

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**КАРАКУРКЧИ ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА**



УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ  
СПЛАВАМИ ЗАЛІЗА З МОЛІБДЕНОМ І ВОЛЬФРАМОМ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Ведь Марина Віталіївна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Кунтий Орест Іванович,**  
Національний університет  
“Львівська політехніка”, м. Львів,  
професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Скнар Юрій Євгенович,**  
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний  
університет”, м. Дніпропетровськ,  
старший науковий співробітник Науково-дослідного  
інституту гальванохімії

Захист відбудеться “02” липня 2015 року о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розіслано “28” травня 2015 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток техніки і модернізація обладнання у багатьох галузях промисловості України висувають підвищені вимоги до фізико-механічних властивостей конструкційних металів і сплавів, а також наявності сучасних технологій ремонту, що забезпечать швидке та повне відновлення експлуатаційних характеристик та властивостей матеріалів при мінімальних термінах технічного обслуговування та високій якості виконаних робіт.

На даний час широкого застосування набули технології поверхневого зміцнення та ремонту шляхом гальванохімічного відновлення зношених поверхонь за рахунок нанесення покриттів твердим Cr, Fe, Ni, Cu, Zn та ін.

При цьому найбільш перспективним методом відновлення вважається електролітичне нанесення покриттів залізом. Особливе місце серед тонкошарових матеріалів посідають композиційні та електролітичні сплави на основі заліза, яким приділено значну увагу в роботах відомих вчених Е.І. Podlaha-Murphy, Ф.Й. Данилова, В.В. Артемчука, В.І. Серебровського та інших. Втім подальшого дослідження потребують питання, пов'язані зі співосадженням заліза з молібденом і вольфрамом, враховуючи можливість підвищення корозійної стійкості та опору до найбільш небезпечних локальних видів корозії (пітингової, щілинної, біметалевої та ін.), а також фізико-механічних та триботехнічних характеристик деталей із найпоширеніших конструкційних матеріалів (низьколегованої сталі та чавуну), – як головних технічних параметрів, що забезпечують підвищення ресурсу нових та відновлених поверхонь, а відтак і надійність виробів в цілому. Крім того, існує і суто технологічна проблема практичного застосування електролітів залізнення, пов'язана з їхньою нестабільністю, розв'язання якої також може бути суттєвим внеском в ресурсо- та енергозаощадження гальванохімічних технологій.

Отже, створення наукових основ селекції сплавотвірних компонентів, обґрунтування співвідношення їх концентрацій в електроліті та технологічних режимів осадження покриттів Fe-Mo, Fe-Mo-W для керування складом, морфологією, а відтак і експлуатаційними властивостями функціональних покриттів є актуальним завданням, яке визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ “ХП” у рамках завдань держбюджетних НДР: МОН України “Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурованих покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій” (ДР № 0110U001244) та “Розробка високоефективних фізико-хімічних методів створення наноструктурованих матеріалів для систем акумулювання енергії та знешкодження техногенних забруднень” (ДР № 0113U000437), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів; МО України “Захисні покриття сплавами заліза для захисту вузлів та агрегатів озброєння і засобів військ РХБ захисту від корозії” (шифр “НАДІЙНІСТЬ”), в якій здобувач була відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – розробка електрохімічної технології формування функціональних покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом для підвищення корозійного опору, фізико-механічних та триботехнічних характеристик поверхні низьколегованої сталі та чавуну.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні *задачі*:

- визначити кінетичні параметри і запропонувати емпіричний механізм процесу співосадження заліза з молібденом і вольфрамом з електролітів на основі Fe (III);
- обґрунтувати співвідношення концентрацій сплавотвірних металів і лігандів та розробити стабільний електроліт для одержання покриттів заданого складу на підкладках із низьколегованої сталі та чавуну;
- експериментально визначити вплив режимів і параметрів електролізу на склад, структуру, шорсткість і морфологію покриттів, швидкість осадження та ефективність процесу;
- встановити функціональні властивості електролітичних сплавів: корозійну стійкість в середовищах різної агресивності, фізико-механічні властивості (мікротвердість, адгезію до матеріалу підкладки, триботехнічні характеристики) та їх зв'язок зі складом, структурою та морфологією поверхневих шарів;
- запропонувати принципову технологічну схему електрохімічного осадження покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом;
- провести дослідно-промислові випробування електролітів та режимів електролізу, властивостей сформованих покриттів на деталях різної конфігурації та придатності розробленої технологічної схеми для зміцнення поверхні виробів з низьколегованої сталі та чавуну.

*Об'єкт дослідження* – іонні рівноваги в об'ємі електроліту та хімічні й електрохімічні процеси в приелектродному шарі, які відбуваються при співосадженні заліза з молібденом і вольфрамом.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності та технологічні параметри електроосадження сплавів, функціональні властивості покриттів.

**Методи дослідження.** Під час виконання дисертаційної роботи використано сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Кінетичні параметри процесів сплавотворення визначали методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА) на потенціостаті ПІ-50.1. Хімічний склад та морфологію синтезованих покриттів визначали методами рентгенофлуоресцентного та мікрорентгеноспектрального аналізу, структуру покриттів встановлювали за даними рентгенофазового аналізу. Топографію і шорсткість поверхні сформованих сплавів аналізували за допомогою сканівного зондового мікроскопу АСМ NT-206. Корозійну стійкість покриттів визначали методом поляризаційного опору і гравіметрично, міцність зчеплення покриттів з основним металом – металографічно й методами полірування, зламу та нагріву, триботехнічні характеристики – за коефіцієнтом тертя та показниками зносостійкості. Вихід за струмом електролітичних сплавів визначали гравіметрично.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

*Вперше:*

експериментально встановлено послідовність стадій процесу співосадження заліза з молібденом і вольфрамом та запропоновано схему хімічних (гідроліз катіонів, протонування / депротонування ліганду, утворення / дисоціація комплексів) і електрохімічних реакцій (розряд, ускладнений попередньою хімічною реакцією), що складає наукове підґрунтя технології електрохімічного одержання подвійних і потрійних сплавів заліза з тугоплавкими металами.

Показано, що з цитратних електролітів на основі Fe (III) в інтервалі pH 3,0–4,0 відновлення легуючих компонентів відбувається з гетероядерного комплексу  $[\text{FeHCitMO}_4]^-$ , (де M = Mo, W), а заліза – додатково з гідроксокатіонів  $\text{FeOH}^{2+}$ , що забезпечує одержання компактних блискучих покриттів аморфної структури;

за результатами експериментів визначено співвідношення концентрацій  $\text{Fe}^{3+}$ , оксометалатів і цитрату, які забезпечують стабільну роботу електроліту при проходженні електрики в кількості  $100 \text{ A} \cdot \text{год}/\text{дм}^3$  без корегування складу та pH, а також одержання покриттів із заданим вмістом компонентів Mo – до 40 мас. %, W – до 25 мас. % (в перерахунку на метал) при швидкості осадження 25–30 мкм/год. та ефективності електролізу 65–87 %;

експериментально встановлено, що процес сплавоутворення перебігає в режимі змішаної кінетики, тому електроосадження доцільно проводити як на постійному струмі густиною 3,0–5,5  $\text{A}/\text{дм}^2$ , так і імпульсним струмом амплітудою 3,5–6,5  $\text{A}/\text{дм}^2$  при тривалості імпульсу / паузи (1–10)/(5–20) мс, що зменшує внесок хімічної стадії дисоціації комплексів в загальне гальмування процесу та забезпечує гнучке керування складом і морфологією покриття;

на основі експериментальних досліджень визначено, що підвищення густини струму сприяє формуванню покриттів, збагачених молібденом і вольфрамом, причому означені метали відновлюються у сплав конкурентно внаслідок змінення швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових зі зміненням поляризації;

доведено, що імпульсний режим забезпечує формування покриттів з меншою шорсткістю, поруватістю та більшим вмістом легуючих металів за рахунок перерозподілу швидкостей електрохімічних і хімічних реакцій в період імпульсу та паузи, а також відновлення проміжних оксидів молібдену і вольфраму ад-атомами водню;

визначено, що підвищення корозійної стійкості багатокомпонентних сплавів Fe-Mo і Fe-Mo-W у кислому середовищі зумовлене кислотним характером оксидів тугоплавких компонентів, у нейтральному – опором пітингової корозії, та загалом перевищує хімічний опір сталі та чавуна;

доведено, що подвійні Fe-Mo і потрійні Fe-Mo-W електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 2–3 рази, а чавуну – у 4–5 разів, причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує зростання механічних характеристик, а підвищення фізико-механічних та триботехнічних властивостей електролітичних сплавів зумовлено утворенням аморфної структури покриттів.

В роботі розвинуто теоретичні основи співосадження заліза з тугоплавкими металами, за якими однією з передумов одержання якісних покриттів є використання цитратних електролітів на основі Fe (III).

**Практичне значення отриманих результатів** для електрохімічної галузі полягає у розробці складів стабільних електролітів і режимів електрохімічного осадження покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W, які за фізико-хімічними і механо-триботехнічними властивостями перевершують матеріал підкладок та можуть бути застосовані для зміцнення поверхні деталей зі сталі і чавуну та у ремонтних технологіях. Ефективність запропонованої технології електрохімічного

формування функціональних покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом (патенти України на корисну модель № 86660, № 93318, № 94272) підтверджена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань електролітів та режимів електролізу в Центральній лабораторії ДП “Завод імені В.О. Малишева” (м. Харків). Електролітичні покриття Fe-Mo та Fe-Mo-W, сформовані в запропонованих режимах на зразках із низьколегованих сталей та чавунів, протестовані у ЦЛ ДП “Завод імені В.О. Малишева” на встановлення фізико-механічних (адгезія до основного металу, мікротвердість) та триботехнічних властивостей (коефіцієнт тертя, зносостійкість) та використані для нанесення на дослідно-промислову партію деталей вертикальної передачі тепловозного дизелю типу 10Д100 й маслознімні поршневі кільця тепловозних дизельних двигунів. Випробування антикорозійних властивостей тонкоплівкових гальванічних покриттів сплавами Fe-Mo й Fe-Mo-W у Науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі при Головному Управлінні МВС України в Харківській області у корозійних середовищах підтвердило їх високу захисну дію в умовах агресивних середовищ, що містять продукти згорання та вибухового перетворення порохів, внаслідок чого вказані покриття можуть бути використані як захисні для гідродинамічних руйнівачів вибухових пристроїв.

Теоретичні матеріали та практичні результати наукових досліджень використано у навчальному процесі факультету військової підготовки НТУ “ХП” для курсантів напрямів підготовки 6.050502 “Інженерна механіка” та 6.040101 “Хімія” на кафедрах бронетанкового озброєння та військової техніки і хімії та бойових токсичних хімічних речовин під час навчальних та факультативних занять.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, виконання досліджень кінетичних особливостей співосадження заліза з тугоплавкими металами, визначення впливу технологічних параметрів на ефективність електролізу, склад і структуру поверхні покриттів, тестування корозійної стійкості електролітичних сплавів у середовищах різної агресивності та їх фізико-механічних властивостей, обробка та узагальнення результатів досліджень, участь у випробуваннях і впровадженні. Рентгенофазовий, рентгеноспектральний аналіз та сканівна електронна мікроскопія проведені із залученням фахівців та обладнання Фізико-механічного інституту (ФМІ) ім. Г.В. Карпенка НАН України та Харківського національного університету радіоелектроніки (ХНУРЕ).

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на: XIII і XIV Міжнародних науково-практичних конференціях “Інтегровані технології та енергозбереження (ІТЕ-2013 і ІТЕ-2014)” (м. Харків, 2013, 2014 рр.); VII і VIII Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Донецьк, 2013, 2014 рр.); XXIV Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів “Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи (“КМН-2013”)” (м. Львів, 2013 р.); IV науково-технічній конференції “Проблемні питання розвитку

озброєння та військової техніки” (м. Київ, 2013 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія і практика)” (м. Харків, 2014 р.); III Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції “Сучасні технології у промисловому виробництві” (м. Суми, 2014 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції “Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения (“Казантип-ЕКО-2014”)” (м. Харків, 2014 р.); XII Міжнародній конференції-виставці “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів (“Корозія-2014”)” (м. Львів, 2014 р.); VI Міжнародній науковій конференції “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии (“Электрохимия-2014”)” (м. Іваново, 2014 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я (“MicroCAD-2014”)” (м. Харків, 2014 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Новітні технології розвитку конструкції, виробництва, експлуатації, ремонту і експертизи автомобіля” (м. Харків, 2014 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 23 наукових публікаціях, з них: 9 статей у фахових наукових виданнях України (2 статті в іноземних фахових виданнях, з яких 1 – у наукометричній базі Scopus); 3 патенти України на корисні моделі, 11 – матеріали конференцій.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 209 сторінок, з них: 72 рисунки по тексту; 21 таблиця по тексту; 3 таблиці на 3 сторінках; 5 рисунків на 5 сторінках; список використаних джерел з 208 найменувань на 24 сторінках; 7 додатків на 23 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано науково-технічну актуальність роботи, сформульовано мету і завдання, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, надано наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячений всебічному аналізу джерел науково-технічної інформації щодо фізико-механічних властивостей покриттів залізом та його сплавами, природи і складу електролітів та режимів одержання покриттів заліза, особливостей співосадження заліза з тугоплавкими металами у сплав; віддзеркалено сучасний стан та існуючі проблемні питання. Відзначено доцільність використання цитратних електролітів на основі феруму (III) для одержання подвійних і потрійних сплавів заліза за присутності оксоаніонів окиснювальної дії (молібдатів і вольфраматів).

У **другому розділі** описано використані матеріали, реактиви і методику експериментів, застосовану технічну апаратуру; надано алгоритми обробки експериментальних даних та аналізу одержаних результатів. Як матеріал основи для осадження сплавів використовували сталь марок 3 і 20, а також чавун марки СЧ 18. Для приготування електролітів використовували реактиви марки “х.ч.” та “ч.д.а.”. Кінетику катодних реакцій досліджували методами ЛВА зі швидкістю розгортки потенціалу ( $s$ ) 0,002–0,1 В/с. Поляризаційні вимірювання проводили

на потенціостаті П-50.1 з автоматичною реєстрацією даних. Корозійну стійкість покриттів визначали методом поляризаційного опору і гравіметрично при експозиції зразків з покриттям у розчинах різної мінералізації: 0,001 моль/дм<sup>3</sup> NaOH (рН 10), 0,001 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН 3) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 3 %-му розчині NaCl (рН 7). Хімічний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному (“СПРУТ”) та енерго-дисперсійному (INCA Energy 350) спектрометрах, фазовий склад – структурним аналізом з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0. Морфологію покриттів досліджували сканівними мікроскопами: електронним ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ) та зондовим NT-206 (ХНУРЕ). Дослідження механічних властивостей електролітичних сплавів заліза проводили з використанням мікротвердоміра ПМТ-3 та металографічного мікроскопу НЕОРНОТ-21. Трибологічні дослідження проводили з використанням серійної машини тертя (2070 СМТ-1) та машини тертя зі зворотньо-поступальним рухом (МТЗПР).

У **третьому розділі** на основі експериментальних досліджень запропоновано *гіпотезу* про можливість електрохімічного осадження сплавів заліза з молібденом і вольфрамом з комплексних цитратних електролітів на основі солей феруму (III) і оксометалатів та керування їх складом, морфологією і властивостями; обговорено особливості катодних реакцій за участю Fe (III), а також кінетику його співосадження з молібденом і вольфрамом.

На підставі аналізу іонних рівноваг у цитратних електролітах за присутності Fe (III) показано, що залежно від рН розчину утворюються комплекси різного складу: в інтервалі рН 2,5–3,5 домінують [FeHCit]<sup>+</sup>, з підвищенням рН ступінь протонування ліганду зменшується, а ступінь гідролізу Fe (III) зростає. Втім аналіз даних ЛВА, концентраційних залежностей і кінетичних критеріїв ( $\alpha$ , порядки реакції ( $p_i$ ) за іонами Fe<sup>3+</sup> і Cit<sup>3-</sup>) свідчить, що відновлення заліза відбувається з наведених комплексів та частково – з іонів FeOH<sup>2+</sup> у дві стадії, перша з яких Fe (III) → Fe (II) є лімітуючою:



і ускладнена адсорбцією. Друга стадія відновлення Fe (II) з різних адсорбованих форм (2, 3) до металу супроводжується вивільненням ліганду або гідроксид-іону:



Відзначено, що при введенні в електроліт Fe<sup>3+</sup>–Cit<sup>3-</sup> оксомолібдату спостерігається зсув потенціалів піка у позитивний бік (рис. 1), тобто осадження сплаву відбувається з деполіризацією. При співвідношенні концентрацій сплавотвірних компонентів і ліганду в електроліті Fe<sup>3+</sup> : Cit<sup>3-</sup> : MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1:1,5:0,3 спостерігається зростання густини струму піка, але подальше збільшення вмісту молібдатів у розчині недоцільно, оскільки швидкість процесу знижується. Це пояснюється утворенням іонів НМо<sub>2</sub>О<sub>7</sub><sup>-</sup> при надлишку молібдат-іонів за рН 3,3, а відповідно істинна концентрація мономолібдатів, які беруть участь у формуванні



гетероядерних комплексів  $[\text{FeHCitMoO}_4]^-$ , з яких молібден співосаджується до сплаву, зменшується.

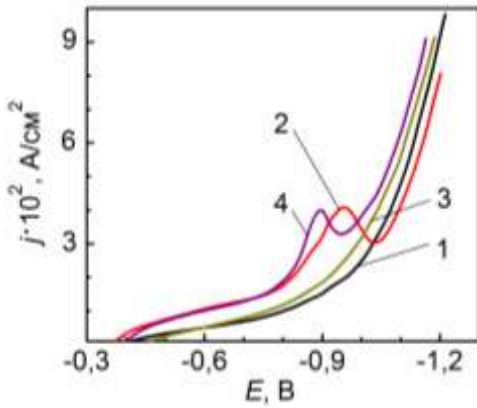


Рисунок 1 – Катодні поляризаційні залежності на сталевому електроді в електроліті на основі 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1) при  $c(\text{Cit}^{3-})=0,03$  М і концентраціях компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:

2 – 0,02  $\text{Fe}^{3+}$ ;

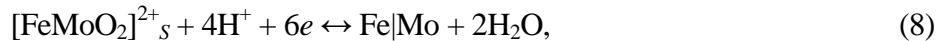
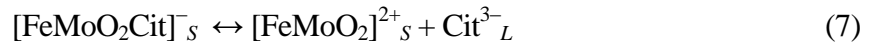
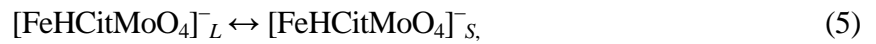
3 – 0,006  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;

4 – 0,02  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,006  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

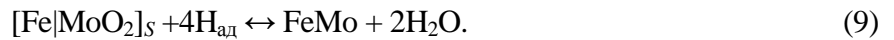
Швидкість розгортки потенціалу  $s = 2 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Порядок реакції за іонами  $\text{MoO}_4^{2-}$ , розраховані значення  $\alpha_z$ , як і лінійний характер залежності  $E_p - \sqrt{s}$ , свідчать про стадійний механізм відновлення молібдену (VI) через формування оксидів змінної валентності. На підставі аналізу отриманих експериментальних даних можна вважати, що паралельно

(1 – 4) відбувається співосадження молібдену з залізом у сплав за стадіями:



очевидно, що частина проміжного оксиду молібдену (IV) може відновлюватись у наступній хімічній реакції ад-атомами гідрогену



Показано, що механізм співвідновлення заліза з вольфрамом у сплав аналогічний до реакцій (5 – 9). Однак, виходячи з меншої окиснювальної здатності вольфраматів, їх відновлення до потрібного сплаву відбувається конкурентно з молібдатами (табл. 1). Якщо концентрація  $\text{WO}_4^{2-}$ -іонів менша за вміст молібдатів, то цілком передбачувано, що перші будуть програвати у конкуренції за місце в гетероядерному комплексі, що підтверджують негативні значення  $p_i$  за вольфрамат-іонами. Навпаки, збільшення концентрації вольфраматів підвищує імовірність утворення комплексів за їх участю, отже і концентрація частинок  $[\text{FeHCitWO}_4]^-$  буде зростати.

Таблиця 1 – Кінетичні параметри відновлення сплаву Fe-Mo-W з цитратних електролітів (фон 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $s = 2 \cdot 10^{-2}$  В/с)

$c(\text{Fe}^{3+})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Cit}^{3-})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$c(\text{MoO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$c(\text{WO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$X_c$	$p_i$
0,02	0,03	0,006	$\leq 0,006$	0,2	-0,33
			$\geq 0,006$	-1	0,5

Розрахунок концентраційного критерію  $X_c$  та порядку реакції  $p_i$  за вольфрамат-іонами дозволяє визначити раціональне співвідношення концентрацій компонентів в електроліті  $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Cit}^{3-}) : c(\text{MoO}_4^{2-}) : c(\text{WO}_4^{2-})$  як 1:1,5:0,3:0,3.

Таким чином, сукупність результатів аналізу характеристичних критеріїв реакцій у розчинах різної концентрації дозволяє запропонувати механізм співосадження металів у сплави Fe-Mo і Fe-Mo-W у вигляді узагальненої схеми (рис. 2).

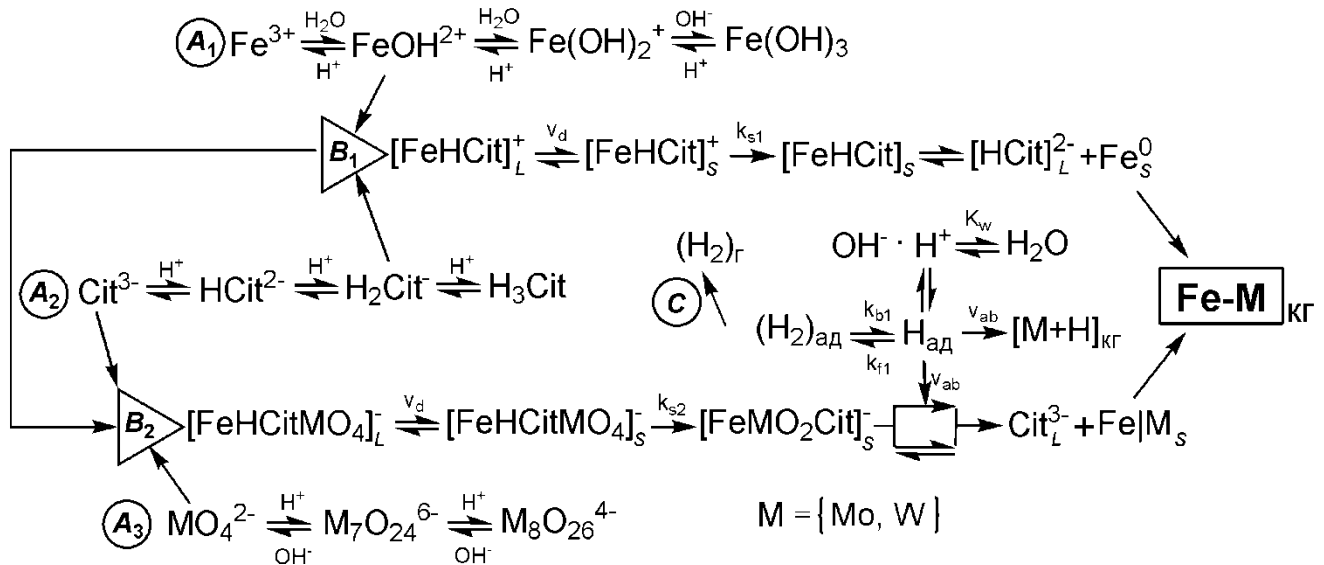


Рисунок 2 – Схема катодного осадження сплаву Fe-Mo (Fe-Mo-W) з цитратного електроліту, де  $v_d$  – швидкість дифузії компонентів з розчину до поверхні електроду;  $k_s$ ,  $k_f$ ,  $k_b$  – константи швидкості електрохімічних, прямих і зворотних хімічних реакцій відповідно

Схема включає іонні рівноваги  $A_1$ – $A_3$  (протонування / депротонування цитрату, гідроліз  $Fe^{3+}$  залежно від рН, утворення поліоксоаніонів), парціальні катодні реакції  $B_1$  і  $B_2$ , спряжені реакції відновлення молібдену та вольфраму з ферумом, паралельну реакцію виділення водню  $C$ , а також хімічне відновлення проміжних оксидів молібдену і вольфраму ад-атомами водню; утворення ад-атомів ( $s$ ,  $ад$ ) або атомів кристалічної ґратки ( $КГ$ ).

На підставі аналізу механізму катодних процесів обґрунтовано співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів і лігандів в електроліті для осадження покриттів подвійним і потрійним сплавами заліза з тугоплавкими металами.

**Четвертий розділ** містить експериментальні дослідження впливу концентрації сплавотвірних компонентів і лігандів в електроліті, рН та режимів електролізу на склад, морфологію, якість покриттів, та обґрунтування технологічного процесу електроосадження подвійних і потрійних сплавів Fe-Mo, Fe-Mo-W.

Проведені дослідження довели, що з електроліту (рН 3), складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $Fe_2(SO_4)_3$  – 0,15;  $Na_2MoO_4$  – 0,06;  $Na_2SO_4$  – 0,1;  $H_3BO_3$  – 0,1, у гальваностатичному режимі при  $j = 3,5$  А/дм<sup>2</sup> одержано світлі блискучі покриття Fe-Mo з притаманним молібдену блакитним відливом. Склад покриттів у перерахунку на метал, мас. %: Fe – 65,4 і Мо – 34,6; вихід за струмом (BC) – 79 %.

При підвищенні концентрації  $Fe_2(SO_4)_3$  вище 0,15 моль/дм<sup>3</sup> вміст молібдену в покритті знижується до 21,0–22,0 мас. %. Зниження  $c(Fe_2(SO_4)_3)$  до 0,1 і одночасне підвищення  $c(Na_2MoO_4)$  до 0,08 моль/дм<sup>3</sup> за інших рівних умов приводить до зростання вмісту молібдену до 40,0–41,0 мас. % (у перерахунку на метал), що цілком узгоджується з розглянутими іонними рівновагами в електроліті і кінетичними закономірностями катодного процесу.

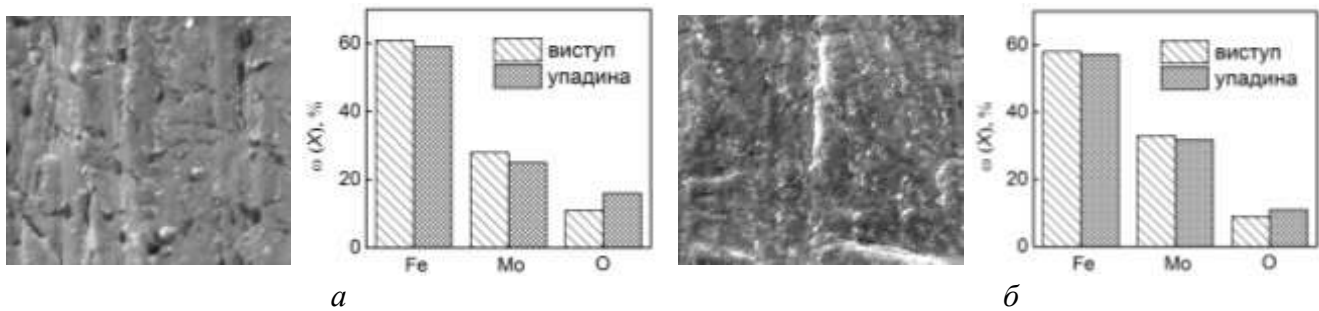


Рисунок 3 – Морфологія і масова концентрація ( $\omega$ ) елементів у покриттях Fe-Мо.  
 Режими електролізу: *a* – стаціонарний,  $j = 3,5 \text{ А/дм}^2$ ; *б* – імпульсний,  $j = 5,5 \text{ А/дм}^2$ ,  
 $\tau_i = 10 \text{ мс}$ ,  $\tau_n = 20 \text{ мс}$ . Температура  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , тривалість осадження 30 хв. Збільшення  $\times 1000$

Підвищення рН до до 5,0–6,0 приводить до збільшення вмісту молібдену у покритті до 48 мас. % (у перерахунку на метал) з одночасним зниженням ВС. Покриття розтріскується, одночасно знижується стабільність роботи електроліту, в якому після проходження електрики в кількості  $100 \text{ А} \cdot \text{год/дм}^3$  утворюється каламуть гідроксиду Fe (III). Виходячи з результатів досліджень для забезпечення стабільності електроліту і вмісту молібдену в сплаві на рівні 30,0–40,0 мас. %, оптимальним слід вважати електроліт з концентрацією сплавотвірних компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,1$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0,06-0,08$ ; інтервал рН 2,8–4,0.

Підвищення густини струму до  $6,0 \text{ А/дм}^2$  збагачує покриття залізом і знижує вміст молібдену до 22,8 мас. %, однак при цьому ВС падає до 48,5 %.

При оцінюванні топографії поверхні покриттів крім металевих компонентів було враховано вміст адсорбованих неметалічних домішок, особливо кисню, що надало можливість більш повно оцінити внесок параметрів електролізу в формування топографії поверхні катодних осадів та розподіл компонентів. Результати мікрорентгеноструктурного аналізу покриттів, нанесених в гальваностатичному режимі, вказують на суттєву різницю вмісту Fe і Mo на виступах і в упадинах поверхні та значну кількість адсорбованого кисню (рис. 3 *a*).

Використання імпульсного струму дозволяє суттєво зменшити кількість неметалічних домішок і підвищити рівномірність покриття (рис. 3 *б*) при збагаченні його молібденом і зниженні ВС порівняно зі стаціонарними умовами. Вочевидь, в період паузи перебігають хімічні реакції дисоціації комплексів заліза і гетерополісполук молібдену, що і забезпечує більш рівномірний склад на виступах і в упадинах, крім того мінімізує вплив дифузійних обмежень й адсорбції на електродний процес. В період імпульсу перебігає відновлення проміжних оксидів молібдену за реакцією (9), що і сприяє підвищенню його вмісту у сплаві.

З електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,1$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0,06$ ;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,04$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,1$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,1$  при рН 3,5 у гальваностатичному режимі  $j = 3,5-4,0 \text{ А/дм}^2$  на різних підкладках (Ст 3, Ст 20 і СЧ 18) одержано рівномірні світлі блискучі покриття сплавом Fe-Мо-W з ВС 75–85 %. При співвідношенні концентрацій молібдатів до вольфраматів в електроліті 3:2 кількість Мо в покритті (мол. %) у 5 разів вища. Це повністю узгоджується з висновком про конкурентне відновлення вольфраму і молібдену в сплав.

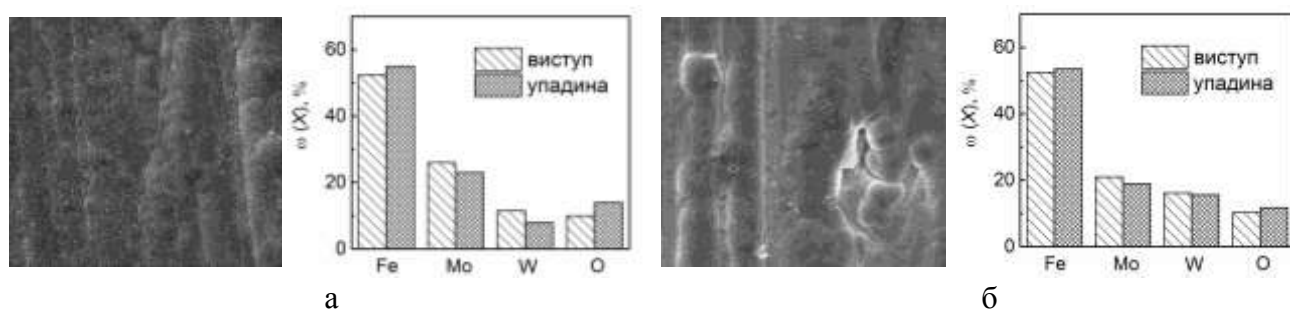


Рисунок 4 – Морфологія і масова концентрація ( $\omega$ ) елементів у покриттях Fe-Mo-W, одержаних стаціонарним електролізом,  $j = 4,0 \text{ A/дм}^2$  (а) та уніполярним імпульсним струмом,  $j = 5,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $\tau_i = 10 \text{ мс}$ ,  $\tau_n = 20 \text{ мс}$ . (б). Температура  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , тривалість осадження 30 хв. Збільшення  $\times 1000$

Підвищення концентрації солей молібдену і вольфраму в електроліті до  $0,08$  і  $0,06 \text{ моль/дм}^3$  відповідно (рН 4,0) призводить до незначного збільшення вмісту молібдену за рахунок вольфраму при сумарному вмісті тугоплавких компонентів  $55,0\text{--}56,0 \text{ мас.}\%$  (у перерахунку на метал).

Збільшення рН електроліту до  $5,0\text{--}6,0$  істотно не впливає на вміст тугоплавких компонентів, проте ВС знижується до  $50,0\text{--}60,0 \%$ , погіршується стабільність електроліту. Це пояснюється утворенням гідроксоформ феруму (III) і включенням їх до складу покриття.

Виявлено, що при підвищенні густини постійного струму до  $5,5\text{--}6,0 \text{ A/дм}^2$  спостерігається незначне (в межах  $0,5\text{--}1,0 \text{ мас.}\%$ ) підвищення вмісту легуючих компонентів у сплаві з незначним зниженням ефективності електролізу – ВС падає до  $70,0\text{--}75,0 \%$ . Покриття “підгорає” по краях, а електроліт потребує корегування рН після 2–3 годин роботи ванни. Виходячи з цього, найбільш раціональними слід вважати інтервал рН  $3,0\text{--}4,5$  і  $j$  гальваностатичного режиму  $3,5\text{--}5,5 \text{ A/дм}^2$ .

Покриття, осаджені в імпульсному режимі, збагачені тугоплавкими металами (рис. 4 б), причому містять більше вольфраму, а також відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів на виступах і в упадинах порівняно зі стаціонарним електролізом. Зростання вмісту вольфраму на виступах рельєфу порівняно з упадинами і зворотну залежність для молібдену можна пояснити наступним чином: підвищена густина струму на виступах приводить до зсуву потенціалу електрода у негативний бік, що сприяє росту швидкості відновлення вольфраматів. В той же час, в період паузи відбувається відновлення проміжних оксидів молібдену адсорбованими атомами водню переважно в упадинах рельєфу.

При підвищенні амплітуди імпульсного струму в інтервалі  $4,5\text{--}6,5 \text{ A/дм}^2$  сумарний вміст тугоплавких компонентів в покритті залишається практично постійним, збільшення вмісту вольфраму в сплаві відбувається за рахунок зниження вмісту молібдену, що узгоджується з припущенням про конкуренцію реакцій відновлення молібдатів і вольфраматів при сплавоутворенні.

Швидкість осадження покриттів сплавами Fe-Mo і Fe-Mo-W для всіх режимів електролізу і підкладок складає  $25\text{--}30 \text{ мкм/год}$ .

За результатами досліджень визначено кількісний склад електролітів і раціональні параметри електролізу, які забезпечують осадження покриттів подвійними та потрійними сплавами заліза заданого складу та морфології.

У п'ятому розділі наведено результати експериментальних досліджень структури, шорсткості поверхні та функціональних властивостей покриттів електролітичними сплавами Fe-Mo і Fe-Mo-W, результати лабораторних випробувань та дослідно-промислової перевірки результатів роботи.

Топографія поверхні гальванічних сплавів залежить як від їх складу, так і від режиму одержання. Покриття, осаджені на постійному струмі, незалежно від складу, відрізняються шорсткістю та більшим розміром зерен порівняно зі сплавами, одержаними нестационарним електролізом. Покриття Fe-Mo-W, осаджені в гальваностатичному режимі, – дрібнокристалічні, складаються з множини гострих зерен з усередненим розміром 70–100 нм, а одержані імпульсним струмом – мають згладжену поверхню з агломератами сферичних зерен розміром 0,2–0,4 мкм. Бінарні покриття Fe-Mo, осаджені в імпульсному режимі, відрізняються більшою шорсткістю поверхні та розсіюванням розмірів зерен по перетину (рис. 5 а) порівняно з потрійними сплавами Fe-Mo-W (рис. 5 б). Крім того, рельєф поверхні покриття Fe-Mo характеризується наявністю достатньо гострих виступів і упадин, тоді як для Fe-Mo-W агломерати наближаються до сферіодальних при близьких розмірах кристалітів. Це складає підґрунтя для підвищення як корозійного опору, так і фізико-механічних характеристик покриттів порівняно з матеріалом підкладки.

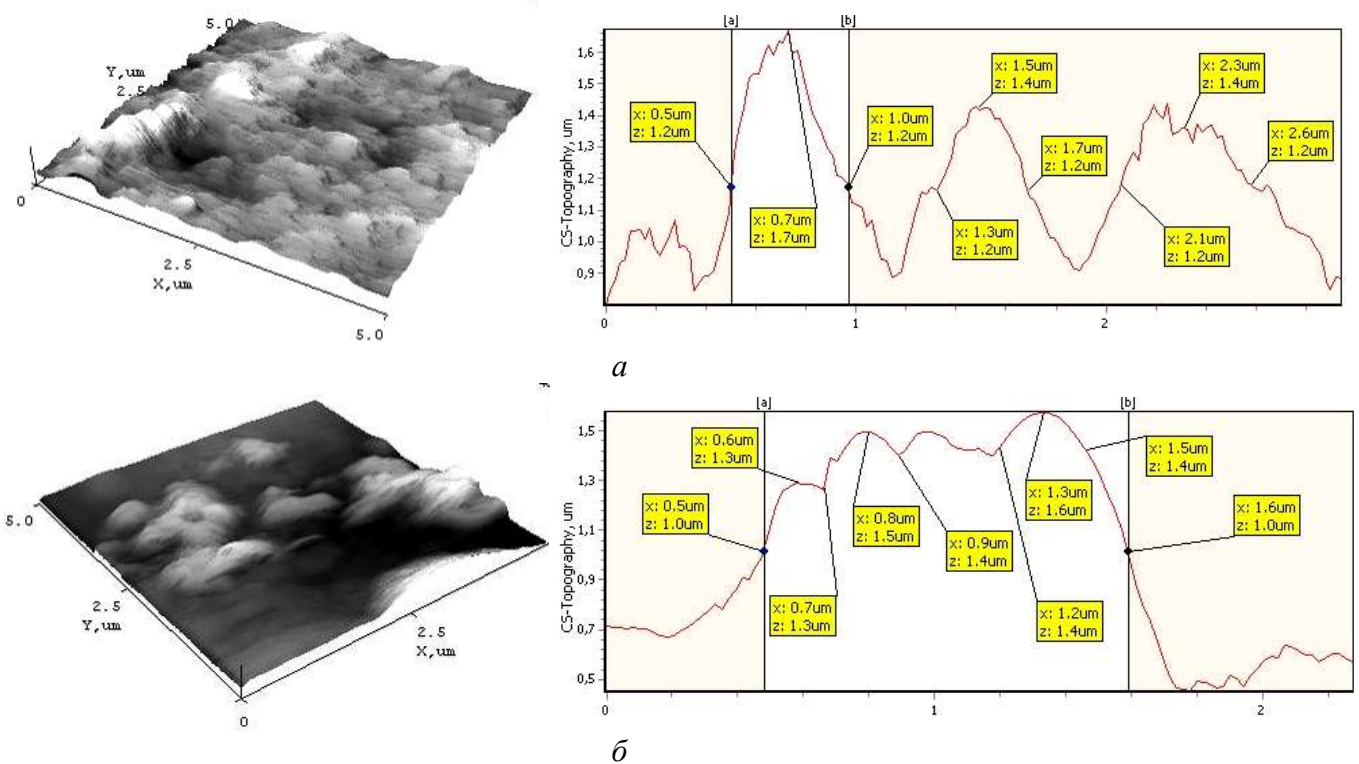


Рисунок 5 – 3D-карта поверхні і перетин поверхні покриттів Fe-Mo (а) і Fe-Mo-W (б), одержаних імпульсним електролізом. Площа сканування АСМ 5×5 мкм.

На рентгенівських дифрактограмах покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W (рис. 6) виявлено систему дифракційних ліній  $\alpha$ -Fe та достатньо широке гало (ширина на половині висоти становить  $\sim 10^\circ$ ) на кутах  $2\theta \sim 57^\circ$ , що свідчить про аморфну структуру покриттів. Саме аморфна структура сплавів сприяє нададитивному зростанню хімічного опору і мікротвердості порівняно з показниками основного металу.

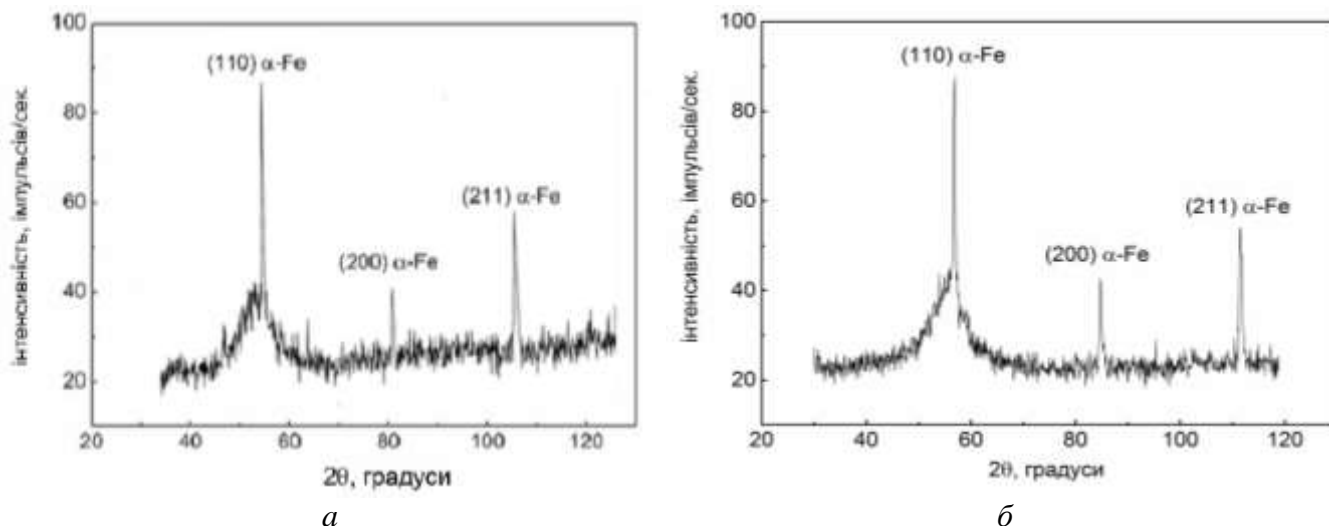


Рисунок 6 – Рентгенівські дифрактограми покриттів Fe-Mo (а) і Fe-Mo-W (б); підкладка – сталь 3

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що покриття сплавом залізо-молібден незалежно від умов і параметрів осадження мають високу корозійну стійкість в агресивних середовищах різної кислотності (табл. 2). Підвищені корозійні властивості у кислому та хлоридвмісному середовищах пояснюється утворенням оксидів легуючих металів, що мають кислотний характер і підвищують схильність до пасивації та опір пітинговій корозії. Гальмування корозійного руйнування в лужному середовищі відбувається завдяки формуванню на поверхні сплавів нерозчинних гідроксидів заліза, що ускладнює доступ деполіаризатора. Проте корозійна стійкість значно менша, ніж у нейтральному, внаслідок хімічного розчинення кислотних оксидів легуючих компонентів.

Таблиця 2 – Глибинний показник корозії ( $k_h$ ) основного металу і покриттів Fe-Mo й Fe-Mo-W у середовищах різної кислотності, мм/рік

рН	Основний метал		Покриття	
	Сталь	Чавун	Fe-Mo	Fe-Mo-W
3	1,85	1,98	0,038	0,039
7	0,93	1,15	0,04	0,039
10	0,12	0,3	0,028	0,028

Хімічний опір покриттів, одержаних в імпульсному режимі, перевершує показники гальванічних сплавів, осаджених на постійному струмі, завдяки меншій шорсткості поверхні і більш рівномірному розподілу легуючих компонентів.

Фізико-механічні властивості покриттів оцінювали за якістю зчеплення з основним металом і мікротвердістю. Встановлено, що гальванічні покриття сплавами Fe-Mo і Fe-Mo-W мають високу адгезію до підкладки і зберігають її при механічному (полірування, вигин, поперечний зріз з наступним шліфуванням) і температурному (нагрівання) впливах.

Мікротвердість покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W (рис. 7) у 4–5 разів вища за показники підкладки з чавуну, і у 2–3 для сталі. Для сплавів, осаджених імпульсним електролізом, мікротвердість є вищою, ніж сформованих в гальваностатичному режимі. Крім того, для всіх режимів і всіх носіїв мікротвердість потрійних сплавів перевершує подвійні завдяки присутності вольфраму.

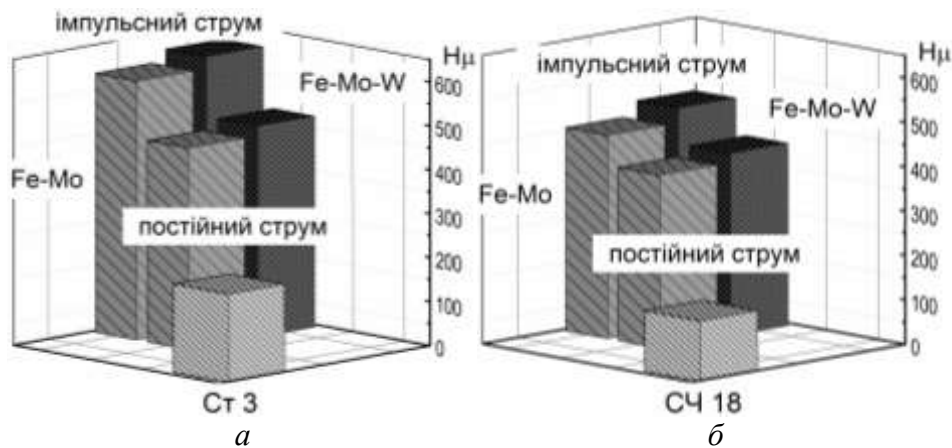


Рисунок 7 – Мікротвердість покриттів FeMo і FeMoW, сформованих на підкладках зі сталі (а) та чавуну (б) в гальваностатичному та імпульсному режимах

Коефіцієнт тертя для покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W (рис. 8 а) у 3–4 рази нижчий, ніж для основного металу, що пояснюється аморфною структурою сплавів і зумовлює підвищені антифрикційні властивості та зносостійкість сформованих електролітичних сплавів (рис. 8 б) у порівнянні із сірим чавуном.

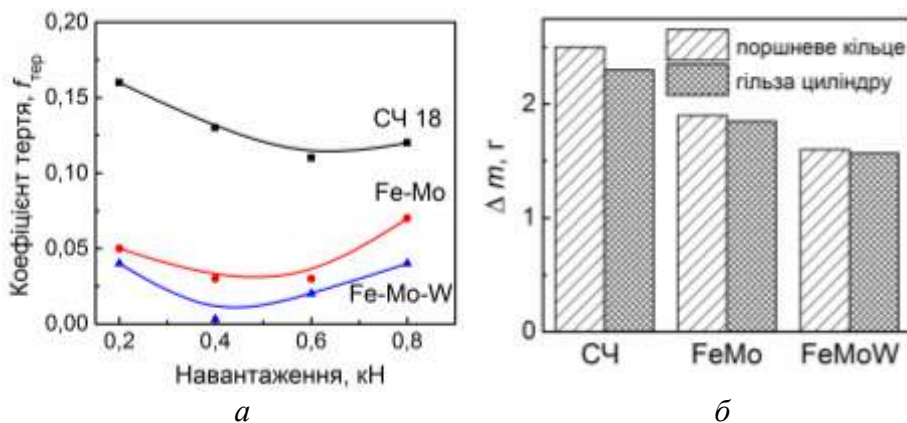


Рисунок 8 – Коефіцієнт тертя (а) та зносостійкість (б) покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W, сформованих на підкладках із сірого чавуну

Комплекс корозійних, фізико-механічних і триботехнічних властивостей гальванічних покриттів сплавами Fe-Mo і Fe-Mo-W дозволяє розглядати їх як перспективні для технологій захисту і зміцнення поверхні чавуну і низьколегованої сталі, а також для відновлення зношених поверхонь деталей.

Результати досліджень закономірностей і особливостей формування функціональних покриттів Fe-Mo, Fe-Mo-W дозволили запропонувати схему електрохімічного нанесення сплавів заданого складу і властивостей різного призначення.

У додатках наведено технологічні інструкції на процеси одержання гальванічних покриттів сплавами Fe-Mo, Fe-Mo-W, а також акти випробувань і впровадження розроблених матеріалів і технологій на ДП “Завод ім. В.О. Малишева”, НДЕКЦ при ГУМВС України в Харківській області, факультеті військової підготовки НТУ “ХПІ”.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу створення наукових основ технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом з високими фізико-механічними та трибологічними властивостями та корозійною стійкістю.

1. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено механізм електрохімічного формування сплавів Fe-Mo і Fe-Mo-W, за яким співосадження заліза з молібденом і вольфрамом з цитратного електроліту в інтервалі рН 3,0–4,0 відбувається за двома маршрутами: перший – стадійне відновлення металів із гетероядерних комплексів складу  $[\text{FeHCitMoO}_4]^-$ , розряд яких супроводжується хімічною реакцією вивільнення ліганду, а другий – стадійне відновлення феруму (III) із цитратних електролітів переважно з адсорбованих комплексів складу  $[\text{FeHCit}]^+$ , і частково – з  $\text{FeOH}^{2+}$ , та супроводжується хімічною стадією вивільнення ліганду.

2. Обґрунтовано вибір компонентів електроліту та співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів і ліганду в електроліті, що дозволяють одержувати компактні світлі блискучі покриття сплавами заліза з молібденом і вольфрамом. Керування складом і морфологією поверхні бінарних і потрійних сплавів здійснюють за рахунок змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів.

3. Доведено можливість керування складом багатокомпонентних покриттів на основі заліза та морфологією їх поверхні застосуванням різних режимів та параметрів електролізу: постійного та уніполярного імпульсного струму з варіюванням густини струму (3,0–6,5 А/дм<sup>2</sup>), тривалості імпульсу / паузи (5–10/10–20 мс), які забезпечують формування покриттів із вмістом легуючих компонентів Mo – до 40 мас. %, W – до 25 мас. % (в перерахунку на метал) при швидкості осадження 25–30 мкм/год. та ефективності електролізу 65–87 %.

4. Експериментальні дослідження функціональних властивостей електролітичних сплавів Fe-Mo і Fe-Mo-W довели, що покриття мають підвищену корозійну стійкість у кислому середовищі, зумовлену кислотним характером оксидів тугоплавких компонентів, у нейтральному – опором пітингової корозії, що загалом перевищує хімічний опір сталі та чавуна. Запропоновані електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 2–3 рази, а чавуну – у 4–5 разів, причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує зростання механічних характеристик. Коефіцієнт тертя сплавів у 3–4 рази менший за показники основного металу (чавуну), що обумовлює підвищення зносостійкості матеріалів при використанні у парах тертя. Фізико-механічні та триботехнічні властивості електролітичних сплавів зростають за рахунок утворення аморфної структури покриттів.

5. Запропоновано принципову технологічну схему електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом та розроблено технологічні інструкції.

6. Позитивні результати лабораторних і дослідно-промислових випробувань технологій (ДП “Завод ім. В.О. Малишева”, м. Харків) і покриттів сплавами заліза (ДП “Завод ім. В.О. Малишева” та НДЕКЦ при ГУМВС України в Харківській обл.) для зміцнення поверхні деталей зі сталі і чавуну, а також у ремонтних технологіях для відновлення спрацьованих деталей із указаних матеріалів з наданням поверхні підвищених фізико-механічних і трибологічних властивостей, а також корозійної стійкості довели високу технічну та економічну доцільність результатів роботи.



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Каракуркчі Г.В. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко, С.І. Зюбанова // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2013. – № 2. – С. 9 – 13.

*Здобувачем обґрунтовано доцільність використання покриттів на основі заліза з молібденом для відновлення поверхонь зношених деталей.*

2. Каракуркчи А.В. Электроосаждение покрытий сплавом железо-молибден / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – № 4. – С. 178 – 182.

*Здобувачем досліджено вплив параметрів електролізу на морфологію та топографію поверхні покриттів залізо-молібден.*

3. Karakurkchy A.V. Electrodeposition of Iron–Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte / A.V. Karakurkchy, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, S.I. Zyubanova // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014. – Vol. 87, No. 3, PP. 276 – 302.

*Здобувачем досліджені функціональні властивості покриттів Fe-Mo.*

4. Каракуркчи А.В. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, С.И. Зюбанова, И.Ю. Ермоленко // Нанотехнологии: наука и производство. – Россия, Обнинск, 2014. – № 3 (30). – С. 24 – 27.

*Здобувачем визначено інтервали концентрацій сплавотвірних компонентів у цитратних електролітах на основі Fe (III).*

5. Каракуркчі Г.В. Інтенсифікація відновлення зношених деталей ОВТ електролітичними сплавами феруму / Г.В. Каракуркчі, І.Ю. Єрмоленко, В.М. Щокін, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко // Системи озброєння та військова техніка. – Харків: ХУПС. – 2014. – 2 (38). – С. 2 – 5

*Здобувачем доведено доцільність використання електролітичних покриттів сплавами Fe-Mo і Fe-Mo-W у ремонтних технологіях.*

6. Каракуркчі Г. Корозійна поведінка гальванічних сплавів вольфраму і молібдену з металами підгрупи феруму в умовах експлуатації / Г. Каракуркчі, М. Ведь, М. Сахненко, М. Глушкова, І. Єрмоленко, Ю. Гапон // Фізико-хімічна механіка матеріалів: в 2-х т. Львів: ФМІ, 2014. Спецвипуск № 10. – Т. 1 – С. 223 – 227.

*Здобувачем синтезовано багатокомпонентні покриття сплавами заліза з молібденом і вольфрамом та досліджено їх корозійну стійкість.*

7. Каракуркчі Г.В. Ресурсозаощаджувальна технологія формування багатокомпонентних покриттів на основі заліза для зміцнення деталей / Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2014. – № 4. – С. 25 – 28.

*Здобувачем опрацьовано електроліти та режими електролізу для електроосадження потрібних сплавів заліза з молібденом і вольфрамом.*

8. Каракуркчі Г.В. Електрохімічне відновлення заліза з електролітів на основі Fe (III) / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, Т.О. Ільяшенко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2014. – № 51 (1093). – С. 16 – 24.

*Здобувачем досліджені кінетичні закономірності електрохімічного відновлення заліза із електролітів Fe (III).*

9. Karakurkchi A.V. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings / A.V. Karakurkchi, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2014. – № 5 – 6.

*Здобувачем досліджено фізико-механічні та триботехнічні властивості покриттів Fe-Mo і Fe-Mo-W, сформованих на підкладках із сталі та чавуну.*

10. Пат. 86680 Україна, МПК C25D 3/56. Електроліт для нанесення покриття сплавом залізо-молібдену / М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко, С.І. Зюбанова; заявник і патентовласник Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – № u201307708; заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.

*Здобувачем запропоновано і опрацьовано склад електроліту, обґрунтовано інтервали рН.*

11. Пат. 93318 Україна, МПК C25D 3/20. Гальванічне покриття сплавами заліза для зміцнення поверхні деталей зі сталі та чавуну / М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко, С.І. Зюбанова, І.Ю. Єрмоленко; заявник і патентовласник Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – № u201404347; заявл. 22.04.2014; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18.

*Здобувачем обґрунтовано використання імпульсного струму та обґрунтовано параметри електролізу.*

12. Пат. 94272 Україна, МПК C25D 3/20. Спосіб нанесення покриттів залізо-молібден / М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко, С.І. Зюбанова; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. – № u 201404748; заявл. 05.05.2014; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 21.

*Здобувачем запропоновано спосіб формування покриттів та опрацьовано режими електролізу.*

13. Каракуркчи А.В. Влияние параметров электролиза на состав тройных сплавов / А.В. Каракуркчи, М.А. Козьяр, Ю.К. Гапон, М.А. Глушкова, М.В. Ведь // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Донецьк, 11 – 14 березня 2013 р. – Донецьк: Вид-во “Ноулідж”, Донецьке відділення, 2013. – С. 119.

*Здобувачем синтезовані покриття заліза з молібденом в різних режимах.*

14. Каракуркчі Г.В. Корозійні та механічні властивості бінарних та тернарних сплавів на основі заліза та кобальту / Г.В. Каракуркчі, М.О. Глушкова, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко // Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН – 2013, Львів, 23 – 25 жовтня 2013 р. – Львів: ФМІ НАН України, 2013. – С. 135 – 137.

*Здобувачем синтезовані покриття Fe-Mo та досліджено їх мікротвердість.*

15. Каракуркчі Г.В. Підходи щодо підвищення корозійної стійкості вузлів та агрегатів ОВТ військ РХБ захисту / Г.В. Каракуркчі, І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки: тези доповіді IV науково-технічної конференції, Київ, 16 – 20 грудня 2013 р. – Київ: ЦНДІ ОВТ ЗСУ, 2013. – С. 472 – 473.

*Здобувачем досліджено параметри корозійної стійкості бінарних покриттів заліза з молібденом.*

16. Каракуркчі Г.В. Електроосадження покриттів подвійними та потрійними сплавами заліза / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, С.І. Зюбанова // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей Восьмої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Донецьк, 17 – 20 березня 2014 р. – Донецьк, 2014. – С. 116.

*Здобувачем проаналізовані особливості формування покриттів сплавами заліза з молібденом і вольфрамом із цитратних електролітів заліза (III).*

17. Каракуркчи А.В. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, С.И. Зюбанова, И.Ю. Ермоленко // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов”: сборник материалов II Международной конференции молодых ученых: в 2-х т., Россия, Энгельс, 21 – 24 апреля 2014 г. – Саратов, 2014. – Т.1 – С. 133 – 137.

*Здобувачем визначено вплив режимів електролізу та склад та морфологію покриттів.*

18. Каракуркчі Г.В. Функціональні покриття сплавами феруму з молібденом і вольфрамом / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко // Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали III Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції, Суми, 22 – 25 квітня 2014 р. – Суми: СумДУ, 2014. – Ч. 1. – С. 87 – 88.

*Здобувачем встановлено вплив режимів електролізу на склад, морфологію і функціональні властивості багатокомпонентних покриттів заліза з Мо і W.*

19. Каракуркчі Г.В. Специфіка катодної поведінки заліза (III) / Г.В. Каракуркчі, Т.Ю. Мирна, Т.О. Ільяшенко // Тези доповідей шостої Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2014”, Харків, 22 – 24 квітня 2014 р. – Харків: ХНУ, 2014. – С. 241.

*Здобувачем визначено стадійність відновлення Fe (III) у водних розчинах.*

20. Каракуркчи А. В. Электролитическое соосаждение железа с тугоплавкими металлами / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, С.И. Зюбанова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXII міжнародної науково-практичної конференції, Харків, 21 – 23 травня 2014 р. – Харків: НТУ “ХП”. – Ч.IV – С. 35.

*Здобувачем узагальнено напрацьовані матеріали щодо формування покриттів заліза з тугоплавкими металами.*

21. Каракуркчи А.В. Ресурсосберегающие технологии восстановления изношенных поверхностей гальваническими покрытиями железа / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, И.Ю. Ермоленко // Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: тезисы докладов XXII Международной научно-практической конференции и выставки-ярмарки “Казантип-ЭКО-2014”, Харьков, 02 – 06 июня 2014 г. – Харьков: ГП УкрНТЦ “Энергосталь”, 2014. – Т. 1. – С. 96 – 99.

*Здобувачем синтезовані покриття сплавами заліза, визначено вихід за струмом, розрахована швидкість осадження залежно від режимів синтезу.*

22. Каракуркчи А.В. Формирование электролитических покрытий железа с молибденом и вольфрамом / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: материалы VI Международной научной конференции “Электрохимия – 2014”, Иваново, 8 – 12 сентября 2014 г. – Иваново: ИХР РАН. – С. 111.

*Здобувачем визначено фізико-механічні властивості та корозійна тривкість покриттів.*

23. Каракуркчі Г.В. Електролітичні покриття заліза з тугоплавкими металами в технологіях ремонту автомобілів / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко // Новітні технології розвитку конструкції, виробництва, експлуатації, ремонту і експертизи автомобіля: зб. тез Міжнародної науково-практичної конференції з нагоди Дня автомобіліста і дорожника, присв. 90-років проф. Н.Я. Говорущенко, Харків, 15 – 16 жовтня 2014 р. – Харків: ХНАДУ, 2014. – С. 184 – 185.

*Здобувачем встановлена шорсткість та фазовий склад синтезованих покриттів.*

## АНОТАЦІЇ

**Каракуркчі Г.В. Електрохімічне формування функціональних покриттів сплавами заліза з молибденом і вольфрамом.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено розробці технології електрохімічного формування функціональних покриттів сплавами заліза з молибденом і вольфрамом із цитратних електролітів для одержання матеріалів з високою корозійною стійкістю, фізико-механічними та трибологічними характеристиками. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено механізм електрохімічного одержання сплавів Fe-Mo і Fe-Mo-W, за яким співосадження заліза з молибденом і вольфрамом із цитратного електроліту в інтервалі рН 3,0–4,0 відбувається за двома маршрутами: перший – стадійне відновлення металів із гетероядерних комплексів складу  $[\text{FeHCitMO}_4]^-$ , (M = Mo, W), розряд яких супроводжується хімічною реакцією вивільнення ліганду, а другий – стадійне відновлення феруму (III) із цитратних електролітів переважно з адсорбованих комплексів складу  $[\text{FeHCit}]^+$ , й частково – з  $\text{FeOH}^{2+}$ , та супроводжується хімічною стадією вивільнення ліганду. Експериментальні дослідження функціональних властивостей електролітичних сплавів довели, що покриття Fe-Mo і Fe-Mo-W володіють підвищеною корозійною стійкістю у кислому середовищі, що зумовлене кислотним характером оксидів тугоплавких компонентів, у нейтральному – опором пітинговій корозії, що загалом перевищує хімічний опір сталі та чавуна. Запропоновані електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 2–3 рази, а чавуну – у 4–5 рази, причому вміст вольфраму забезпечує зростання механічних та триботехнічних характеристик. Мікротвердість, антифрикційні властивості та зносостійкість електролітичних сплавів Fe-Mo і Fe-Mo-W зростають за рахунок утворення аморфної структури. Запропоновано технологічну схему електрохімічного формування функціональних покриттів сплавами заліза з молибденом і вольфрамом та розроблено технологічні інструкції для процесів їх осадження.

*Ключові слова:* сплави заліза, тугоплавкі метали, електрохімічний синтез, постійний струм, імпульсний електроліз, механізм катодних реакцій, цитратний електроліт, корозійна стійкість, антифрикційні властивості, зносостійкість.

**Каракуркчи А.В. Электрохимическое формирование функциональных покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2015 г.

Диссертация посвящена разработке технологии электрохимического синтеза функциональных покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом из цитратных электролитов для получения материалов с высокой коррозионной стойкостью, физико-механическими и трибологическими характеристиками. На основании анализа кинетических закономерностей установлен механизм электрохимического формирования сплавов Fe-Mo и Fe-Mo-W, по которому соосаждение железа с молибденом и вольфрамом из цитратного электролита в интервале pH 3,0–4,0 происходит по двум маршрутам: первый – стадийное восстановление металлов из гетероядерных комплексов состава  $[\text{FeHCitMO}_4]^-$ , (M = Mo, W), разряд которых сопровождается химической реакцией высвобождения лиганда, а второй – стадийное восстановление железа (III) из цитратных электролитов преимущественно из адсорбированных комплексов состава  $[\text{FeHCit}]^+$ , и частично – из  $\text{FeOH}^{2+}$ , и сопровождается химической стадией высвобождения лиганда. Обоснован выбор компонентов электролита и соотношения сплавообразующих компонентов и лиганда в электролите, которые позволяют получать компактные светлые блестящие многокомпонентные покрытия сплавами железа с молибденом и вольфрамом. Управление составом и морфологией бинарных и тернарных сплавов возможно за счет изменения соотношения концентраций сплавообразующих компонентов, использования различных режимов и параметров электролиза: постоянного и униполярного импульсного тока при варьировании плотности тока в интервале 3,0–6,5 А/дм<sup>2</sup> и соотношения длительности импульса и паузы (5–10/10–20 мс). Указанные параметры позволяют получать покрытия с содержанием легирующих компонентов (в пересчете на металл) Mo – до 40 мас. %, W – до 25 мас. % при скорости осаждения 25–30 мкм/час и эффективности электролиза 65–87 %. Экспериментальные исследования функциональных свойств электролитических сплавов доказали, что покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W обладают повышенной коррозионной стойкостью в кислой среде, что обусловлено кислотным характером оксидов тугоплавких компонентов, в нейтральной – сопротивлением питтинговой коррозии, что в целом превышает химическое сопротивление стали и чугуна. Предложенные электролитические сплавы превосходят по микротвердости основу из стали в 2–3 раза, а чугуна – в 4–5 раз, причем повышение содержания вольфрама обеспечивает рост механических характеристик. Коэффициент трения указанных сплавов в 3–4 раза меньше, чем показатели основного металла (серый чугун), что обуславливает повышение износостойкости материалов при использовании в парах трения. Физико-механические и триботехнические

свойства электролитических сплавов увеличиваются за счет образования аморфной структуры. Предложена технологическая схема электрохимического формирования функциональных покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом и разработаны технологические инструкции для их осаждения.

*Ключевые слова:* сплавы железа, тугоплавкие металлы, электрохимический синтез, постоянный ток, импульсный электролиз, механизм катодных реакций, цитратный электролит, коррозионная стойкость, антифрикционные свойства, износостойкость.

**Karakurkchi A.V. Electrochemical formation of functional coatings of iron alloys with molybdenum and tungsten.** Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2015.

The thesis is devoted to the development of technology for iron alloys electrochemical functional coatings with molybdenum and tungsten electrodeposition from citrate electrolyte to produce materials with high corrosion resistance, physical, mechanical and tribological properties. On the basis of kinetic regularities the mechanism of Fe-Mo, Fe-Mo-W alloys' formation was established as co-precipitation of iron with molybdenum and tungsten in the range pH 3,0–4,0 happening on two routes, one – alloying metals reduction from heteronuclear complexes  $[\text{FeHCitMoO}_4]^-$  is accompanied by chemical reaction of ligand releasing, and the second – reduction of iron (III) from the adsorbed complexes  $[\text{FeHCit}]^+$  and in part – from  $\text{FeOH}^{2+}$  accompanied by the chemical stage of ligand release. Experimental study of the electrolytic alloys functional properties have shown the high corrosion resistance of FeMo and Fe-Mo-W coatings in acidic and neutral media stimulated by acidic nature of refractory oxide components which exceeds the resistance of steel and cast iron. Proposed electrolytic alloys dominated by microhardness steel substrates in 2–3 times, and cast iron – in 4–5 times, the increasing tungsten content provides increasing in physical, mechanical and tribological properties of electrolytic alloys due to the formation of amorphous structure. A technological scheme for electrochemical synthesis of iron alloys functional coatings with molybdenum and tungsten was designed and technological instructions were prepared for implementation.

*Key words:* iron alloys, refractory metals, electrochemical synthesis, direct current, pulsed electrolysis, mechanism of cathodic reactions, citrate electrolyte, corrosion resistance, frictional properties, wear resistance.



Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей НТУ «ХПІ» Пітак Я.М.

Підписано до друку 20.05.2015 р. Формат 60×84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № ZE 1339

Видавництво «Смугаста типографія»  
61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28А  
Тел.: (057) 754-49-42  
e-mail: zebra-zakaz@mail.ru

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
серія ДК №4863 від 12.03.2015 р.

