

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

КАРАКУРКЧІ Г.В., ВЕДЬ М.В., ЄРМОЛЕНКО І.Ю.,
САХНЕНКО М.Д., САЧАНОВА Ю.І.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Досліджено вплив режимів електролізу на склад та вихід за струмом багатокомпонентних електролітичних покриттів Fe та Co з Mo і W, одержаних із цитратних електролітів Fe (III). Встановлено, що покриття бінарними та тернарними сплавами є рентгеноаморфними та характеризуються підвищеними показниками мікротвердості, зносостійкості та корозійної тривкості.

The effect of electrolysis modes on the composition and current efficiency for multi-component electrolytic coatings Fe and Co with Mo and W, deposited from the citrate bath based on Fe (III). It was established that galvanic binary and ternary alloys are X-ray amorphous coatings and characterized by improved microhardness, wear and corrosion resistance.

Одним з найбільш ефективних технологічних шляхів зміцнення і відновлення спрацьованих поверхонь та підвищення надійності роботи деталей машин є модифікація поверхневого шару металу за рахунок нанесення функціональних покриттів. Підвищені механічні характеристики, економічність процесу, можливість формування покриттів металами і багатокомпонентними сплавами, які важко отримати металургійним або хімічним способами, широке варіювання властивостей гальванічних осадів залежно від природи співосаджуваних компонентів, є складовими перспективності гальванічних покриттів цільового призначення та їх широкого впровадження у виробничу та ремонтну практику.

Легування покриттів заліза (кобальту) молібденом і вольфрамом прогнозовано дозволяє підвищити фізико-механічні характеристики та корозійну тривкість електролітичних сплавів. Враховуючи, що самостійно означені метали не відновлюються на катоді, вони достатньо легко співосаджуються у сплав саме з залізом та кобальтом, а сформовані системи у більшості випадків є аморфними або нанокристалічними через особливості перебігу процесів сплавоутворення. Структурна однорідність сформованих тонкоплівкових матеріалів сприятиме підвищенню протикорозійних та механічних властивостей, що дозволяє розглядати їх як перспективні конструкційні матеріали у технологіях поверхневого зміцнення та захисту від руйнування [1].

Отже дослідження, спрямовані на розробку електрохімічного синтезу наноструктурних тонкоплівкових матеріалів з високими фізико-механічними та протикорозійними показниками для надійного захисту нових та відновлених деталей є, безсумнівно, актуальними.

Метою даної роботи є дослідження особливостей процесів електроосадження багатокомпонентних електролітичних покриттів на основі заліза та кобальту з цитратних електролітів, та визначення їх функціональних властивостей.

Методика досліджень. Покриття бінарними (Fe-Mo, Fe-Co) та тернарними (Fe-Mo-W, Fe-Co-W) сплавами формували із цитратних електролітів на основі заліза (III), що містять CoSO_4 , Na_3Cit , Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , pH (3,0...4,5) розчинів корегували додаванням сульфатної кислоти або гідроксиду натрію. Покриття формували на підкладках зі сталі 3 і 08кп в гальваностатичному та імпульсному режимах при варійованій густині струму 2,5...7,5 А/дм² та тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$... $5 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $5 \cdot 10^{-3}$... $5 \cdot 10^{-2}$ с. Хімічний склад тонкоплівкових матеріалів досліджували з використанням INCA Energy 350. В роботі склад покриттів наведено у мас.% у перерахунку на метал. Мікрофотографії поверхні сплавів одержано на ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г.В. Карпенка). Фазовий склад покриттів визначали за допомогою ДРОН-2.0. Корозійну стійкість покриттів досліджували методом поляризаційного опору у модельних середовищах. Якість зчеплення покриттів з матеріалом підкладки визначали методами полірування, вигину та нагріву. Мікротвердість покриттів вимірювали на ПМТ-3.

Обговорення результатів. Під час опрацювання складу електроліту було з'ясовано, що використання комплексних цитратних електролітів на основі сполук заліза (II) є недоцільним через побічний процес окиснення іонів Fe^{2+} розчиненим киснем, оксоаніонами Mo і W та в анодному процесі, що у підсумку не дозволяє формувати покриття достатньо високої якості зі значним вмістом тугоплавкого компоненту [2] та ефективним виходом за струмом (BC). Використання цитратних електролітів на основі заліза (III) прогнозовано дозволяє одержувати покриття зі значним вмістом тугоплавких компонентів та високим BC [3].

Близькість потенціалів відновлення сплавотвірних компонентів дає підстави вважати, що означені метали здатні співосаджуватись до сплаву і в гальваностатичному режимі, але відомі переваги імпульсного роблять його не менш привабливим. Дійсно, із електролітів запропонованого складу в робочому діапазоні густини сталого струму одержані щільні рівномірні блискучі багатокомпонентні покриття сплавами заліза та кобальту з молібденом і вольфрамом (рис. 1).

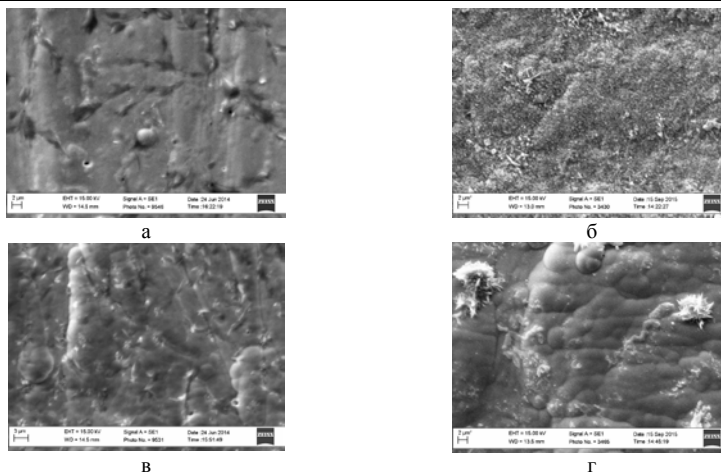


Рис. 1 – Мікрофотографії поверхні багатокомпонентних покриттів сплавами Fe-Mo (а), Fe-Co (б), Fe-Mo-W (в), Fe-Co-W (г). Збільшення $\times 2000$.

Вміст Mo і Co у бінарних сплавах з залізом сягає 35,0...45,0 мас.%; у тернарних сплавах Fe виступає основним компонентом (46,0...52,0 мас.%), вміст W становить 18,0...25,0 мас.%, Mo 30,00...37,0 мас.%; Co 35,0...37,0 мас.%.

Встановлено, що використання нестационарного режиму електролізу дозволяє одержувати більш досконалу структуру покриттів з меншою кількістю мікропор та тріщин. Факторами, що впливають на ефективність процесу, якості покриттів, вміст легуючих компонентів та швидкість осадження є густина струму, тривалість імпульсу і співвідношення тривалості імпульсу та паузи.

При збільшенні густини струму спостерігається збагачення бінарних покриттів Fe-Mo, Fe-Co легуючим компонентом з певним максимумом його вмісту і підвищення ВС. Залежності вмісту легуючих компонентів покриттів та ВС від i для тернарних сплавів є більш складними, оскільки в процесі електролізу відбувається конкуренція між співосаджуваними компонентами за місце у гетероядерних комплексах.

У сплав Fe-Mo-W тугоплавкі метали співосаджуються конкурентно внаслідок зміння швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових зі змінням поляризації, що зумовлює поступове збагачення покриттів вольфрамом при зростанні i за рахунок зменшення вмісту Mo. В той же час, залежність ВС сплаву від i має максимум, що відповідає найбільшому сумарному вмісту Mo і W.

Особливістю осадження сплаву Fe-Co-W є конкурентне відновлення Fe та W, зумовлене стадійним механізмом катодної реакції та зміною природи залізовмісних електродноактивних частинок. Це відбувається залежністю співвідношення Fe/W у сплаві від густини сталого струму, та співвідношення імпульс/пауза – для імпульсного режиму. Вміст Co в трикомпонентному сплаві залишається на рівні 35,0...37,0 мас.%. Встановлено, що гальванічні сплави, сформовані на підкладках різної природи [4] є рентгеноаморфними завдяки високому вмісту легуючих компонентів (більше 30,0...40,0 мас.%).

Експериментальні дослідження функціональних властивостей багатокомпонентних гальванічних сплавів довели, що покриття мають високу адгезію до основного металу, стійкі під час полірування, зламу під кутом 90°, підготовки поперекових зрізів, інших видів механічної обробки. Підвищення t до 150...200°C не викликає розтріскування покриттів.

Механічні характеристики покриттів (мікротвердість, коефіцієнт тертя, зносостійкість) є вищими порівняно із матеріалом підкладки, причому показники для потрійних сплавів (Fe-Mo-W, Fe-Co-W) закономірно перевершують бінарні (Fe-Mo, Fe-Co) саме завдяки присутності вольфраму.

Корозійна стійкість покриттів тернарними сплавами перевершує не тільки характеристики підкладки у 4...5 разів, але й показники бінарних покриттів [5].

1. *Kuznetsov, V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V.* Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte // Russian J of Electrochemistry. – 2012. – V. 48, № 11. – P. 1107 – 1112.
2. *Гадалов В.Н., Емельянов С.Г., Корневский Н.А., Романенко Д.Н., Серебровский В.В., Гнездилова Ю.П.* Электроосаждение бинарных сплавов на основе железа // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 5. – С. 30–34.
3. *Tsyntsuru, N., Dikumar, A., Cesiulis, H., Celis, J.-P., Bobanova, Zh., Sidel'nikova, S., Belevskii, S., Yapontseva, Yu., Bersirova, O., Kublanovskii, V.* Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2009. V. 48, № 7 – 8. – P. 419–428.
4. *Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Kolupayeva Z.I.* Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten // Functional Materials. – 2015. – V. 22, № 2. – P. 181 – 187. DOI: 10.15407/fm22.02.181.
5. *Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Zyubanova S.I.* Electrodeposition of Iron-Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. No 3. – pp. 276–282. DOI 10.1134/S1070427214030057