

УДК 541.13; 621.35

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, С.И. Зюбанова,  
И.Ю. Ермоленко

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
61002, Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21.  
e-mail, anyutikukr@gmail.com, тел. +38 (057) 707-68-32

*Исследованы особенности электроосаждения двойных и тройных сплавов железа с молибденом и вольфрамом из цитратных электролитов на основе сульфата железа (III) на постоянном и униполярном импульсном токе. Показано, что из указанного электролита можно получать блестящие компактные покрытия, имеющие высокую адгезию к основе, с различным содержанием сплавообразующих компонентов. Существенное влияние на качество покрытий и выход по току оказывают температура и рН среды. Установлено, что применение импульсного режима способствует гомогенизации поверхностных слоев, уменьшению шероховатости покрытий и снижению в них количества неметаллических примесей. Покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах и улучшенными, в сравнении с основой, физико-механические свойства.*

В ремонтном производстве для повышения надежности и устойчивости работы действующего оборудования и восстановления изношенных поверхностей широко используются электролитические сплавы на основе железа. Преимуществами железнения являются технологическая простота и высокая производительность процесса,

доступность сырья и дешевизна получаемых покрытий. В то же время, электролитические покрытия железом отличаются чрезмерной хрупкостью и значительным наводороживанием, что негативно влияет на качество проводимых работ. Введение в состав покрытий таких покрытий дополнительных компонентов, например, никеля, хрома, молибдена [1], дает возможность нивелировать указанные негативные факторы и позволяет придать восстановленным поверхностям повышенную твердость, коррозионную стойкость, износостойкость и ряд других функциональных свойств.

Выбор молибдена и вольфрама в качестве сплавообразующих компонентов для электроосаждения двойных и тройных сплавов железа объясняется физико-химическими свойствами переходных металлов: твердостью, жаростойкостью и повышенной устойчивостью к локальным видам коррозии (питтингу и межкристаллитной). Получение новых материалов на основе железа и молибдена представляет также отдельный научный интерес, так как такие материалы проявляют достаточно высокую каталитическую активность при электрохимическом выделении водорода.

При значительном количестве научных работ по указанной тематике нерешенным остается вопрос повышения содержания тугоплавких компонентов (Mo и W) в сплаве, увеличение выхода по току и всестороннего изучения функциональных свойств получаемых покрытий.

Для электроосаждения двойных и тройных сплавов железа с молибденом и вольфрамом были использованы цитратные электролиты на основе сульфата железа (III) с добавками сульфата натрия и борной кислоты. Использование комплексных электролитов и поддержание рН среды в интервале 3,0 – 5,5 позволяет сблизить потенциалы восстановления железа и молибдена (вольфрама) и вследствие этого обеспечить соосаждение многокомпонентного сплава.

Покрyтия сплавами Fe-Mo и Fe-Mo-W формировали при комнатной температуре в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока 3,5 – 7,5 А/дм<sup>2</sup>, а также в режиме импульсного электролиза с амплитудой тока 3,5 – 7,5 А/дм<sup>2</sup> при изменении соотношения длительности импульса и паузы. В качестве подложки использовали образцы из стали марки 3, стали марки 20 и серого чугуна.

Состав полученных покрытий определяли рентгено-флуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра “СПРУТ” и энергодисперсионного INCA Energy 350. Морфологию покрытий исследовали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40XVP.

Исследование коррозионной стойкости гальванических покрытий двойными и тройными сплавами Fe с Mo и W проводили в растворах различной кислотности на фоне 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, скорость коррозии определяли методом анализа поляризационных зависимостей.

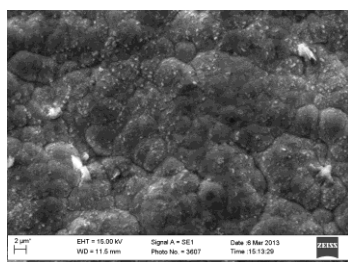
Управлять составом электролитических сплавов железа с молибденом и вольфрамом можно за счет изменения pH электролита, соотношения солей сплавообразующих металлов в растворе и режимов электролиза.

В гальваностатическом режиме и в режиме импульсного электролиза осаждаются равномерные светлые блестящие покрытия сплавом Fe-Mo с характерным для молибдена голубоватым отливом, а включение вольфрама в состав сплава придает покрытиям серебристо-серый оттенок. Скорость осаждения электролитических сплавов Fe-Mo (Fe-Mo-W) во всех режимах является достаточно высокой (до 20 мкм/час), выход по току составляет 60-85 %, что существенно превышает показатели известных электролитов и режимов нанесения покрытий сплавами Fe [2]. Увеличение доли молибдатов и вольфраматов в электролите способствует повышению содержания тугоплавких металлов в сплаве, а повышение концентрации сульфата Fe (III) более 0,15 М – наоборот, – к резкому уменьшению их

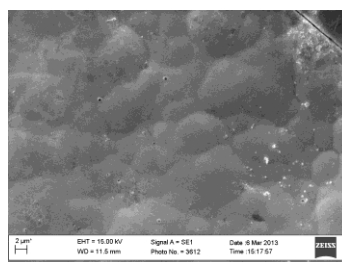
содержания в покрытиях. Повышение pH электролита до 5,0-5,5 стимулирует интенсивное осаждение Mo и W в сплав, но негативно сказывается на стабильности электролита и качестве получаемых покрытий.

Исследование морфологии и топографии поверхностей полученных сплавов (рис. 1) показало, что полученные в гальваностатическом режиме сплавы Fe с Mo и W имеют значительную шероховатость с достаточно высоким содержанием неметаллических включений кислорода и углерода (рис. 1 а, в), что объясняется их адсорбцией из воздуха на развитой поверхности покрытий. Применение униполярного импульсного тока позволяет повысить равномерность поверхности и содержание тугоплавких металлов, а также сократить содержание неметаллических примесей (рис. 1 б, г).

Исследование коррозионной стойкости покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом в средах различной кислотности показало, что полученные двойные и тройные сплавы демонстрируют существенное повышение химического сопротивления во всех модельных средах по сравнению с материалом подложки (сталью марки 3). При этом, на коррозионное поведение электролитических покрытий оказывает влияние не только pH среды, но также состав и морфология поверхности. Сплавы Fe-Mo и Fe-Mo-W, полученные нестационарным электролизом, согласно анализу поляризационных зависимостей, имеют более высокую коррозионную стойкость, чем покрытия, сформированные в условиях стационарного электролиза, что объясняется более равномерной поверхностью покрытий и большим содержанием легирующих компонентов.



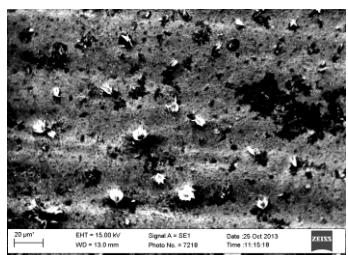
Fe – 55,65  
Mo – 28,76  
O – 8,92  
C – 6,67



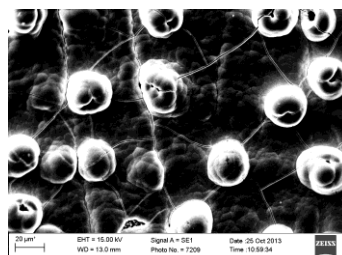
Fe – 67,6  
Mo – 21,53  
O – 6,02  
C – 4,85

а

б



Fe – 35,87  
Mo – 23,08  
W – 2,83  
O – 15,41  
C – 13,08



Fe – 43,46  
Mo – 36,75  
W – 7,48  
O – 7,21  
C – 5,10

в

г

Рис. 1. Морфология и состав (% мас.) покрытий сплавами Fe-Mo (а, б) и Fe-Mo-W (в, г), полученных в стационарном (а, в) и импульсном (б, г) режимах

Включение молибдена и вольфрама в гальванические сплавы железа позволяет повысить микротвердость получаемых покрытий в 2-2,5 раза по сравнению с подложкой.

Таким образом, установлено, что на состав и свойства двойных и тройных сплавов железа влияет соотношение солей сплавообразующих компонентов в цитратном электролите, pH раствора и режим электролиза. Покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W проявляют повышенные физико-механические и коррозионностойкие свойства и могут быть рекомендованы как перспективные в ремонтной практике для восстановления и упрочнения изношенных поверхностей.

### Литература

1. Пиявский Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. Киев: Техника, 1975. 176 с.
2. Пат. 2174163 РФ, МПК7 С25 D3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден.