

Каракурчи А. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ НА СЕРОМ ЧУГУНЕ СЧ18

Исследованы особенности формирования многокомпонентных покрытий железа с тугоплавкими металлами (молибденом и вольфрамом) из цитратных электролитов железа(III) на подложках из серого чугуна. Показано, что содержание легирующих компонентов, их распределение по поверхности и морфология покрытий зависят от режима нанесения. Установлено, что функциональные свойства многокомпонентных сплавов железа (коррозионная стойкость, микротвердость, износостойкость) превышают показатели подложки и предопределяются составом тонкопленочных покрытий.

Ключевые слова: покрытие железом, серый чугун, тугоплавкие металлы, электроосаждение, электролитический сплав, коррозионная стойкость.

1. Введение

Свойства рабочих поверхностей деталей (узлов) машин и механизмов определяют их эксплуатационную надежность и долговечность. В связи с этим не прекращается поиск эффективных путей повышения физико-механических свойств и коррозионной стойкости конструкционных металлов и сплавов, которые используются для их изготовления. Эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик материалов является нанесение на них тонкослойных гальванических покрытий целевого назначения. Процесс электроосаждения характеризуется технологической простотой, невысоким расходом материала и возможностью формирования систем, которые трудно получить химическим либо металлургическим способом. При этом свойства покрытий можно варьировать в зависимости от природы соосаждаемых компонентов. Перечисленные преимущества определяют перспективность и целесообразность применения тонкопленочных электролитических покрытий в промышленности.

Широкое распространение получили электрохимические технологии нанесения металлических покрытий бинарными и тернарными сплавами металлов триады железа, в частности с молибденом и вольфрамом [1]. Безусловно, введение легирующих компонентов позволяет нивелировать недостатки, присущие монометаллическим электролитическим покрытиям железом. При высокой скорости осаждения и широком диапазоне толщин такие многокомпонентные системы характеризуются отсутствием внутренних напряжений и повышенными показателями прочности и коррозионной стойкости в агрессивных средах.

В связи с этим актуальными являются работы, посвященные изучению особенностей электроосаждения многокомпонентных покрытий железа с тугоплавкими металлами на различных подложках, исследованию морфологии поверхности и функциональных свойства полученных тонкопленочных материалов.

2. Объект исследования и его технологический аудит

Объектом исследования являются процессы формирования электролитических покрытий сплавами железа с тугоплавкими металлами (молибденом и вольфрамом).

Одним из наиболее проблемных мест данного исследования является влияние материала подложки на процесс электроосаждения. Это связано с тем, что для электролитических покрытий ключевыми факторами, которые определяют их качество, являются равномерность нанесения и прочность сцепления с основным металлом – носителем. Наличие загрязнений и неоднородностей поверхности обрабатываемого материала существенно снижает адгезионные характеристики формируемых электролитических покрытий, является причиной их вздутия и отслаивания.

Поэтому в процессе подготовки поверхности материала перед нанесением металлических покрытий особое внимание уделяется удалению технических и жировых загрязнений, продуктов коррозии и мягкому травлению (осветлению).

Для выявления закономерностей влияния материала подложки на процесс электроосаждения гальванопокрытий проводился технологический аудит с целью изучения процессов формирования покрытий сплавами железа на сером чугуне СЧ18 ГОСТ 1412-85.

В результате аудита установлено, что процессы формирования гальванических покрытий на образцах из серого чугуна протекают с осложнениями из-за значительного содержания углерода в составе основного металла и его рыхлой пористой неоднородной поверхности.

Высокая пористость чугуна увеличивает фактическую поверхность обрабатываемого материала, что требует корректировки силы тока электролиза. Значительное количество мелкодробленного графита в свободном состоянии на границах зерен затрудняет процесс восстановления металлов на поверхности из-за разницы величин перенапряжения.

Для обеспечения качественного сцепления покрытия с материалом основы необходимо обязательное применение специальных операций по подготовке поверхности образцов для электроосаждения покрытий, а именно механической обработки, обезжиривания, травления.

Для нанесения покрытий использовали лабораторную установку (рис. 1), которая включала источник тока, электролитическую термостатированную ячейку, рабочие электроды, магнитную мешалку с подогревом и термодатчик для обеспечения гидродинамических условий и контроля температуры рабочих растворов.

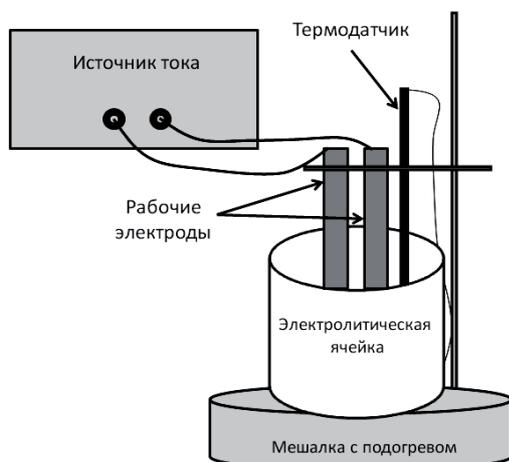


Рис. 1. Схематическое изображение лабораторной установки для формирования покрытий

Электроосаждение покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W проводили на образцах из серого чугуна СЧ18 (ГОСТ 1412). Температура рабочих растворов $t = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 3,0–4,0. Время осаждения $\tau = 15$ мин. Выбранные параметры объясняются свойствами рабочих растворов и являются оптимальными для формирования покрытий железа [2].

Состав электролитов для электроосаждения покрытий приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролитов для формирования покрытий

Покрытие/ № электро- лита	Компоненты электролита, моль/дм ³					
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Na ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃
Fe-Mo/№ 1	0,1	0,08	–	0,3	0,1	0,1
Fe-Mo-W/№ 2	0,1	0,08	0,06	0,3	0,1	0,1

Покрытия формировали в гальваностатическом режиме с помощью источника постоянного тока Б5-47 (Украина) и при поляризации импульсным током от потенциостата ПИ-50-1.1 (Беларусь) с программатором ПР-8 (Беларусь). Плотность тока катодной поляризации – 2,5–8,5 А/дм², соотношение времени импульса и паузы $\tau_{и}/\tau_{п} = 5-10/10-20$ мс.

В качестве анодов использовали прямоугольные пластины из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, соотношение площади катода и анода составляло 1:10.

Подготовка поверхности образцов включала механическую обработку, обезжиривание, травление, активацию поверхности, промывки горячей и холодной водой.

3. Цель и задачи исследования

Цель исследования – получение на подложках из серого чугуна СЧ18 многокомпонентных электролитических покрытий железа с молибденом и вольфрамом и изучение их свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить зависимость состава многокомпонентных покрытий железа с тугоплавкими металлами и выхода по току от режима электролиза и плотности тока катодной поляризации.
2. Изучить влияние режимов электролиза на морфологию поверхности получаемых покрытий и распределение компонентов по поверхности.
3. Исследовать функциональные свойства полученных покрытий – коррозионную стойкость, микротвердость и износостойкость.

4. Исследование существующих решений проблемы

Для нанесения многокомпонентных гальванических сплавов железа с тугоплавкими металлами в основном используют аммиачно-цитратные электролиты на основе Fe(II).

В работах [3–5] представлены результаты исследования процессов сплавообразования металлов подгруппы железа с тугоплавкими металлами из сульфатно-цитратных электролитов, pH 7,4–7,8, температура – 53–90 °С. Формирование покрытий проводили в гальваностатическом режиме при варьировании плотности тока от 3 до 10 А/дм². В качестве анодов использовали нержавеющую сталь. В указанных условиях возможно получение покрытий с содержанием легирующего компонента от 20 до 49 % с максимальным выходом по току до 30 %. На содержание тугоплавкого компонента в составе покрытий и эффективность процесса влияет температура электролита, плотность тока и время осаждения покрытий. Отмечается, что, кроме металлических компонентов, в состав сплава также входит кислород, содержание которого увеличивается при повышении температуры электролита и рабочей плотности тока. Полученные покрытия сплавом Fe-W имеют повышенные показатели микротвердости, которые также зависят от элементного состава катодных осадков и режима формирования. Исследование морфологии полученных тонкопленочных покрытий свидетельствует о мелкозернистости полученных сплавов и их структурной неоднородности, которая обусловлена включением именно легирующего компонента.

В работах [6–8] предложены комплексные электролиты для формирования аморфных покрытий сплавами Fe-Ni-W и Ni-Mo-W. Сплавообразующие металлы Ni(II) и Fe(II) вводятся в виде сульфата, молибден и вольфрам – оксоанионов. Электроосаждение проводят при температуре 65 °С и плотности тока 35 мА/см² с использованием платиновых анодов. Содержание вольфрама в сплаве Fe-Ni-W колеблется от 20 до 31 ат. %. Использование импульсного тока позволяет повысить

содержание тугоплавкого компонента до 35 ат. %. Повышение содержания вольфрама в покрытии происходит симбатно увеличению концентрации железа. Авторы отмечают, что введение железа в состав покрытий Ni–W способствует повышению прочности сцепления с материалом катода и уменьшению внутренних напряжений, за счет чего улучшаются свойства сплава. Микротвердость сплава Fe–Ni–W находится в пределах 810–1140 HV.

Покрытия сплавом Ni–Fe–Mo в работе [9] получали из сульфатно-цитратного электролита на подложках из меди. Выход по току составил 10 %. Покрытия при варьировании толщины от 0,6 до 2,1 мкм содержат 25–40 масс. % Mo. Полученные сплавы имеют кристаллическую структуру и проявляют магнитные свойства.

В работах по электроосаждению многокомпонентных сплавов молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа [10–14] для формирования покрытий Ni–Fe–Mo–W исследователями предлагается комплексный цитратный электролит, pH 7,0–7,3. Процесс проводят с использованием вращающегося дискового электрода при температуре от 25 до 60 °C при плотности тока 25–75 мА/см². Выход сплава по току не превышает 10 %. По данным авторов, соосаждение компонентов в сплав происходит конкурентно. Анализ морфологии поверхности полученных покрытий на основе СЭМ-изображений свидетельствует, что они являются неравномерными, с большим количеством структур неправильной формы и трещин.

В работах [15–17] была показана целесообразность использования комплексных цитратных электролитов на основе солей Fe(III) для нанесения покрытий железа с молибденом и вольфрамом.

Авторами [15, 16] предлагается амиакатно-цитратный электролит для формирования покрытий сплавом Fe–Mo. Процесс формирования проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 3–10 А/дм². Полученное на медной подложке покрытие является рентгеноаморфным, содержит 35–40 масс. % молибдена и характеризуется удовлетворительной морфологией с небольшим количеством трещин и микросфероидов. Содержание кислорода в поверхностном слое покрытий объясняется исследователями адсорбцией кислорода из воздуха. Полученные материалы обладают каталитическими свойствами в реакции электрохимического выделения водорода из щелочных электролитов.

Благодаря исключению побочных реакций, в частности окисления Fe(II) до Fe(III), удалось повысить содержание молибдена в сплаве и выход по току в сравнении с известными электролитами на основе железа(II).

Из электролитов железа(III) получены также обогащенные тугоплавким компонентом покрытия Fe–Mo и Fe–Mo–P [17]. Авторы обращают внимание на равномерность сформированных поверхностных слоев и их коррозионную стойкость в агрессивных средах.

В работах [18–21] представлены результаты собственных исследований по формированию покрытий железа с молибденом и вольфрамом на подложках из меди и низкоуглеродистой стали из цитратных электролитов железа(III). Электролиты этого типа были выбраны для формирования многокомпонентных покрытий железа с молибденом и вольфрамом на серых чугунах СЧ18. Это позволяет адаптировать предложенное технологическое решение и расширить сферу применения покрытий железа с тугоплавкими металлами.

5. Методы исследований

Визуальный анализ поверхности полученных покрытий в условиях лаборатории проводили с помощью оптического микроскопа марки МБС-9 (Россия) (увеличение ×54).

Морфологию поверхности покрытий оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 40XVP (Германия). Химический состав определяли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 (Англия).

Выход сплавов по току определяли гравиметрически, теоретический прирост массы в результате электроосаждения рассчитывали из закона Фарадея, как описано в работе [18].

Прочность сцепления покрытий с основным металлом определяли согласно ГОСТ 9.302. Испытания проводили методами полировки, излома и нагревания с последующим охлаждением.

Оценку шероховатости поверхности гальванических сплавов проводили с помощью зондового микроскопа АСМ NT-206 (Беларусь) контактным методом. Фазовый состав изучали методами рентгеновского структурного анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 (Россия) в излучении железного анода.

Испытания покрытий многокомпонентными сплавами на коррозионную стойкость проводили в модельных средах на фоне 1 М сульфата натрия при добавлении 3 % хлорида натрия (pH 7), а также серной кислоты до pH 3 и гидроксида натрия до pH 11. Скорость коррозии покрытия и подложки определяли методом поляризационного сопротивления, анализируя анодные и катодные поляризационные зависимости в полулогарифмических координатах [22].

Электрохимический эквивалент и плотность сплава определяли с учетом его количественного состава [23].

Микротвердость Hц определяли микротвердометром ПМТ-3 (Россия) с алмазной пирамидой при нагрузке $P = 100$ г; диагональ отпечатка измеряли окуляр-микроскопом МОВ-1-15 (Россия), общее увеличение микроскопа ×500.

6. Результаты исследований

6.1. Электроосаждение покрытий железа с тугоплавкими металлами. Гальванические покрытия бинарным сплавом Fe–Mo формировали из электролита № 1 в гальваностатическом режиме при варьировании плотности тока в пределах от 2,5 до 6,5 А/дм². В указанном режиме получены равномерные блестящие покрытия с характерным для молибдена голубоватым отливом.

Результаты анализа химического состава свидетельствуют, что при увеличении плотности тока от 2,5 до 4,5 А/дм² наблюдается постепенное обогащение покрытия тугоплавким компонентом в диапазоне от 28,6 до 32,5 масс. % (рис. 2, а). Дальнейшее повышение плотности тока до 6,5 А/дм² приводит к некоторому уменьшению содержания молибдена в покрытии в пределах 2,0 масс. %. Наибольшее содержание молибдена, как и показатели выхода по току (82,0–87,0 %), получены при $j = 3,5–5,0$ А/дм². Поэтому именно этот интервал плотностей тока можно считать оптимальным для нанесения покрытий Fe–Mo на подкладках из СЧ18 в гальваностатическом режиме.

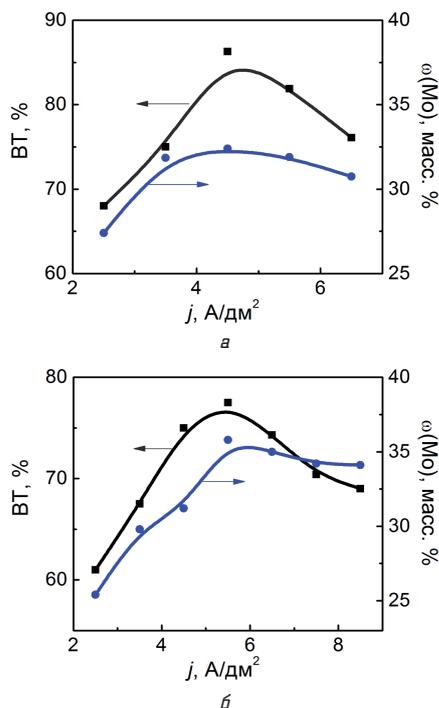


Рис. 2. Влияние плотности тока на выход по току и состав покрытий Fe–Mo, сформированных в: *a* – гальваностатическом и *б* – импульсном режимах, ($\tau_{\text{и}}/\tau_{\text{п}} = 10/20$ мс) на СЧ 18. Электролит № 1; pH 3,0; $t = 25$ °C

Формирование покрытий Fe–Mo при поляризации униполярным импульсным током позволяет использовать более широкий интервал плотностей тока $j = 2,5\text{--}8,5$ А/дм² ($\tau_{\text{и}}/\tau_{\text{п}} = 10/20$ мс). Нестационарный электролиз способствует повышению содержания молибдена в покрытиях, сформированных на подложках из серого чугуна СЧ18. Ход зависимостей (рис. 2, б) аналогичен гальваностатическому режиму, но при этом эффективность процесса (выход по току) оказывается несколько ниже. Максимальное содержание молибдена – 35,8 масс. %, как и наивысший выход по току (75–77,5 %), соответствуют интервалу плотностей тока $j = 4,5\text{--}6,5$ А/дм². Варьирование соотношения импульса и паузы нестационарного режима ($\tau_{\text{и}}/\tau_{\text{п}}$) в интервале 5–10/10–20 мс не приводит к существенным изменениям содержания тугоплавкого компонента и показателей выхода по току. Описанные зависимости коррелируют с данными, полученными ранее для подложек из низколегированной стали [18].

Покрытия тернарным сплавом Fe–Mo–W формировали из электролита № 2 на образцах из серого чугуна СЧ18 в гальваностатическом режиме в том же интервале плотностей тока, что и для бинарного сплава (электролит № 1). При этом суммарное содержание легирующих компонентов составляет 52 масс. % (рис. 3, а), причем Mo – до 37,1 масс. %, W – до 15,3 масс. %.

Следует отметить, что суммарное содержание молибдена и вольфрама в этом случае ниже на 3,0–4,0 масс. %, чем наблюдалось при формировании покрытий на подложках из низколегированной стали [19, 20]. Также

отличается и ход зависимостей содержания тугоплавких компонентов в покрытии от плотности тока. В данном случае при повышении плотности катодного тока суммарное содержание тугоплавких компонентов в покрытии возрастает от 49,3 до 52,4 масс. %. Выход по току для сплавов, сформированных на подложках из серого чугуна, составляет 69,0–85 % (рис. 3, б). Максимальные значения выхода по току соответствуют плотностям тока 3,5–4,5 А/дм², при дальнейшем увеличении j эффективность процесса существенно падает.

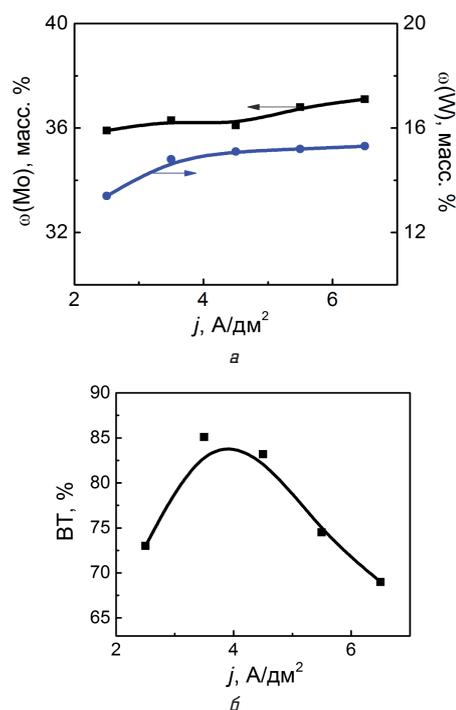


Рис. 3. Влияние плотности тока на состав покрытий Fe–Mo–W, полученных в гальваностатическом режиме: *a* – на чугуне СЧ 18 и *б* – выход по току. Электролит № 2; pH 4,0; $t = 25$ °C

Как и в случае бинарного сплава, использование нестационарного электролиза расширяет интервал используемых плотностей тока с обогащением поверхностных слоев тугоплавкими компонентами (рис. 4, а), суммарное содержание молибдена и вольфрама в покрытии достигает 60 масс. %. При этом выход по току падает в сравнении с гальваностатическим режимом, и составляет для рабочих плотностей тока 70–74 % (рис. 4, б).

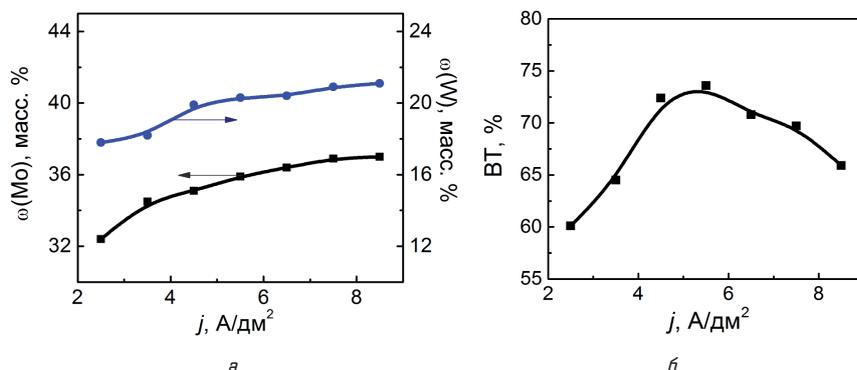


Рис. 4. Влияние плотности тока: *a* – на состав и *б* – выход по току покрытий Fe–Mo–W, полученных в импульсном режиме ($\tau_{\text{и}}/\tau_{\text{п}} = 10/20$ мс) на чугуне СЧ 18. Электролит № 2; pH 4,0; $t = 25$ °C

Таким образом, использование подложек серого чугуна СЧ18 для формирования электролитических покрытий Fe–Mo и Fe–Mo–W в гальваностатическом и нестационарном режимах выявило отличия химического состава полученных сплавов и различный ход зависимостей технологических параметров, характеризующих процессы сплавообразования.

Для исследования скорости электрохимического осаждения покрытий железа на подложках из серого чугуна СЧ18 были выбраны интервалы плотностей тока, соответствующие максимальному выходу по току и содержанию легирующих компонентов. Установлено, что расчетный показатель осаждения сплавов Fe–Mo и Fe–Mo–W находится в пределах 25–30 мкм/ч (рис. 5).

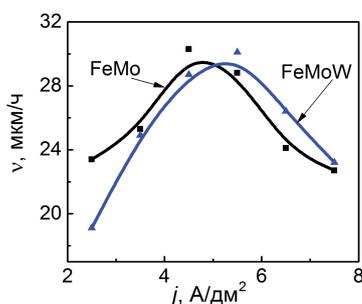


Рис. 5. Зависимость скорости осаждения покрытий сплавами Fe–Mo и Fe–Mo–W от плотности тока катодной поляризации

Полученные результаты превышают показатели известных способов нанесения многокомпонентных покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом [3, 15].

Морфология и топография поверхности сформированных покрытий, как и распределение компонентов по рельефу покрытия зависят не только от плотности тока, но и различий гальваностатического и импульсного режимов.

При этом для сравнительной оценки указанных параметров, кроме металлических компонентов покрытий было учтено и содержание адсорбированных неметаллических примесей, в частности кислорода.

Сплавы Fe–Mo, сформированные на СЧ18 при постоянном токе $j = 3,5 \text{ A/dm}^2$ (рис. 6, а), имеют шероховатую неравномерную поверхность, пронизанную значительным количеством мелких пор от выделения водорода. Исследование химического состава покрытия свидетельствует, что содержание кислорода составляет 13,0–15,5 масс. %, а молибдена – 22,4–26,5 масс. %. Анализ распределения компонентов по поверхности покрытия показывает, что на выступах преобладает тугоплавкий компонент, во впадинах – кислород.

С повышением плотности тока (рис. 6, б) поверхность покрытия сглаживается, становится более равномерной, однако пористость осадков возрастает за счет интенсификации процесса выделения водорода в процессе электролиза. Содержание молибдена, как и его распределение по поверхности, почти не изменяются, количество кислорода растет как на выступах, так и во впадинах покрытия в пределах 2,0–3,5 масс. %.

Следует отметить, что покрытия сплавом Fe–Mo, осажденные на униполярном импульсном токе $j = 3,5 \text{ A/dm}^2$ (рис. 6, в), имеют более равномерную поверхность и содержат значительно меньшее количество пор по сравнению с гальваностатическим режимом. Влияние нестационарного режима объясняется более полным ходом химических стадий общего процесса сплавообразования. Анализ химического состава поверхности подтверждает незначительные различия в распределении компонентов на выступах и во впадинах покрытия. Содержание молибдена возрастает на 2,0–3,0 масс. % по сравнению с катодными осадками, полученными на постоянном токе.

Увеличение плотности тока до $5,5 \text{ A/dm}^2$ (рис. 6, г) приводит к сглаживанию рельефа покрытия и незначительному повышению содержания кислорода. Изменение соотношения $\tau_{\text{и}}/\tau_{\text{п}}$ в интервале 5–10/10–20 мс существенно не влияет на морфологию и топографию поверхности покрытий.

Описанные закономерности в целом повторяют зависимости, выявленные для процессов электроосаждения железа на подложках из низколегированных сталей [24].

Для процессов формирования покрытий тройным сплавом Fe–Mo–W, учитывая подобный механизм сплавообразования, прогнозируемо будут характерны закономерности, установленные для двойного сплава Fe–Mo. Однако учитывая конкурирующую реакцию включения молибдена и вольфрама в состав катодных осадков, особый интерес вызывает зависимость распределения тугоплавких компонентов по поверхности покрытий в зависимости от режима электроосаждения.

Вполне ожидаемо на постоянном токе при $j = 4,0 \text{ A/dm}^2$ (рис. 7, а) осаждаются пористые покрытия с достаточно большим содержанием кислорода до 10,0–14,0 масс. %. Оценивая распределение компонентов по поверхности покрытия, можно сделать вывод, что содержание компонентов сплава неоднородно: на выступах преобладают тугоплавкие компоненты (молибден и вольфрам), в то время как во впадинах – кислород.

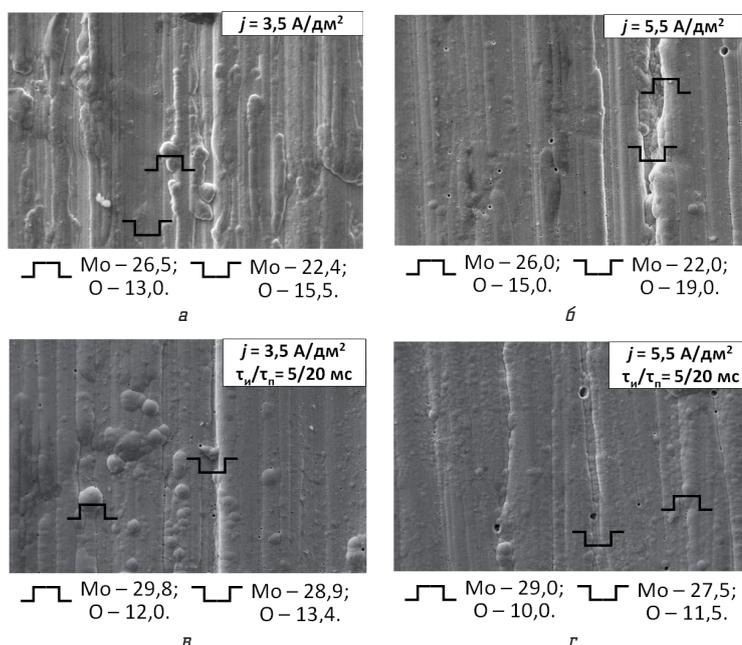


Рис. 6. Морфология и состав покрытий сплавом Fe–Mo, сформированных: а, б – в гальваностатическом режиме, в, г – импульсном режиме на подложках из СЧ18. Увеличение $\times 1000$. Электролит № 1. рН 3,0; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Повышение плотности тока гальваностатического режима (рис. 7, б) не приводит к увеличению количества тугоплавких компонентов, хотя концентрация кислорода закономерно увеличивается из-за подщелачивания прикатодного слоя и возможного включения в состав покрытий гидроксо-соединений железа. Покрытие становится более равномерным, однако, и более пористым.

Использование нестационарного режима позволяет получать покрытия, обогащенные молибденом и вольфрамом и меньшим содержанием адсорбированных неметаллических примесей (рис. 7, в). Распределение компонентов по поверхности является более равномерным, при этом на выступах покрытия содержание вольфрама выше за счет реализации более высоких плотностей тока. Поверхность сплавов состоит из агломератов зерен сферической формы, что объясняется именно включением вольфрама в состав покрытий [25].

Повышение плотности тока импульсного электролиза способствует увеличению размеров агломератов и повышению содержания тугоплавких компонентов на 1,0–3,0 масс. % (рис. 7, г). Содержание кислорода, как и число пор от выделения водорода при этом является меньшим в сравнении с гальваностатическим режимом.

Таким образом, результаты проведенных исследований учитывают влияние параметров электролиза на выход по току, химический состав и морфологию поверхности покрытий на подложках из серого чугуна СЧ18. Исходя из этого, можно рекомендовать следующие режимы электролиза для получения блестящих равномерных многокомпонентных покрытий железа с молибденом и вольфрамом с высоким содержанием тугоплавких компонентов (табл. 2).

Таблица 2

Рекомендованные режимы электролиза и характеристика покрытий Fe–Mo Fe–Mo–W, полученных на сером чугуне СЧ18

Параметр	Покрытие Fe–Mo		Покрытие Fe–Mo–W	
	Гальваностатический режим	Импульсный режим	Гальваностатический режим	Импульсный режим
рН электролита	3,0		4,0	
Температура, °С	25,0–30,0			
Плотность тока, А/дм ²	3,0–5,5	3,5–5,5	4,5–6,5	4,5–6,5
Длительность импульса/паузы, мс	–	5–10/10–20	–	5–10/10–20
Выход по току, %	82–87	74–85	75–85	70–74
Состав покрытия, масс. %				
Fe	67,6–68,3	64,2–67,9	47,6–48,9	43,1–45,0
Mo	31,7–32,4	32,1–35,8	36,1–37,1	35,1–36,4
W	–	–	15,0–15,3	19,9–20,5
Скорость осаждения, мкм/ч	25,0–30,0			

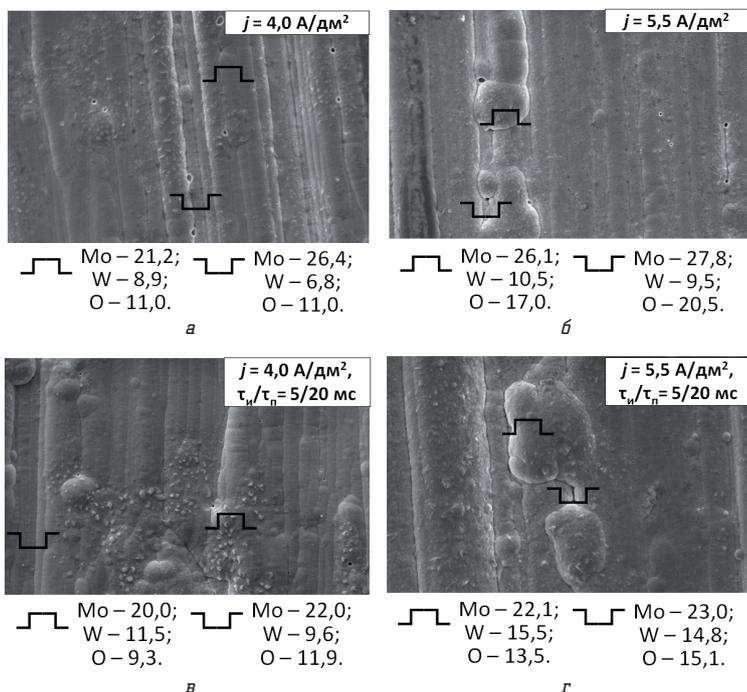


Рис. 7. Влияние режима электролиза и плотности тока на морфологию и состав покрытий сплавом Fe–Mo–W, сформированном: а, б – в гальваностатическом режиме, в, г – импульсном режиме на подложках из СЧ18. Увеличение $\times 1000$. Электролит № 2. рН 4,0; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

На основе анализа результатов исследований определены рациональные параметры электролиза, обеспечивающие осаждение покрытий бинарными и тернарными сплавами железа заданного состава и морфологии.

6.2. Исследование свойств полученных материалов. Функциональные свойства многокомпонентных покрытий железа обусловлены их элементарным и количественным составом, структурой, морфологией и топографией поверхности, которые в свою очередь зависят от условий получения, в частности режимов электролиза.

Исследование фазового состава электролитических покрытий железа с молибденом и вольфрамом на сером чугуне СЧ18 подтвердило аморфную структуру полученных тонкопленочных материалов. Как и для покрытий на стали [24, 25], рентгеновские дифрактограммы покрытий Fe–Mo и Fe–Mo–W идентичны.

Оценка топографии поверхности электролитических сплавов по результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 8) позволяет сделать вывод, что покрытия имеют размер зерен от 70...100 нм до 0,2...0,5 мкм. Поверхность сплавов Fe–Mo и Fe–Mo–W характеризуется наличием агломератов сферических зерен

нанометрового диапазона, что также является отражением аморфной структуры материала [26].

По результатам экспериментальных исследований установлено, что покрытия сплавом железа с молибденом и вольфрамом, независимо от условий и параметров осаждения, имеют высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах различной кислотности (рН 3,0; 7,0; 10,0) – $k_h < 0,04$ мм/год (рис. 9, а). Для сравнения глубинный показатель коррозии для чугуна приведен на рис. 9, б.

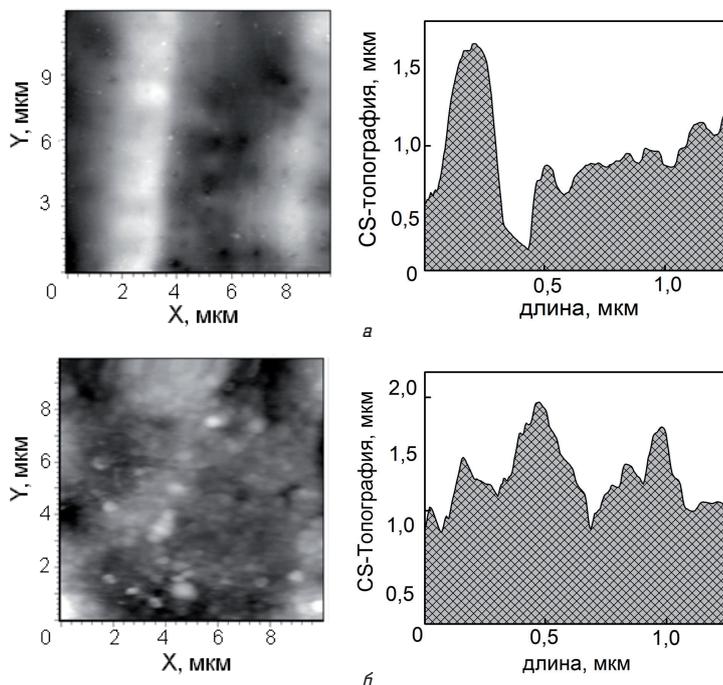


Рис. 8. 2D-карта и профиль сечения покрытий, сформированных на СЧ18: а – Fe-Mo, б – Fe-Mo-W

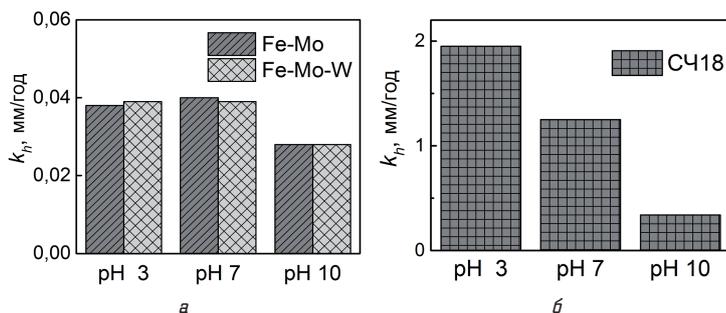


Рис. 9. Зависимость глубинного показателя коррозии от рН среды: а – покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W, б – основной металл СЧ18

Повышенные коррозионные свойства в кислой и хлоридсодержащей средах объясняются образованием оксидов тугоплавких металлов, которые имеют кислотный характер, повышенную склонность к пассивации и сопротивление питтинговой коррозии. Торможение коррозионного процесса в щелочной среде происходит благодаря формированию на поверхности сплавов нерастворимых гидроксидов железа, затрудняющих доступ деполаризатора. Однако коррозионная стойкость значительно меньше, чем в нейтральной среде, что объясняется химическим растворением кислотных оксидов легирующих компонентов [27, 28].

Химическое сопротивление покрытий, полученных в импульсном режиме, превосходит показатели гальванических сплавов, осажденных на постоянном токе, благодаря меньшей шероховатости поверхности и более равномерному распределению легирующих компонентов.

Физико-механические свойства покрытий оценивали по качеству сцепления с основным металлом, показателям микротвердости и износостойкости. Установлено, что гальванические покрытия сплавами Fe-Mo и Fe-Mo-W обладают высокой адгезией к подложке и сохраняют ее при механической обработке (полирование, изгиб, поперечный срез с последующей шлифовкой) (рис. 10) и температурном воздействии.

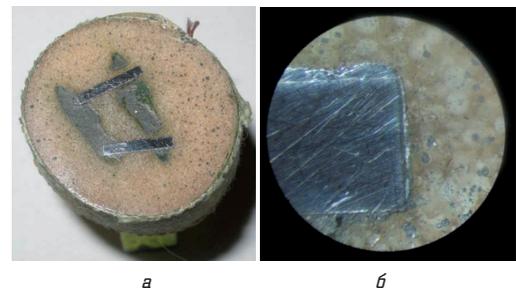


Рис. 10. Металлографические исследования покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W, сформированных на сером чугуне СЧ18: а – шлиф покрытия, б – поперечный срез образца, увеличение $\times 54$

Установлено, что микротвердость покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W (рис. 11) в 4,0–5,0 раз выше показателей подложки из серого чугуна СЧ 18. Для сплавов, сформированных импульсным электролизом, показатели микротвердости превышают характеристики образцов, полученных в гальваностатическом режиме, что объясняется формированием более совершенной равномерной структуры в неравновесных условиях электрокристаллизации.

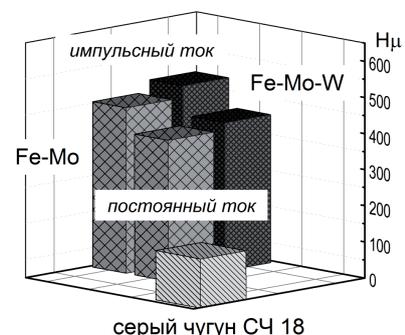


Рис. 11. Микротвердость покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W на сером чугуне СЧ18

Кроме того, для всех режимов формирования поверхностных структур микротвердость тернарных сплавов превосходит бинарные благодаря присутствию вольфрама в составе покрытия [5, 28].

Коэффициент трения для покрытий Fe-Mo, Fe-Mo-W (рис. 12, а) в 3,0–4,0 раза ниже, чем для основного металла, что объясняется аморфной структурой сплавов. Следовательно, сформированные электролитические сплавы обладают повышенными антифрикционными свой-

ствами и износостойкостью (рис. 12, б) по сравнению с серым чугуном.

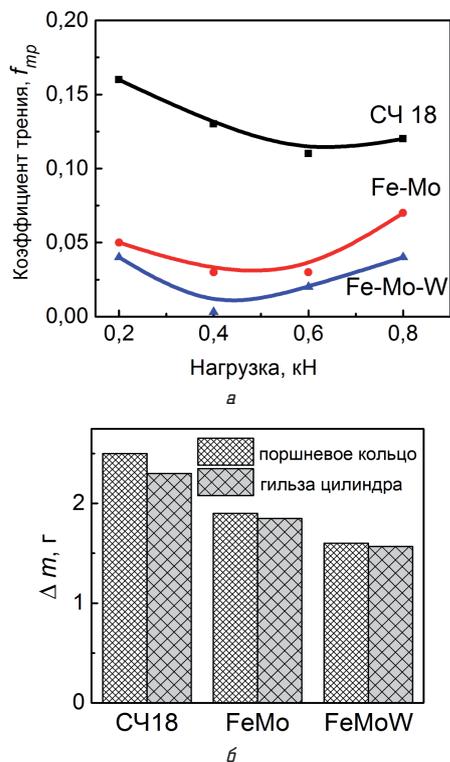


Рис. 12. Триботехнические и антифрикционные свойства покрытий Fe–Mo и Fe–Mo–W на сером чугуне СЧ18: а – коэффициент трения, б – износостойкость

В табл. 3 приведена сравнительная характеристика основного металла серого чугуна СЧ18 и покрытий железа с молибденом и вольфрамом.

Таблица 3

Сравнительная характеристика покрытий и основного металла

Параметры	Основной металл серый чугун СЧ18	Покрытие	
		Fe–Mo	Fe–Mo–W
Микротвердость, Нц	130–150	390–480	460–615
Группа коррозионной стойкости (в модельных средах):			
pH 3	V «малостойкое»	II «весьма стойкое»	
pH 7 (Cl ⁻)	V «малостойкое»	II «весьма стойкое»	
pH 10	IV «понижено стойкое»	II «весьма стойкое»	
Сфера применения	распространенный конструкционный материал для машиностроения, транспорта, химической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности	упрочнение и защита поверхностей из низколегированных сталей и серых чугунов с приданием поверхности повышенных механико-триботехнических свойств и коррозионной стойкости, в т. ч. восстановление изношенных поверхностей	

Таким образом, комплекс коррозионных, физико-механических и триботехнических свойств гальванических покрытий сплавами Fe–Mo и Fe–Mo–W позволяет рассматривать их как перспективные для технологий защиты и упрочнения поверхности чугуна, а также для восстановления поверхностей изношенных деталей.

7. SWOT-анализ результатов исследований

Strengths. Среди сильных сторон данного исследования следует отметить полученные результаты по обобщению влияния основных параметров технологического процесса на выход по току и содержание тугоплавких компонентов в покрытии на подложках из серого чугуна. Использование полученных данных позволяет выбрать оптимальные параметры технологического процесса по формированию покрытий железа с тугоплавкими металлами на серых чугунах.

Использование предложенных режимов электролиза позволяет формировать тонкослойные покрытия для упрочнения и защиты деталей (изделий) из серого чугуна. Это способствует снижению себестоимости получения конструкционных материалов с повышенными функциональными свойствами с увеличением производительности технологической линии. Использование предложенных режимов электролиза позволяет также увеличить сроки службы деталей из серого чугуна.

Weaknesses. Слабые стороны данного исследования связаны с тем обстоятельством, что предложенные технологические схемы применимы для получения покрытий на тщательно подготовленной подложке. Как известно, степень чистоты основного металла имеет очень большое значение для получения высокой адгезии подложки и формируемого покрытия. Это выдвигает дополнительные требования к технологическому процессу. На этапе подготовки поверхности должны быть предусмотрены механическая обработка (зачистка, шлифовка), обезжиривание, травление, а также достаточное количество промываний водой в течение всего времени. Соблюдение этих требований позволит в полной мере использовать предложенное техническое решение по формированию покрытий железа с тугоплавкими металлами на сером чугуне СЧ18.

В то же время предложенному техническому решению присущи значительные временные затраты, связанные с необходимостью тщательной подготовки поверхности.

Opportunities. Перспективы дальнейших исследований связаны с изучением особенностей формирования покрытий на других конструкционных материалах, что позволит расширить область применения функциональных покрытий железа с тугоплавкими металлами. Внедрение предложенного технического решения позволяет расширить области применения деталей (изделий) из серого чугуна в различных отраслях промышленности, например, химической и машиностроительной, с заменой дорогостоящих конструкционных материалов.

Threats. Сложности в использовании полученных результатов исследования могут быть связаны с несколькими факторами. Во-первых, это качество используемых реактивов для приготовления рабочих растворов. Оптимальным является использование реактивов не ниже «х. ч». Во-вторых, для обеспечения процесса электроосаждения необходимо оснащение технологического участка оборудованием, позволяющим реализовывать, как режим постоянного тока (гальваностатический), так и униполярный импульсный (нестационарный электролиз). Предпочтение следует отдавать современным модульным системам с возможностью программирования для автоматизации технологического процесса.

Таким образом, дополнительные затраты предприятия при внедрении предложенного технологического

решения будут связаны с закупкой сертифицированных реактивов, модернизацией и автоматизацией существующих участков гальванообработки.

8. Выводы

1. Исследованы особенности электроосаждения многокомпонентных покрытий железа с тугоплавкими компонентами на подложках из серого чугуна СЧ18. Доказано, что с повышением плотности тока покрытия обогащаются легирующими компонентами. Определены рациональные интервалы плотностей тока 3,5–5,5 А/дм² для получения бинарных и тернарных покрытий сплавами железа с молибденом и вольфрамом при выходе по току до 85 % и скорости осаждения покрытий 25–30 мкм/ч.

2. Показано, что режим электролиза и плотность тока катодной поляризации влияют на морфологию поверхности формируемых покрытий и распределение компонентов по поверхности, что позволяет управлять процессом электроосаждения. Использование импульсного режима приводит к формированию более равномерной поверхности. С повышением плотности тока электролиза повышается содержание тугоплавких компонентов в покрытии.

3. Электролитические покрытия железа с молибденом и вольфрамом на сером чугуне СЧ18 характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах, улучшенными в 4–5 раз механическими и триботехническими свойствами. Повышение функциональных свойств объясняется аморфной структурой материала и включением тугоплавких металлов в состав покрытий.

Литература

1. Вєдь, М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: монографія / М. В. Вєдь, М. Д. Сахненко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
2. Ермоленко, И. Ю. Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe (III) [Текст] / И. Ю. Ермоленко // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 4/1 (18). – С. 44–48. doi:10.15587/2312-8372.2014.26315
3. Tsyntsaru, N. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths [Text] / N. Tsyntsaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikumar, I. Prosycevas, J.-P. Celis // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203, № 20–21. – P. 3136–3141. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.041
4. Tsyntsaru, N. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys [Text] / N. Tsyntsaru, A. Dikumar, H. Cesiulis, J.-P. Celis, Zh. Bobanova, S. Sidel'nikova, S. Belevskii, Yu. Yapontseva, O. Bersirova, V. Kublanovskii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2009. – Vol. 48, № 7–8. – P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7
5. Tsyntsaru, N. I. Effect of a multilayer structure and lubrication on the tribological properties of coatings of Fe-W alloys [Text] / N. I. Tsyntsaru, Zh. I. Bobanova, D. M. Kroitoru, V. F. Cheban, G. I. Poshtar, A. I. Dikumar // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, № 6. – P. 538–546. doi:10.3103/s1068375510060025
6. Donten, M. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study [Text] / M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45, № 20. – P. 3389–3396. doi:10.1016/s0013-4686(00)00437-0
7. Donten, M. Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous W Alloys with Ni, Co, and Fe Obtained by Electrodeposition [Text] / M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, № 2. – P. C95–C98. doi:10.1149/1.1536994
8. Cesiulis, H. Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W Alloys from Pyrophosphate Baths [Text] / H. Cesiulis, M. Donten, M. L. Donten, Z. Stojek // Materials Science (Medziagotyra). – 2001. – Vol. 7, № 4. – P. 237–241.
9. Nabiyouni, G. Magnetic and nanostructural characteristics of electrodeposited supermalloy (Ni-Fe-Mo) thin films [Text] / G. Nabiyouni, Sh. Saeidi, I. Kazeminezhad // Research and Reviews in Materials Science and Chemistry. – 2012. – Vol. 1, № 1. – P. 1–14.
10. Podlaha-Murphy, E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys. 1st Quarterly Report January-March, 2013. AESF Research Project #R-117 [Text] / E. J. Podlaha-Murphy // NASF Surface Technology White Papers. – 2013. – Vol. 77, № 12. – P. 11–17.
11. Podlaha-Murphy, E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys. 2nd Quarterly Report April-June, 2013. AESF Research Project #R-117 [Text] / E. J. Podlaha-Murphy // NASF Surface Technology White Papers. – 2013. – Vol. 77, № 12. – P. 18–27.
12. Podlaha, E. J. Induced Codeposition [Text] / E. J. Podlaha // Journal of The Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, № 5. – P. 1672–1680. doi:10.1149/1.1837658
13. Podlaha-Murphy, E. J. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys. 4th thru 6th Quarterly Reports October, 2013 – June 2014. AESF Research Project #R-117 [Text] / E. J. Podlaha-Murphy // NASF Surface Technology White Papers. – 2014. – Vol. 79, № 2. – P. 1–14.
14. Sun, S. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys [Text] / S. Sun, T. Bairachna, E. J. Podlaha // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 160, № 10. – P. D434–D440. doi:10.1149/2.014310jes
15. Kuznetsov, V. V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte [Text] / V. V. Kuznetsov, K. E. Golyanin, T. V. Pshenichkina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48, № 11. – P. 1107–1112. doi:10.1134/s1023193512110109
16. Kuznetsov, V. V. Chemical composition of Fe–Mo alloys obtained by electrodeposition [Text] / V. V. Kuznetsov, K. E. Golyanin, T. V. Pshenichkina, B. F. Lyakhov, S. E. Lyashenko // Mendeleev Communications. – 2013. – Vol. 23, № 6. – P. 331–333. doi:10.1016/j.mencom.2013.11.009
17. Barbano, E. P. New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films [Text] / E. P. Barbano, F. S. Da Silva, I. A. Carlos, E. Valles // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 695. – P. 319–328. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.208
18. Ved', M. V. Electrodeposition of iron-molybdenum coatings from citrate electrolyte [Text] / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurchi, S. I. Zyubanova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87, № 3. – P. 276–282. doi:10.1134/s1070427214030057
19. Каракуркчи, А. В. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов [Текст] / А. В. Каракуркчи, М. В. Вєдь, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова, И. Ю. Ермоленко // Нанотехнологии: наука и производство. – 2014. – № 3 (30). – С. 24–27.
20. Karakurkchi, A. V. Electrodeposition of iron–molybdenum–tungsten coatings from citrate electrolytes [Text] / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88, № 11. – P. 1860–1869. doi:10.1134/s1070427215011018x
21. Karakurkchi, A. V. Electrochemical deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte [Text] / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko, N. D. Sakhnenko // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 43–49. doi:10.3103/s1068375516010087
22. Ved', M. V. Modeling of the surface treatment of passive metals [Text] / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina // Materials Science. – 2008. – Vol. 44, № 1. – P. 79–86. doi:10.1007/s11003-008-9046-6

23. Ved, M. Catalytic properties of binary and ternary alloys based on silver [Text] / M. Ved, M. Glushkova, N. Sakhnenko // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 87–91. doi:10.15407/fm20.01.087
24. Yar-Mukhamedova, G. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten [Text] / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved, N. Sakhnenko, A. Karakurkchi, I. Yermolenko // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 383. – P. 346–352. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.046
25. Karakurkchi, A. V. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten [Text] / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, S. I. Zyubanova, Z. I. Kolupayeva // Functional materials. – 2015. – Vol. 22, № 2. – P. 181–187. doi:10.15407/fm22.02.181
26. Ved', M. V. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys [Text] / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, H. V. Karakurkchi, I. Yu. Ermolenko, L. P. Fomina // Materials Science. – 2016. – Vol. 51, № 5. – P. 701–710. doi:10.1007/s11003-016-9893-5
27. Сахненко, Н. Д. Электроосаждение покрытий сплавом железо-молибден [Текст] / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, А. В. Каракуркчи // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 178–182.
28. Ved', M. V. Electroplating and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings [Text] / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, I. Yu. Yermolenko // Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2015. – № 5–6 (98). – P. 53–60.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ ЗАЛІЗА З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ НА СІРОМУ ЧАВУНІ СЧ18

Досліджено особливості електроосадження багатокомпонентних покриттів заліза з тугоплавкими металами (молібденом і вольфрамом) із цитратних електролітів заліза(III) на підкладках із сірого чавуну. Показано, що вміст легуючих компонентів, їх розподіл по поверхні та морфологія покриттів залежать від режиму нанесення. Встановлено, що функціональні властивості багатокомпонентних сплавів заліза (корозійна стійкість, мікротвердість, зносостійкість) перевищують показники підкладки та визначаються складом тонкоплівкових матеріалів.

Ключові слова: покриття заліза, сірий чавун, тугоплавкі метали, електроосадження, електролітичний сплав, корозійна стійкість.

Каракуркчи Анна Владимировна, кандидат технічних наук, начальник науково-дослідницької лабораторії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: anyutikukr@gmail.com, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1287-3859>

UDC 661.343.5

DOI: 10.15587/2312-8372.2017.93629

**Mel'nick V.,
Rhuzinska L.,
Forostyanko V.**

CONSTRUCTION OF MATHEMATICAL MODEL OF DISSOLUTION PROCESS OF SOLIDS UNDER ACTION OF ULTRASOUND

Показано результати напівнатурних випробувань при розчиненні твердих речовин в рідких розчинниках в умовах дії ультразвуку в рідкому середовищі та запропонована математична модель процесу. Виявлено появу знакозмінного тиску, течії, кавітації, що сприяють інтенсифікації процесів масопереносу. Доведено, що швидкість розчинення твердих речовин залежить від інтенсивності, частоти та амплітуди ультразвукових коливань.

Ключові слова: розчинення, ультразвук, дифузія, масоперенос, інтенсифікація, кавітація, бульбашки, тверда гранула, швидкість.

1. Introduction

Dissolution process of solids in liquid solvents are widely used in biotechnology and pharmaceutical industries to prepare nutrient medium components, semi-finished products and auxiliary products at different stages of technological production of finished products.

Dissolution is considered as unauthorized diffusion kinematic process that occurs in the collision of dissolved material and solvent [1]. Dissolution of insoluble substances in liquids is very long, labor-intensive and slow process [2, 3].

Analysis of dissolution process of solids in liquid solvents can provide the following steps [4, 5]:

1. Contact of solid surface with a solvent, which is accompanied by wetting, adsorption and solvent penetration in the micropores of the particles of solids.

2. Solvent molecules interact with layers of material at the phase boundary. Solvation of molecules or ions and their separation from the phase boundary is observed during this process.

3. Solvated molecules and ions pass into the liquid phase.

4. Equalization of the solute concentration in all layers of solvent.

Duration of dissolution process generally depends on the rate of the individual stages. The second and third stages are determined mainly by chemical processes, and the first and fourth – by diffusion processes (mass transfer process). In practice, dissolution rate depends mainly on the rate of mass transfer processes during dissolution process.

The various methods are used to intensify the dissolution process:

1. Direct flow.

2. Dissolution in suspended state of the particles.