными металлами [1], среди которых наибольший практический интерес представляют хром [2], никель [3] и марганец [4], а также их сочетания [5].

В работах [2–5] показано влияние легирующих элементов на структурообразование электроосажденных покрытий в зависимости от концентрации элементов в электролите. В частности, показано, что соосаждение исследованных легирующих с железом приводит к образованию твердых растворов, а концентрация оказывает существенное влияние на кристаллографическую текстуру и морфологию поверхности.

Для лучшего понимания процессов структурообразования электроосажденных сплавов, которые не всегда поддаются теоретическому объяснению, дополнительно могут быть рассмотрены сплавы Fe–Zn, применяемые, в основном, в качестве коррозионноустойчивых покрытий [6–8]. Фазовый состав этих покрытий отличается разнообразием и может содержать как твердые растворы, так и интерметаллиды в зависимости от состава применяемого электролита и условий осаждения.

Для поиска общих закономерностей формирования структуры и фазового состава электроосажденных сплавов на основе железа также может представлять определенный интерес исследование сплавов системы Fe–Sn. Ранее формирование тонкого (менее 0,01 мкм) слоя интерметаллида FeSn₂ было обнаружено при электроосаждении олова из сульфатного электролита на стальную подложку [9]. Поэтому при совместном осаждении олова и железа, по-видимому, следует ожидать более интенсивного образования интерметаллических соединений. Целью данной работы стало выявление особенностей формирования структуры и фазового состава электроосажденных сплавов Fe–Sn в зависимости от концентрации ионов олова в сульфатном электролите железнения.

Материал и методика исследования. Покрытия сплавами Fe–Sn толщиной 15 мкм электроосаждали на листовой субстрат из стали 08кп из сульфатного электролита (рН 2–3) с концентрацией ионов железа (II) – 80 г/л, олова (II) – 5–20 г/л при катодной плотности тока 10 А/дм² и температуре 55–57 °С с применением железного анода.

Структуру поверхности электроосажденных покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе РЭМ-106И в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгеновский фазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 в излучении меди.

Результаты исследования и их обсуждение. Проведенные исследования показали, что совместное электроосаждение железа и олова из сульфатного электролита не приводит к образованию компактных осадков. Макроструктура покрытий имеет губчатое строение, осадки легко отделяются от субстрата, что затрудняет их практическое применение. В структуре поверхности преобладают крупные дендритные кристаллы (рис. 1), образующие при концентрациях олова в электролите 5–10 г/л своеобразный ячеистый рельеф (рис. 1 а и б).

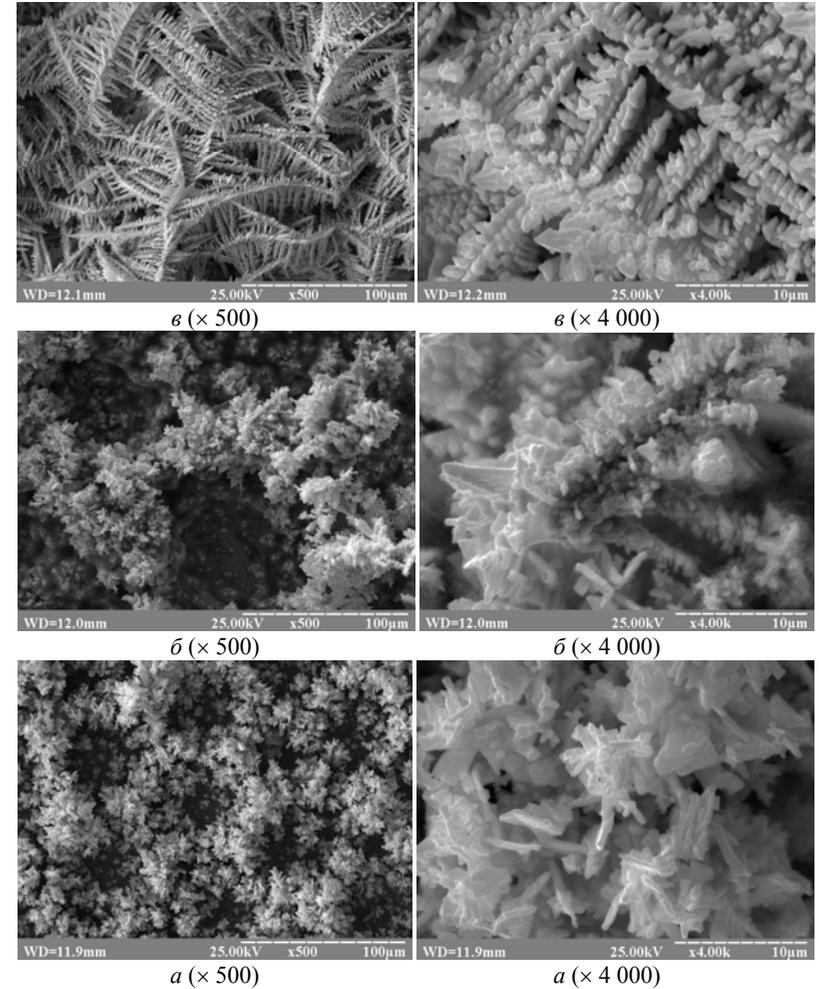


Рис. 1. Структура поверхности сплавов Fe–Sn, электроосажденных из электролита с концентрацией Sn: а – 5 г/л; б – 10 г/л; в – 20 г/л

Характер изменения морфологии поверхности указывает на то, что влияние железа на процесс формирования покрытий, очевидно, имеет место только при концентрациях олова в электролите менее 20 г/л (т. е. при соотношении концентраций Sn : Fe менее 1 : 4), так как при этой концентрации олова формируется типичная дендритная структура, характерная для чистого олова, электроосаждаемого из электролитов без органических добавок (рис. 1 в). Размеры и разветвленность дендритных кристаллов существенно отличаются по сравнению с дендритами, формирующимися при меньших концентрациях олова. Следует упомянуть, что скорость осаждения олова превышает скорость осаждения железа в связи с тем, что значения стандартных электродных потенциалов этих металлов составляют $-0,136$ и $-0,440$ В для Sn^{2+}/Sn и Fe^{2+}/Fe соответственно. Дальнейшие исследования проводились на образцах, полученных из электролита с малой концентрацией олова (5 г/л).

Механическое отделение губчатого слоя дендритных кристаллов с последующим электронно-микроскопическим исследованием поверхности показало, что на начальных стадиях осаждения формируется более компактный слой покрытия с кристаллами достаточно равноосной формы (рис. 2). Тем не менее, следует отметить существенную неоднородность размеров таких кристаллов по поверхности покрытия, что в дальнейшем, вероятно, способствует формированию ячеистого рельефа.

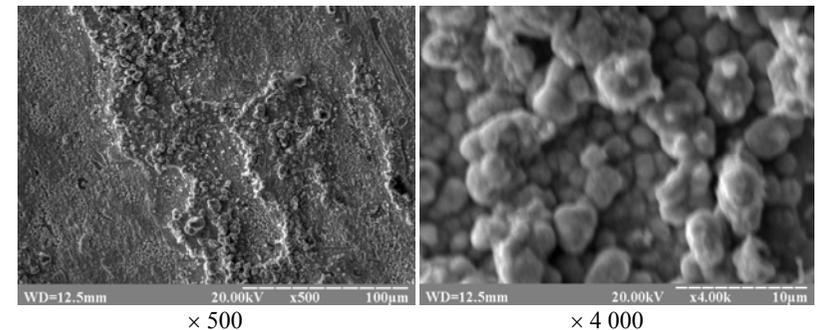


Рис. 2. Структура поверхности сплава Fe–Sn, электроосажденного из электролита с концентрацией Sn 5 г/л (после удаления дендритов)

Рентгеновский фазовый анализ таких образцов (после удаления дендритов) показал наличие в их составе как олова ($\beta\text{-Sn}$), так и железа ($\alpha\text{-Fe}$), а также их интерметаллидов FeSn_2 и Fe_2Sn (рис. 3). Сравнительный анализ интенсивностей дифракционных максимумов указывает на то, что содержание интерметаллидов в покрытиях очень невелико (рис. 3 а), тем не менее их наличие не вызывает сомнений (рис. 3 б). Для повышения достоверности полученных результатов были тщательно проанализированы дифракционные данные всех других известных интерметаллидов железа и олова – FeSn , Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , а также данные оксидов олова и железа, присутствие которых в фазовом составе покрытий в результате не выявлено.

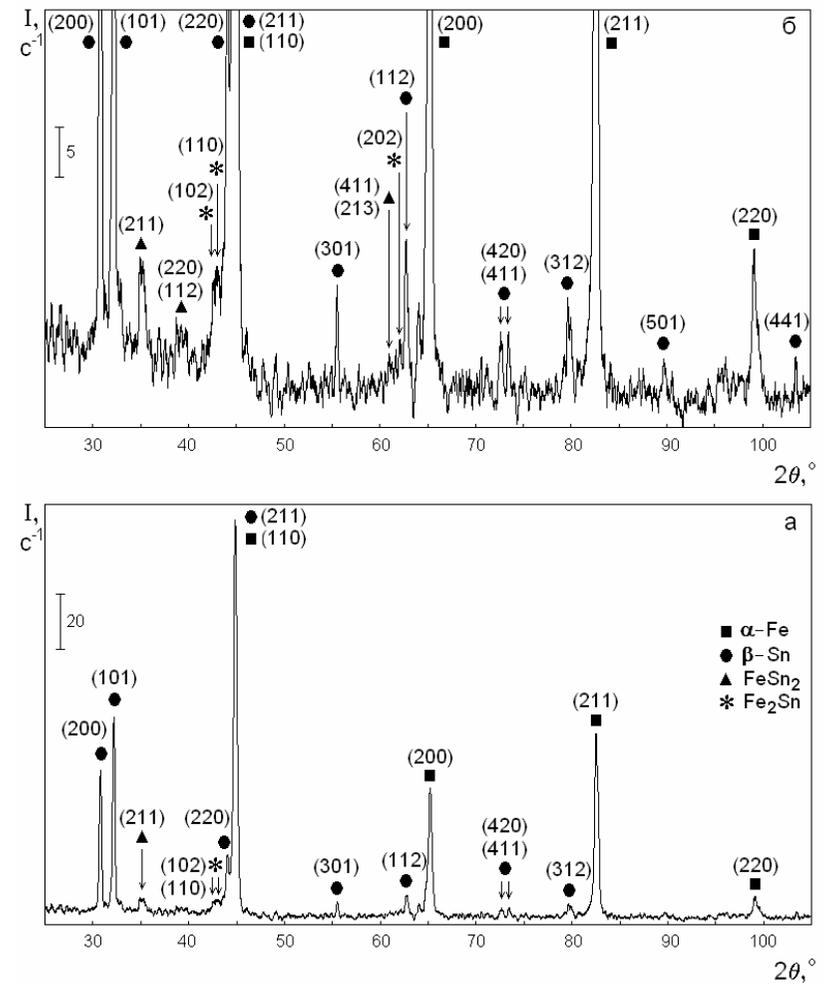


Рис. 3. Дифрактограммы сплава Fe–Sn, электроосажденного из электролита с концентрацией Sn 5 г/л (а, б – различный масштаб по оси интенсивностей)

Таким образом, для олова характерно образование интерметаллидов с железом при их совместном электроосаждении из сульфатного электролита в отличие от рассмотренных ранее хрома, никеля, марганца, образующих с железом только твердые растворы замещения.

В дальнейшем определенный интерес может представлять исследование структуры и фазового состава электроосажденных сплавов Fe–Sn, получаемых из электролитов другого состава, в частности – из хлоридных.

ВЫВОДЫ

В структуре поверхности электроосажденных сплавов Fe–Sn преобладают крупные дендритные кристаллы. Однако, на начальных стадиях осаждения формируется более компактный слой покрытия с кристаллами достаточно равноосной формы. Фазовый анализ начального слоя покрытия показал наличие в его составе β -Sn, α -Fe, а также малого количества интерметаллидов FeSn₂ и Fe₂Sn.

Характер изменения морфологии поверхности электроосажденных сплавов Fe–Sn указывает на то, что влияние железа на процесс формирования покрытий имеет место при соотношении концентраций Sn : Fe в сульфатном электролите менее 1 : 4.

Литература

1. Kolesnyk I. Influence of metal ions in iron-plating solution on structure formation of electrodeposited iron-based coatings / I. Kolesnyk // *Chimia*. – 2013. – № 7/8. – P. 575.
2. Колесник Е. В. Особенности формирования структуры электроосажденных Fe–Cr покрытий / Е. В. Колесник, М. Т. Величко // *Металознавство та термічна обробка металів*. – Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2013. – № 4. – С. 64–68.
3. Колесник Е. В. Особенности структурообразования электроосажденных сплавов Fe–Ni / Е. В. Колесник // *Науковий вісник Національного гірничого університету*. – 2013. – № 5. – С. 62–66.
4. Колесник Е. В. Структура электроосажденного железа, легированного марганцем / Е. В. Колесник, И. Д. Захаров // *Металознавство та термічна обробка металів*. – Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2013. – № 1. – С. 69–72.
5. Колесник Е. В. Микротвердость и износостойкость электроосажденных сплавов на основе железа / Е. В. Колесник // *Металознавство та термічна обробка металів*. – Д. : ПДАБА, 2012. – № 1. – С. 58–63.
6. Yang Z.N. Electrodeposition of decorative and protective Zn–Fe coating onto low-carbon steel substrate / Z. N. Yang, Z. Zhang, J. Q. Zhang // *Surface and coatings technology*. – 2006. – № 16–17. – P. 4810–4815.
7. Panagopoulos C.N. Sliding wear behaviour of zinc–iron alloy electrodeposits / C. N. Panagopoulos, P. E. Agathocleous, V. D. Papachristos, A. Michaelides // *Surface and coatings technology*. – 2000. – № 1. – P. 62–71.
8. Колесник Е. В. Влияние легирования цинком на текстуру электроосажденного железа / Е. В. Колесник // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2010. – № 4. – С. 23–27.
9. Величко М. Т. Рентгенографическое выявление интерметаллида FeSn₂ на границе раздела стальной основы и электролитического оловянного покрытия / М. Т. Величко, О. Б. Гирин, Е. В. Колесник // *Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов*. – Вып.32, ч.1. – Д. : ПГАСА, 2005. – С. 167–170.

УДК 669.15-192.017:621.357.7

Структура и фазовый состав электроосажденных сплавов Fe–Sn / Е. В. Колесник, В. И. Овчаренко // Металознавство та термічна обробка металів : науков. та інформ. журнал / Д : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 4. – С. –. – Рис. 3. – Бібліогр. : (9 назв.)

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выявлены характерные особенности структуры и фазового состава электроосажденных сплавов Fe–Sn в зависимости от концентрации ионов олова в сульфатном электролите.

Методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії виявлено характерні особливості формування структури та фазового складу електроосаджених сплавів Fe–Sn в залежності від концентрації іонів олова в сульфатному електроліті.

By the methods of scanning electron microscopy and X-Ray diffractometry the typical features of formation of structure and phase composition of electrodeposited Fe–Sn coatings depending on tin concentration in sulfate electrolyte are discovered.