

УДК 621.35

Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, А.В. Каракуркчи

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗО–МОЛИБДЕН

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Нанесение функционального покрытия сплавом железо–молибден с высокой эффективностью может быть реализовано с использованием гальванохимических технологий. Формирование в гальвANOстатическом либо нестационарном режиме импульсной поляризации позволяет варьировать состав и структуру покрытий за счет управления маршрутами элементарных стадий электродного процесса. Коррозионная стойкость покрытий сплавом железо–молибден существенно выше традиционных гальванических покрытий железом, а микротвердость вдвое превышает указанный параметр основы, что может быть использовано при разработке технологии восстановления изношенных деталей.

Введение

Эффективное функционирование многих отраслей производственного комплекса Украины невозможно без наличия современной ремонтной базы, которая должна обеспечивать высокую надежность оборудования, минимальный срок технического обслуживания при высоком качестве выполняемых работ, что в разряд актуальных ставит задачу совершенствования существующих и развитие новых способов и средств как восстановления, так и поверхностного упрочнения деталей машин и механизмов. В настоящее время широкое распространение получили технологии ремонта с использованием гальванохимического восстановления изношенных поверхностей за счет нанесе-

ния покрытий твердым хромом, железом, никелем, медью, цинком и другими металлами и сплавами, при этом наиболее перспективным методом восстановления считается электролитическое осаждение [1]. К числу несомненных преимуществ таких покрытий можно отнести их относительно низкую себестоимость, высокую производительность, значительную толщину осадков и широкий диапазон их микротвердости. Однако, для них характерны и значительное содержание абсорбированного водорода, который обуславливает водородную хрупкость, потерю пластичности и другие опасные аспекты наводороживания, высокие остаточные растягивающие напряжения и трещиноватость осадков, особенно при их высокой твер-

дости, вследствие чего усталостная прочность деталей после нанесения электролитических сплавов железа снижается на 20–40% [2]. Несмотря на это, к числу наиболее эффективных технологических способов восстановления поверхности деталей и повышения износстойкости поверхности трения относят их гальваническую и химико-термическую обработку, с помощью которых существенно повышают такие важные потребительские свойства изделий, как механическое и химическое сопротивление, твердость и износстойкость, способствующие противодействовать влиянию негативных факторов внешней среды. Именно по этой причине использование указанных технологий во многих случаях остается не только эффективным, но иногда единственным способом решения проблем на стадии технического обслуживания машин и механизмов разных отраслей [3]. В то же время необходимо обратить внимание на возможность существенного улучшения физико-химических и физико-механических характеристик осаждаемых покрытий за счет легирования сплавообразующими компонентами с целью формирования гомогенных сплавов или композитов с металлической матрицей. Именно такой методологический аспект прикладного материаловедения представляется наиболее предпочтительным для решения актуальных проблем производства. Учитывая функциональное назначение покрытий на основе железа, существенный интерес вызывает повышение их коррозионной стойкости и микротвердости – как главных технических параметров, обеспечивающих повышение ресурса изношенных поверхностей, а, следовательно, и надежности изделий в целом. Кроме того, существует и чисто технологическая проблема использования электролитов железнения, связанная с их нестабильностью, решение которой также может стать значительным вкладом в ресурсо- и энергосбережение гальванических технологий.

Из широкого спектра сплавов железа мы остановили выбор на сплаве железо–молибден, как весьма перспективном, по некоторым причинам. Во-первых, такие сплавы будут иметь значительно более высокое химическое сопротивление к воздействию агрессивных компонентов технологических и окружающей среды, поскольку именно введение молибдена в состав легированных сталей значительно повышает их коррозионную стойкость и, что более существенно, сопротивление наиболее опасным локальным видам коррозии (пittingовой, щелевой, межкристаллитной и т.д.) [4]. Во-вторых, за счет варьирования соотношения сплавообразующих компонентов в составе сплава можно управлять его физико-механическими характеристиками (микротвердостью, уровнем внутренних напряжений, сопротивлением водородному окрупчиванию и др.). Необходи-

мость решения такой задачи, несмотря на наличие некоторых известных подходов [5], и предопределила цель данной работы.

Материалы и методы исследований

Покрытия сплавом железо–молибден с варьируемым содержанием сплавообразующих компонентов наносили из комплексного электролита, pH раствора регулировали введением гидроксида натрия или серной кислоты. Покрытия формировали в двух режимах: гальванистическом в интервале плотностей тока 0,5–5,0 А/дм²; и в режиме импульсного электролиза при частотах в пределах f=19–250 Гц, изменении скважности и амплитуды униполярного импульсного тока j=0,5–10 А/дм². Режимы электроосаждения (длительность импульс/пауза, плотность тока) задавали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Покрытие толщиной 1–20 мкм осаждали на подложку из стали Ст.20, предварительная обработка которой включала процедуру шлифования, обезжикивания, промывок и травления. Теоретический прирост массы в результате электролиза рассчитывали по закону Фарадея, электрохимический эквивалент сплава k_{сп} находили как:

$$\frac{1}{k_{\text{сп}}} = \sum \frac{\omega_i}{k_i},$$

где ω_i – содержание i-го компонента сплава, мас.%; k_i – электрохимический эквивалент i-го компонента, г/А·час.

Исходя из практического привеса массы рассчитывали толщину покрытия сплавом, для чего определяли плотность сплава ρ_{сп}:

$$\frac{1}{\rho_{\text{сп}}} = \sum \frac{\omega_i}{\rho_i},$$

где ρ_i – плотность i-го компонента сплава, г/дм³.

Коррозионные испытания покрытий проводили в стандартных растворах хлорида натрия, перед измерениями ячейку предварительно деаэрировали аргоном высокой чистоты. Скорость коррозии определяли методом поляризационного сопротивления по результатам анализа поляризационных зависимостей.

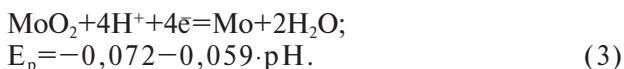
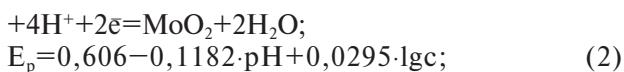
Химический состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ», а также из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 40XVP [6]. Микротвердость покрытий определяли микротвердомером ПМТ-3 с нагрузкой 20 г.

Результаты и их обсуждение

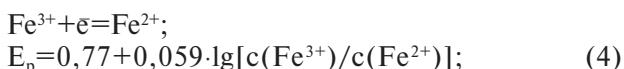
Исходная гипотеза при создании производительного и стабильного электролита для нанесения какого-либо сплава базируется на учете ионных равновесий в растворе, сопоставлении стандартных потенциалов вероятных электродных реакций с участием сплавообразующих элементов, выбора, при необходимости, термодинамически совместимых лигандов с последующей дискриминацией альтернативных вариантов и отладке параметров и режимов электролиза. В отношении предпосылок электрохимического синтеза сплава железо–молибден отметим [7], что в нейтральных водных средах молибденсодержащие частицы присутствуют в форме моно- MoO_4^{2-} и гептамолибдатов; в частности, при концентрациях молибдатов выше 10^{-3} моль/дм³ и pH 3,0–5,5 в растворе преобладает гептамолибдат (парамолибдат) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или его протонированные формы, а при pH 2–3 появляются октамолибдаты $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Вполне вероятно, что именно эти формы оксометаллатов принимают участие в потенциалопределяющих и электродных реакциях, причем вероятность восстановления молибдат(VI)-ионов в одну стадию



невысока, поэтому предпочтение следует отдать следующей схеме:



В то же время процесс восстановления железа (III) происходит стадийно:



Стандартные электродные потенциалы соответствующих стадий восстановления железа и молибдена различаются несущественно, поэтому соосаждение металлов в сплав можно обеспечить варированием состава раствора, главным образом, концентрацией разряжающихся частиц. Однако необходимо обратить внимание и на тот факт, что маршрут реакции восстановления молибдатов существенно зависит от pH электролита и сопровождается образованием на первой стадии (2) оксида, электрическая проводимость которого $\rho(\text{MoO}_2)=8,8\cdot10^{-5}$ Ом·см ниже в сравнении с металлом. Исходя из реакций (1–5), можно заключить, что фактор pH, как и соотношение концентраций сплавообразующих металлов в растворе, могут быть использованы для управления составом сплава.

По результатам исследований установлено, что при соотношении концентраций Fe(III)/Mo(VI) на уровне 2,5/1,0 из кислого электролита (pH<4) формируются низкопористые равномерные покрытия с высокой адгезией и содержанием молибдена 18,0–29,0 мас.%. Умеренный нагрев (до 30°C) и использование катодной плотности тока в интервале 3–5 A/дм² обеспечивают интенсификацию электрокристаллизации и способствуют улучшению качества покрытий. Выход по току превышает соответствующие показатели традиционных электролитов, применяемых при нанесении покрытий железом и сплавами на его основе, и составляют 65–75%, а скорость осаждения возрастает до 20 мкм/ч. Необходимо обратить внимание на существенное влияние режима поляризации на состав, структуру, а следовательно, и свойства сплава. Было установлено, что морфология покрытия, осажденного в стационарном режиме, существенно отличается от характера поверхности сплава, электрокристаллизация которого происходила под действием импульсного тока (рис. 1). Так, в первом случае покрытия выглядят более шероховатыми (рис. 2) с достаточно выраженной кристаллической структурой, тогда как во втором (рис. 3) – явно преобладает тенденция к ее аморфизации. Даже только этот факт дает основания для вполне прогнозируемого вывода о значительном возрастании химического сопротивления покрытий сплавом железо–молибден при их формировании в условиях нестационарного электролиза.

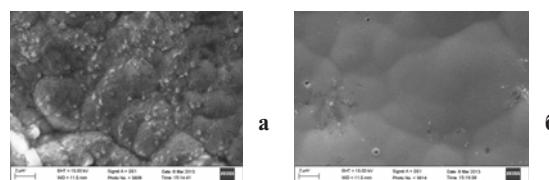


Рис. 1. Влияние режимов электролиза на морфологию поверхности покрытий сплавом Fe–Mo:
а – стационарный, б – импульсный. Увеличение $\times 5000$

Действительно, реализация процесса (1–5) включает стадии химических превращений, скорость которых ожидаемо ниже, чем электрохимических, вследствие чего наличие пауз между импульсами поляризации способствует более полному протеканию собственно химических стадий и явлений адсорбции–десорбции, которые являются сопряженными в общей схеме реакций.

Анализ элементного состава поверхности сплава (как на выступах, так и во впадинах), свидетельствует о наличии такой зависимости от условий электролиза. Оказалось, что в условиях нестационарного электролиза содержание неметал-

Таблица 1

Влияние режимов и температуры электролиза на коррозионную стойкость покрытий сплавом железо–молибден

рН коррозионной среды	Показатели коррозии	Режим					
		импульсный			стационарный		
		при температуре электролиза					
		20 ⁰ C	30 ⁰ C	40 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	40 ⁰ C
2,60	$\lg j_{\text{кор}}$, А/дм ²	-4,49	-4,60	-4,70	-3,70	-3,75	-3,80
	$E_{\text{кор}}$, В	-0,28	-0,27	-0,26	-0,29	-0,28	-0,29
	b_k , мВ	70	80	100	200	120	60
	b_a , мВ	80	80	50	30	30	30
6,35	$\lg j_{\text{кор}}$, А/дм ²	-5,50	-5,75	-5,90	-5,60	-5,60	-5,70
	$E_{\text{кор}}$, В	-0,35	-0,37	-0,37	-0,35	-0,31	-0,29
	b_k , мВ	160	200	200	160	200	200
	b_a , мВ	60	70	60	60	60	60
10,80	$\lg j_{\text{кор}}$, А/дм ²	-5,75	-6,00	-5,80	-5,60	-5,65	-5,50
	$E_{\text{кор}}$, В	-0,52	-0,47	-0,55	-0,40	-0,45	-0,40
	b_k , мВ	100	100	100	100	100	100
	b_a , мВ	140	60	250	100	100	100

лической составляющей сплавов (углерод и кислород) существенно ниже, чем в гальваностатических. Этот факт является отражением, по крайней мере, двух аспектов процесса электроокристаллизации сплава: во-первых, сплав осаждается в значительной мере гомогенным, что позитивно влияет на его термодинамическую стабильность и способствует возрастанию химического сопротивления. Во-вторых, электродная реакция восстановления молибдена, протекающая через промежуточную стадию образования оксидов (2), в таких условиях протекает более полно, а значит и стадия (3) протекает со значительным выходом целевого продукта в сравнении с электролизом в стационарных условиях.

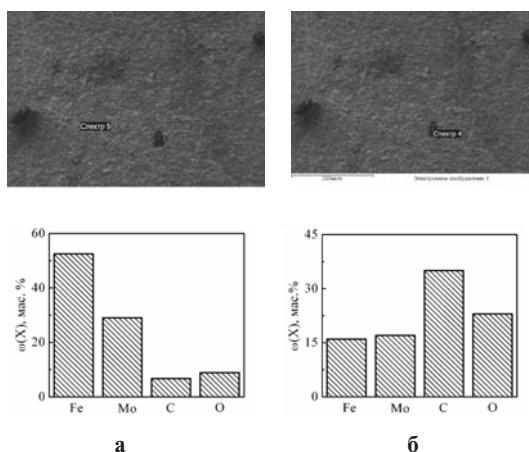


Рис. 2. Топография и состав поверхности осажденного в стационарном режиме покрытия Fe–Mo: а – выступ; б – впадина

Сформированные в катодном процессе покрытия сплавом железо–молибден, не зависимо от условий и параметров электролиза, имеют более высокую коррозионную стойкость в коррозионных средах различной кислотности (табл. 1) в сравнении с материалом основы (табл. 2), что ока-

залось вполне прогнозируемым экспериментальным подтверждением рабочей гипотезы, положенной в основу синтеза сплава. Показатели коррозии (потенциал $E_{\text{кор}}$, ток $\lg j_{\text{кор}}$, коэффициенты Тафеля анодной b_a и катодной b_k реакций коррозионного процесса) свидетельствуют, что в кислой и нейтральной средах стойкость материала обусловлена диффузионно-кинетическим контролем из-за образования барьерных оксидов молибдена кислотного характера. В щелочной среде наблюдается переход от кинетического контроля анодной реакции к диффузионному, что можно объяснить формированием на поверхности оксидов и гидроксидов железа, влияние которых на стойкость материала в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов нивелируется.

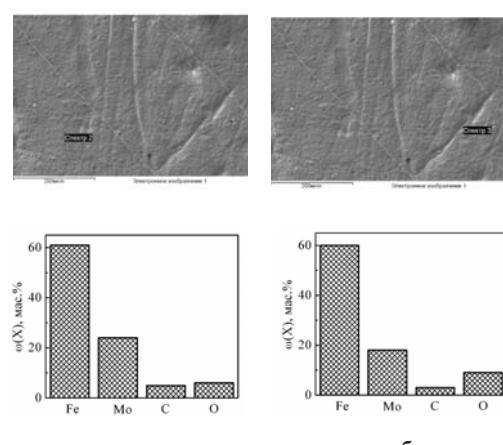


Рис. 3. Топография и состав поверхности осажденного в импульсном режиме покрытия Fe–Mo: а – выступ; б – впадина

Относительно физико-механических свойств покрытия сплавом отметим, что его микротвердость (4,0–4,3 ГПа) вдвое выше в сравнении с основным металлом (2,0–2,4 ГПа), что отражает целесообразность и перспективы его применения

для целей восстановления стальных изделий.

Таблица 2
Показатели коррозии стали Ст20

pH среды	Потенциал коррозии, $E_{кор}, В$	Ток коррозии, $lg j_{кор}, A/dm^2$
3	-0,62	-2,8
7	-0,56	-4,1
10	-0,32	-5,0

Выводы

Таким образом, в результате исследований установлено, что из комплексного электролита можно наносить качественные покрытия сплавом железо–мolibден как в гальванистическом режиме, так и нестационарным электролизом. При соблюдении требований технологического процесса они имеют повышенные физико-механические и коррозионно-электрохимические свойства и могут найти применение как защитные покрытия с высокими функциональными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиявский Р.С. Гальванические покрытия в ремон-

тном производстве. – К.: Техника, 1975. – 176 с.

2. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Формирование структуры железоникелевых покрытий в зависимости от условий электрокристаллизации // Изв. АН СССР. Металлы, 1990. – № 1. – С.117-119.

3. Елисеев Ю.С., Абраимов Н.В., Крымов В.В Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиастроении. – М.: Высш. шк., 1999. – 525 с.

4. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. Основи теорії корозії та захисту. – Харків: НТУ «ХПІ», 2005.– 240 с.

5. Пат. 2174163 Российская федерация, МПК8 C25B 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо–молибден / Серебровский В.И., Серебровская Л.Н., Коняев Н.В. и др. – № 2000118248/02; Заявл. 14.06.00; Опубл. 10.01.01, Бюл. № 1. – 6 с.

6. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Зинь И.Н. и др. // Укр. хим. журн. – 2010. – Т.76. – № 9. – С.55-60.

7. Ресурсозаджувальна технологія відновлення зношених деталей / Сахненко МД., Ведь М.В., Каракуркчи Г.В., Єрмоленко І.Ю., Зюбанова С.І. // Інтегровані технології та ресурсозбереження – 2013. – № 2.– С.9-13.

Поступила в редакцию 3.07.2013