

УДК 544.542.1; 621.357.9

## МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Zn-Ni ПОКРЫТИЙ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.М. Анищик<sup>1</sup>, Н.Г. Валько<sup>2</sup>, Н.И. Поляк<sup>1</sup>, В.В. Война<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск

<sup>2</sup>Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно

## MODIFICATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zn-Ni COATINGS BY X-RAY RADIATION

V.M. Anishchik<sup>1</sup>, N.G. Valko<sup>2</sup>, N.I. Poliak<sup>1</sup>, V.V. Vojna<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarussian State University, Minsk

<sup>2</sup>Y. Kupala Grodno State University, Grodno

В работе представлены результаты исследования физико-механических свойств Zn-Ni покрытий, модифицированных рентгеновским излучением в процессе электроосаждения. Обнаружена зависимость механических характеристик покрытий от кислотности электролитов, используемых для осаждения Zn-Ni сплавов. Установлено, что действие рентгеновского излучения обуславливает увеличение микротвёрдости и уменьшение коэффициента трения покрытий, осажённых из нейтрального и слабокислого электролита. Для покрытий, осажённых из кислого электролита, наблюдаются обратные зависимости.

**Ключевые слова:** сплав, рентгеновское излучение, микротвёрдость, коэффициент трения, элементный состав.

This paper presents the results of the study of physical and mechanical properties of the Zn-Ni alloy coatings modified by X-ray radiation. Non-monotonic dependence of the mechanical characteristics of coatings on the acidity of electrolyte used for deposition of Zn-Ni alloys was found. It was established that the effect of X-rays leads to the increase of microhardness and to the decrease of the coefficient of friction of the coatings deposited from neutral and weakly acidic electrolytes. The inverse relationship for the coatings deposited from acidic electrolyte was observed.

**Keywords:** alloy, X-radiation, microhardness, friction coefficient, elemental composition.

### Введение

Решение вопросов экономии металлов, борьбы с коррозией и уменьшения износа деталей машин в настоящее время связано с электролитическим нанесением металлических покрытий и покрытий сплавами. Самыми распространёнными защитными покрытиями являются цинковые, легированные металлами семейства железа, среди которых лидирующее место занимают цинкникелевые (Zn-Ni) покрытия [1]. Преимуществом Zn-Ni покрытий является их повышенная коррозионная стойкость и микротвёрдость, что позволяет использовать данные сплавы не только в качестве защитных, но и в целях восстановления изношенных поверхностей и упрочнения деталей машин из стали и алюминиевых сплавов.

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые методики электрохимической защиты стальных изделий с использованием внешних воздействий: ультразвука, магнитного поля и высокоинтенсивного излучения, посредством которых удаётся значительно улучшить физико-механические свойства гальванопокрытий [2]. Актуальным является вопрос об использовании рентгеновского излучения в процессе электролитического осаждения, так как при воздействии

облучения на электрохимическую систему равномерно по всему объёму электролита генерируются продукты радиолиза [3]. Обладая высокой подвижностью и восстановительными свойствами, они способствуют увеличению потока диффундирующих ионов осаждаемого металла в прикатодном диффузионном слое и, как следствие, ускорению процесса разрядки на подложке. В свою очередь, интенсификация процессов электроосаждения обуславливает изменение некоторых защитных свойств покрытий, таких как пористость, прочность сцепления с основой, коррозионная стойкость, шероховатость и др. Кроме того, при воздействии рентгеновского излучения на электролиты, используемые для осаждения сплавов, вследствие радиационно-химических реакций образуются активные комплексные металлические кластеры. Возникновение последних может быть причиной изменения процесса первичной кристаллизации и соответствующего изменения фазового и элементного состава, механических свойств.

В данной работе представлены результаты исследования механических свойств Zn-Ni покрытий, модифицированных рентгеновским излучением в процессе электроосаждения.

### 1 Методика проведения экспериментов

Осаждение сплава Zn-Ni осуществлялось из кислого (pH = 3), слабокислого (pH = 4) и нейтрального (pH = 7) электролитов (таблица 1.1) в термостатируемой электрохимической ячейке объемом 20 мл при температуре 21°C в течение одного часа.

Таблица 1.1 – Состав электролитов для электроосаждения сплава Zn-Ni (г/л)

	Кислый (pH = 3)	Слабо- кислый (pH = 4)	Нейтральный (pH = 7)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	–	125	–
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	–	75	–
$ZnO$	–	–	15
$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$	200	–	–
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	150	–	90
$NH_4Cl$	250	–	250
$H_3BO_3$	–	25	30
$CH_3COOH$	40	–	–

В качестве катода использовались индифферентные подложки из низкоуглеродистой стали 08кп. Площадь поверхности катода, на которой осаждалось покрытие, во всех экспериментах была фиксирована – 240 мм<sup>2</sup>. Из кислого и слабокислого электролитов электроосаждение покрытий проводилось при плотности катодного тока 2 А/дм<sup>2</sup>, из нейтрального – при плотности катодного тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

В процессе электроосаждения сплава электролит подвергался воздействию рентгеновского излучения. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская установка с молибденовым анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 0,707 \text{ \AA}$ ) при напряжении на трубке 50 кВ и силе тока 15 мА. Мощность экспозиционной дозы на расстоянии 10 см от рентгеновской трубки составляла  $P_{\text{экс}} \approx 100 \text{ кР/ч}$ .

Измерение микротвердости образцов по Берковичу проводилось на динамическом ультрамикротвердомере SHIMADZU DUN 202. Нагрузка на индентор составляла 10 мН. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М при возвратно-поступательном движении исследуемой поверхности под сферическим индентором из сплава ВК8 при нагрузке 20 мН в условиях сухого трения. Шероховатость измерялась посредством профилометра с индуктивным преобразователем и алмазной иглой, радиус закругления которой 10 мкм. Исследование морфологии поверхности Zn-Ni покрытий проводилось с применением растрового электронного комплекса (МРСА)LEO-1455VP, а также сканирующего зондового микроскопа Solver

R4-PRO. Рентгеновский фазовый анализ проведён на дифрактометре ДРОН 4.0 с использованием  $K_{\alpha}$ -излучения меди.

### 2 Результаты и их обсуждение

При исследовании механических свойств была обнаружена немонотонная зависимость микротвёрдости от кислотности электролита, обусловленная различием в элементном и, как следствие, фазовом составе электроосажденных покрытий. Среди образцов, осажденных из кислого, слабокислого и нейтрального электролита, наибольшую микротвёрдость имеют те, которые сформированы из нейтрального электролита (рисунки 2.1). Из электролита данного типа формируются сплавы, в которых концентрация никеля составляет 14 ат. % [4]. Из кислого электролита кристаллизуются осадки, в которых концентрация никеля не превышает 10 ат. % При соотношении никеля в цинкникелевых сплавах от 10% до 20% фазовое состояние должно соответствовать твёрдому раствору  $Ni_5Zn_{21}$  [5], [6], который характеризуется повышенной прочностью и хорошими механическими свойствами. Как установлено в результате рентгеноструктурного анализа, из кислого и нейтрального электролита формируются гомогенные осадки  $Ni_5Zn_{21}$ . Однако покрытия, полученные из нейтрального электролита, отличаются меньшей толщиной оксидного слоя, что следует и из результатов анализа элементного состава – содержание кислорода в поверхностном слое сплава из кислого электролита равно 18%. Микротвердость покрытий, полученных из кислого электролита, на 30% меньше, чем у покрытий, осажденных из нейтрального электролита. Это может быть обусловлено более низким содержанием никеля в сплавах, осажденных из кислого электролита, по сравнению с его содержанием в покрытиях из нейтрального электролита. Кроме того, известно [7], что в растворах, содержащих аммониевые соли, цинк и никель присутствуют в виде аммиачных комплексных катионов. Комплексные соединения металлов в нейтральных электролитах, как правило, имеют большие константы устойчивости по сравнению с их константами устойчивости в кислых растворах, чем обеспечиваются их высокая поляризуемость и сближение потенциалов выделения металлов, способствующее увеличению содержания легирующего металла в сплаве. Вследствие этого в покрытиях, осажденных из нейтрального электролита, содержание никеля больше, чем в покрытиях, осажденных из кислого электролита. Поэтому при одинаковом фазовом составе сплавов микротвёрдость покрытий, полученных из нейтрального электролита, выше, чем микротвёрдость покрытий, осажденных из кислого электролита.

Микротвердость покрытий, сформированных из слабокислого электролита, на 66% ниже, чем микротвёрдость покрытий, осаждённых из нейтрального электролита, и на 47% ниже, чем у покрытий, полученных из кислого электролита. При исследовании элементного и фазового состава контрольных образцов обнаружено, что содержание никеля в сплавах не превышает 4 ат.%, и они являются многофазными. Данные сплавы представляют собой эвтектическую смесь Zn и Ni [5].

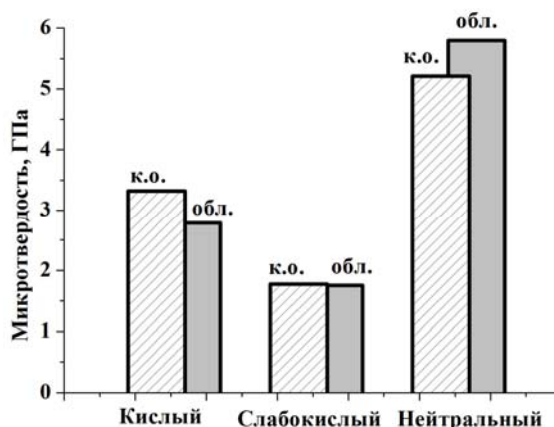


Рисунок 2.1 – Микротвердость Zn-Ni-сплавов, осаждённых из электролитов различной кислотности (к.о. – контрольные образцы; обл. – образцы, полученные в условиях облучения)

Как видно на рисунке 2.1, действие рентгеновского излучения в процессе формирования покрытий из нейтрального электролита обуславливает возрастание микротвердости, из кислого – её снижение, а на микротвердость покрытий из слабокислого электролита не влияет. Это связано, в первую очередь, с изменением фазового и элементного состава покрытий, осаждённых в условиях облучения. Например, покрытия, осаждённые из слабокислого электролита в поле рентгеновского излучения, представляют смесь Zn, Ni и твёрдого раствора никеля в цинке  $Ni_3Zn_{21}$ . Однако, как можно заключить по относительной интенсивности рефлексов на дифрактограммах, содержание  $Ni_3Zn_{21}$  настолько мало, что эта структурная составляющая не вносит существенного вклада в повышение микротвёрдости. При облучении кислого электролита осаждаются покрытия такого же фазового состава, каков он у контрольных образцов, однако их микротвёрдости на 16% меньше микротвёрдости контрольных покрытий, что обусловлено активными окислительными процессами, протекающими на поверхности покрытий, а также высокой кислотностью электролита.

Микротвёрдость покрытий, осаждённых в условиях облучения из нейтрального электролита, на 18% больше, чем микротвёрдость

контрольных образцов, и её величина при увеличении глубины проникновения индентора монотонно убывает до значения, соответствующего микротвёрдости необлученных покрытий. Таким образом, действие рентгеновского излучения в процессе формирования покрытий обуславливает упрочнение их поверхностного слоя. Следует отметить, что содержание никеля в покрытиях, сформированных в поле рентгеновского излучения, составляет 17 ат. %.

Результаты исследований микротвердости цинкникелевых сплавов хорошо коррелируют с результатами трибологических испытаний. Например, коэффициент трения образцов, осаждённых из слабокислого электролита, выше, чем коэффициент трения покрытий из кислого и нейтрального электролита. При этом наблюдаются сильные флуктуации, связанные с проявлением абразивного износа, обусловленного разрушением поверхностного слоя покрытий индентором (рисунок 2.2). Это вполне ясно, так как поверхность данных покрытий сильно развита и рыхлая.

Обнаружено также, что при воздействии рентгеновского излучения в процессе электроосаждения Zn-Ni-сплавов из слабокислого электролита, формируются осадки с несколько пониженным значением коэффициента трения – коэффициент трения образцов, полученных в условиях облучения, на 16% ниже коэффициента трения контрольных образцов. Это может быть обусловлено, кроме прочего, уменьшением шероховатости поверхности. Средняя шероховатость  $R_a$  поверхности образцов, полученных в условиях облучения, на 29% ниже, чем у контрольных образцов.

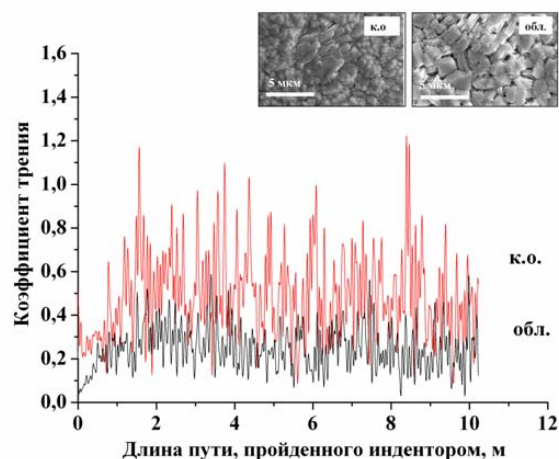


Рисунок 2.2 – Зависимость коэффициента трения Zn-Ni-сплавов, осаждённых из слабокислого электролита, от длины пути, пройденного индентором (к.о. – контрольный образец; обл. – облучённый образец)

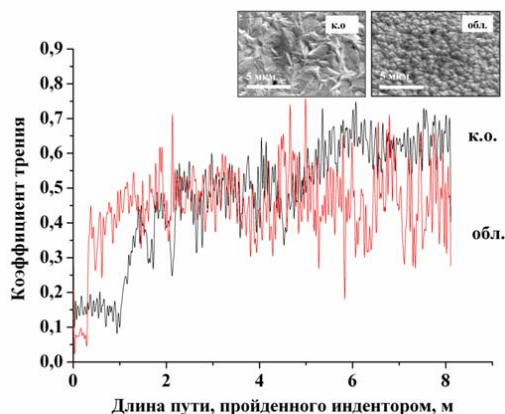


Рисунок 2.3 – Зависимость коэффициента трения Zn-Ni-сплавов, осаждённых из нейтрального электролита, от длины пути, пройденного индентором (к.о. – контрольный образец; обл. – облучённый образец)

У покрытий, полученных из нейтрального электролита, действием рентгеновского излучения в процессе их формирования обусловлено снижение абразивного износа и коэффициента трения на 43% (рисунок 2.3). При этом значение средней шероховатости таких покрытий уменьшается от 0,08 мкм до 0,06 мкм. Коэффициент трения и абразивный износ образцов, осаждённых из кислого электролита в условиях облучения, значительно выше этих показателей для контрольных образцов (рисунок 2.4). Возможно, это связано с увеличением содержания цинка и снижением содержания кислорода в поверхностном слое покрытия.

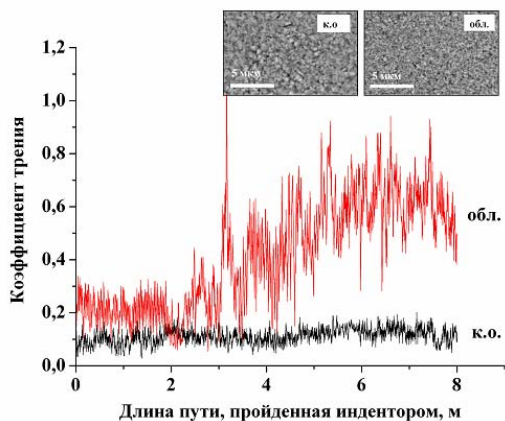


Рисунок 2.4 – Зависимость коэффициента трения Zn-Ni-сплавов, осаждённых из кислого электролита, от длины пути, пройденного индентором (к.о. – контрольный образец; обл. – облучённый образец)

#### Заключение

Анализируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

– действие рентгеновского излучения способствует формированию покрытий с более тонким оксидным слоем и повышенным содержанием никеля в сплавах, что следует из результатов

исследования микроморфологии поверхности, элементного и фазового состава Zn-Ni-сплавов, осаждённых из кислого, слабокислого и нейтрального электролита;

– действие рентгеновского излучения на рН-нейтральный электролит в процессе осаждения обуславливает формирование Zn-Ni покрытий с упрочненным поверхностным слоем. Микротвёрдость облучённых образцов на 15% больше, а коэффициент трения на 43% меньше, чем у контрольных образцов, полученных в идентичных условиях, но в отсутствие облучения. Покрытия, осаждённые из кислого электролита в поле рентгеновского излучения, отличаются от контрольных образцов меньшей микротвёрдостью и большим коэффициентом трения. Микротвёрдость и коэффициент трения Zn-Ni-покрытий, осаждённых из слабокислого электролита в поле рентгеновского излучения, незначительно отличаются от соответствующих параметров покрытий, сформированных в отсутствие облучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / В.В. Окулов. – М. : Глобус, 2008. – 252 с.
2. Mendi, E. Influence of magnetic field on the electrodeposition of Ni-Co alloy / E. Mendi, W.J. Basirun, Yatimah Alias. // J. Chem. Sci. – 2010. – Vol. 122, №2. – P 279–285.
3. Ершов, Б.Г. Атомы, ионы в необычных состояниях окисления и малые кластеры металлов в водных растворах / Б.Г. Ершов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 4. – С. 644 – 653.
4. Валько, Н.Г. Моделирование электроосаждения сплавов Zn-Ni из кислого и нейтрального электролитов при воздействии рентгеновского излучения / Н.Г. Валько, И.И. Кургузенкова // Материалы, технологии, инструменты, 2011. – Т. 16, № 2 – С. 34–38.
5. Влияние отжига на структуру и свойства Zn-Ni покрытий, электроосаждённых при воздействии рентгеновского излучения / В.М. Анищик [и др.] // Тезисы докладов XLI международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. М.И. Панасюка. – М. : Университетская книга, 2011. – С. 155.
6. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М. : Металлургия, 1988. – 528 с.
7. Пурин, Б.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б.А. Пурин [и др.]. – Рига : Лиесма, 1978. – 265 с.

Поступила в редакцию 16.11.11.