

**Микола САХНЕНКО¹, Марина ВЕДЬ¹, Ірина ЄРМОЛЕНКО¹,
Гульміра ЯР-МУХАМЕДОВА², Ганна КАРАКУРКЧІ¹**

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2. м. Харків, 61002, Україна. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

²Казахський університет ім. Аль-Фарабі
просп. Аль-Фарабі, 71, Алмати, 050040, Казахстан.

**Mykola SAKHNENKO¹, Maryna VED¹, Iryna YERMOLENKO¹,
Gulmira YAR-MUKHAMEDOVA², Hanna KARAKURKCHI¹**

PHYSIC-MECHANICAL PROPERTIES OF IRON BASED NANOCEP

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2, Kyrpychova St. Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

²Al-Farabi Kazakh University
71, Al-Farabi ave., 050040, Almaty, Kazakhstan.

ABSTRACT

Composite coatings of Fe-Mo(W)-MO_x were synthesized from complex citrate electrolytes based on Fe (III) compounds on gray cast iron substrates, which depending on the electrolysis regime contain different amounts of phase oxides. When using pulsed unipolar current, the covers are enriched with refractory components and contain 10-15 wt.% Less oxygen, are more uniform and less porous. Fe-Mo-MoO₂ composites have higher corrosion resistance than tungsten coatings due to the chemical resistance of molybdenum and its oxides in environments of various aggressiveness, including chloride-containing ones. Physico-mechanical properties such as microhardness, friction coefficient and wear resistance of nano-CEP Fe-W-WO₂ exceed not only the basic material but also the coatings containing molybdenum. The combination of high microhardness, corrosion resistance and tribological characteristics of Fe-Mo(W)-MO_x composites allows them to be considered as promising materials in surface hardening technology and restoration of worn surfaces of parts.

KEY WORDS: coatings, corrosion resistance, friction coefficient, morphology, microhardness, refractory metals, nanocomposites, pulsed unipolar current, molybdenum oxides.

ВСТУП

Дослідження, спрямовані на інтенсифікацію існуючих технологій поверхневої обробки металевих виробів з метою поліпшення їх фізико-хімічних та/або фізико-механічних властивостей є світовим трендом сучасного матеріалознавства. Повною мірою такі міркування стосуються і гальванохімічних технологій, визначальними рисами яких є висока продуктивність, наявність серійного технологічного обладнання і відповідного персоналу, відносна екологічна безпечність та невисока собівартість, придатність до автоматизації та роботизації виробництва. Гальванохімічна обробка виробів практично необмеженої складності надає можливості вирішувати конче затребувані завдання з керування функціональними властивостями покриттів, зокрема міцністю і мікротвердістю, тепло- і електропровідністю, шорсткістю і трибологічними параметрами, хімічним опором і каталітичною активністю в електро- і гетерофазових перетвореннях та ін. При цьому головними чинниками керування технологічними процесами формування покриттів металами, сплавами, конверсійними та композитними поверхневими шарами напередзаданої товщини, елементного і фазового складу є лише складові електроліту та параметри електролізу. Саме цьому, попри всі складнощі багатопараметрової оптимізації процесів, яка має враховувати економічні, екологічні,

технологічні та інші аспекти виробництва, електрохімічні технології широко застосовуються в багатьох галузях промислового комплексу.

Однак зауважимо, що в поточний час актуальності набули такі аспекти технології, як створення тонкошарових нанокompозитних покриттів, функціональні властивості яких суттєво переважають вихідні компоненти за рахунок реалізації синергетичного ефекту [1]. Щодо композитних покриттів, які синтезують із застосуванням електрохімічних технологій (КЕП), то реалізація процесу передбачає введення до складу електроліту зміцнювальної фази мікро- або нанорозмірних частинок різноманітного складу – оксидів, боридів, карбідів і т.і. Така процедура передбачає вирішення декількох взаємопов'язаних завдань – по-перше, попередній синтез зміцнювальної фази; по-друге, відбір частинок саме визначених розмірів; по-третє, введення їх до складу електролітів і подальша стабілізація розчину. В той же час існує експериментально доведена можливість створення нано-КЕП за технологією, яка обходить ці проблеми шляхом синтезу зміцнювальної фази безпосередньо в електрохімічному процесі [2]. З цих позицій вельми привабливими вбачаються покриття на основі металів родини феруму, легованих тугоплавкими металами [3].

Реалізація такого підходу до створення нано-КЕП систем Fe-Mo-MoOx і Fe-W-WOx із застосуванням нетоксичних стабільних електролітів та визначення фізико-механічних властивостей та корозійної тривкості покриттів і становить мету дослідження.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електрохімічні покриття нанокompозитами наносили на підкладку з сірого чавуну СЧ 18, широко застосовуваного для виготовлення поршневих кілець та інших деталей машин. Покриття сплавом залізо-молібден або залізо-вольфрам осаджували при температурі 18–40 °С з комплексного електроліту складу, mol/dm³: сульфат заліза (III) – 0,1–0,15; молібдат натрію – 0,06–0,08 (вольфрамат натрію – 0,04–0,06); цитрат натрію – 0,2–0,3; борна кислота – 0,1; рН був у межах 3,0–4,5 [4].

Покриття формували у двох режимах: постійним струмом (dc) з різною густиною струму в межах 2,5–6,5 A/dm², та уніполярним імпульсним струмом (pc) амплітудою 2,5–8,5 A/dm² з тривалістю імпульсу t_{on} 5 ms та паузи t_{off} 20 ms [5]. Поляризацію постійним струмом проводили із застосуванням стабілізованого джерела постійного струму серії B5-49. Імпульсний електроліз та визначення корозійної поведінки покриттів проводили за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8.

Хімічний склад поверхні покриттів визначали на енергодисперсійному спектрометрі INCA Energy 350. Склад покриттів (mass %) встановлювали в перерахунку на металеві компоненти сплаву, а вміст неметалевих адсорбованих домішок (кисню) враховували при проведенні оцінки рельєфу поверхні. Морфологію поверхні покриттів вивчали за допомогою мікроскопу ZEISS EVO 40XVP.

Швидкість корозії для зразків з покриттями визначали методом поляризаційного опору в середовищі різного складу: 0,001 M NaOH (рН 10) на фоні 1 M Na₂SO₄; 0,001 M H₂SO₄ (рН 3) на фоні 1 M Na₂SO₄; 3%-му розчині NaCl (рН 7). Для визначення корозійної стійкості вимірювання проводили в потенціодинамічному режимі зі швидкістю сканування потенціалу 2 mV/s. Густину струму корозії i_{cor} та потенціал корозії E_{cor} були визначені графічним методом у точці перетину лінійних ділянок анодної та катодної поляризаційних залежностей у напівлогарифмічних координатах $lgi - \Delta E$. Глибинний показник корозії k_h розраховували за величиною i_{cor} .

Якість адгезії покриттів з матеріалом підкладки досліджували шляхом полірування за допомогою пасти на основі оксиду хрому (III), згинання під кутом 90° та нагрівання до температури 150–200 С з подальшим охолодженням на повітрі. Мікротвердість покриттів визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 із навантаженням 50–100 g. Дослідження проводилися після того, як покриття були витримані протягом 24 h після нанесення. Товщина покриттів, взятих для досліджень, становила 25–30 μm.

Триботехнічні властивості покриттів із сірого чавуну оцінювали за коефіцієнтом ефективності тертя f_{fr} . Крім того, зносостійкість визначали також під час випробувань на серійній фрикційній машині 2070 SMT-1 з поступовим навантаженням спряжених зразків від 0,2 kN до 0,8 kN за схемою «диск-колодка» та зворотно-поступальною машиною тертя.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив режиму електролізу на характер поверхні сплаву є найбільш наочним для покриттів Fe-Mo, нанесених на підкладки з сірого чавуну. На постійному струмі (рис. 1 *a*) утворюється дуже неоднорідна поверхня з великою кількістю дефектів структури неправильної форми. Вміст молібдену вищий на пагорбах порівняно з усією поверхнею покриття, а концентрація кисню знаходиться у межах 18–21 mass.%.

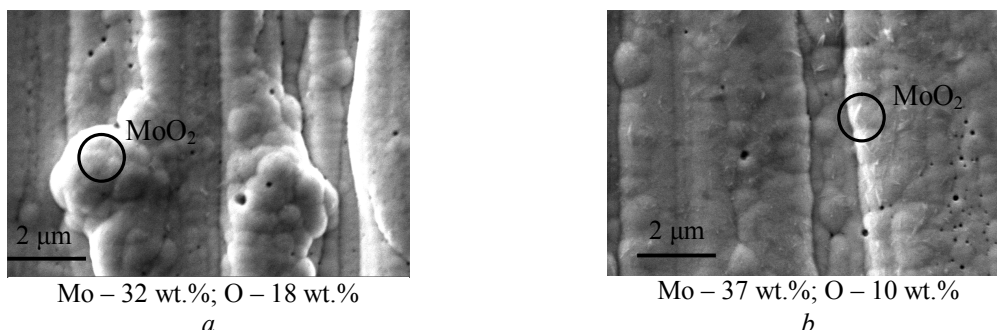


Рис.1. Морфологія поверхні покриттів Fe-Mo, нанесених на поверхню чавуну постійним струмом $i = 3.5 \text{ A/dm}^2$ (*a*); та імпульсним $i = 5.5 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 5/20 \text{ ms}$ (*b*).

Fig. 1. Morphology of the surface of the Fe-Mo coatings deposited on the cast iron at dc $i = 3.5 \text{ A/dm}^2$ (*a*); at ac $i = 5.5 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 5/20 \text{ ms}$ (*b*).

Використання імпульсного електролізу (рис. 1 *b*) сприяє вирівнюванню рельєфу поверхні; кількість структурних недосконалостей значно зменшується, а покриття стає трохи яскравішим, містить на 5 mass.% більше тугоплавкого металу та на 10–12 mass.% менше кисню. Зазначимо, що поверхня молібден-вмісних покриттів є глобулярною, причому сфероїди діаметром до 100 nm чередуються з острівковимим агломератами більшого розміру (до 1–2 μm). Покриття, які містять вольфрам, є дрібнокристалічними, розміри кристалітів менші порівняно із покриттями на основі Fe-Mo. Аналізуючи отримані дані, можна дійти висновку, що більш рівномірні та менш поруваті покриття на основі Fe-Mo(W) з вищим вмістом молібдену (вольфраму), нанесені в нестационарному режимі, матимуть і кращі функціональні властивості. Причин, якими зумовлений вплив режимів електролізу на властивості покриттів, декілька. Відомо [6], що покриття, одержані із застосуванням нестационарних режимів електролізу (змінного, реверсивного або імпульсного струму), різняться від покриттів, нанесених на постійному струмі, мікроструктурою, поруватістю, чистотою поверхні, механічними властивостями та ін. Стосовно предмету даного дослідження можна стверджувати, що відмінність елементного складу і морфології поверхні осадів систем Fe-Mo(W) залежно від режимів поляризації зумовлена відмінністю механізму процесів електролізу. Так, відновлення оксометалатів (молібдат- та вольфрамат-іонів) відбувається на поверхні електрода з утворенням оксидів проміжного ступеню окиснення. Оскільки формування покриттів відбувається паралельно з парціальною реакцією катодного виділення водню, то ад-атоми H_{ad} , які є реакційно активними частинками, взаємодіють з оксидами тугоплавких металів і залежно від повноти перебігу реакції відновлюють їх або до металу, або до оксидів у нижчому ступені окиснення. За таких умов зростає роль хімічної стадії сумарного електродного процесу, характеристиками якої будуть кількість виділеного водню, відбитком якого є вихід за струмом, та тривалість взаємодії. Саме на останній параметр суттєво впливає режим електролізу, оскільки за нестационарного режиму впродовж паузи t_{off} перебігає виключно реакція взаємодії H_{ad} з оксидами тугоплавких металів, що підтверджено даними рентенофазового аналізу [7], та призводить до зростання кількості повністю відновленого металу у складі покриття. В той же час нанесені на постійному струмі покриття містять значно більше оксидів, що дозволяє розглядати їх як композиційні Fe-M-MO_x, де M – Mo або W, в яких неповністю відновлені оксиди тугоплавких металів, що утворюються *in situ* в катодному процесі, інкорпоровані до складу до матриці Fe-W(Mo). Такий механізм формування нано-КЕП, запропонований нами у [4], цілком узгоджується і з результатами роботи [8]. З іншого боку, утворення частинок зміцнювальної фази у вигляді неповністю відновлених оксидів тугоплавких металів

безпосередньо в катодній реакції вирішує проблему підвищення агрегативної стійкості електролітів. Як було задекларовано, нанесені імпульсним струмом на підкладки з сірого чавуну композиційні покриття Fe-Mo(W)MO_x з більш досконалою морфологією поверхні та вищим вмістом легувальних компонентів мають характеризуватися підвищеною корозійною стійкістю. Ці припущення повністю підтверджені показниками корозії матеріалу підкладки та композитів на основі Fe-Mo (W) (табл. 1).

Таблиця 1. Показники корозії чавуну та покриттів Fe-Mo(W)-MO_x, нанесених в різних режимах
Table 1. The corrosion indices of cast iron and Fe-Mo(W)-MO_x coatings deposited by different modes

pH	Cast iron		dc mode		pc mode			
	E_{cor}, V	$K_h, \text{mm/year}$	Fe-Mo-MoO ₂		Fe-Mo-MoO ₂		Fe-W-WO ₂	
			E_{cor}, V	$K_h, \text{mm/year}$	E_{cor}, V	$K_h, \text{mm/year}$	E_{cor}, V	$K_h, \text{mm/year}$
3	-0.34	1.98	-0.30	0.038	-0.31	0.030	-0.24	0.04
7	-0.55	1.15	-0.47	0.04	-0.49	0.035	-0.35	0.039
10	-0.35	0.30	-0.58	0.028	-0.60	0.021	-0.037	0.028

Слід зазначити, що КЕП на основі сплаву Fe-Mo мають вищу корозійну стійкість у агресивному середовищі з різною кислотністю незалежно від умов осадження порівняно із Fe-W. Особливо слід зазначити підвищення опору до корозії цих композитів у кислих середовищах та за присутності хлорид-іонів, що забезпечується наявністю в покриттях молібдену, який збільшує як стійкість до локальних видів корозії, так і загальну схильність до пасивації. Одержані за рекомендованих густин струму покриття мають високу адгезію до матеріалу підкладки з мінімальним вмістом небажаних домішок, які могли би погіршити показники твердості електролітичних сплавів. Встановлено, що адгезія до підкладки електролітичних композитних покриттів Fe-Mo(W)-MO₂ зберігається після механічного (вигин, полірування, поперечний переріз з подальшим шліфуванням) та температурного впливів (нагрівання до 150–200 °C).

Мікротвердість нано-КЕП Fe-Mo-MoO₂, нанесених на постійному струмі, у 4 рази вища за матеріал підкладки (сірий чавун) (рис. 2 *a*).

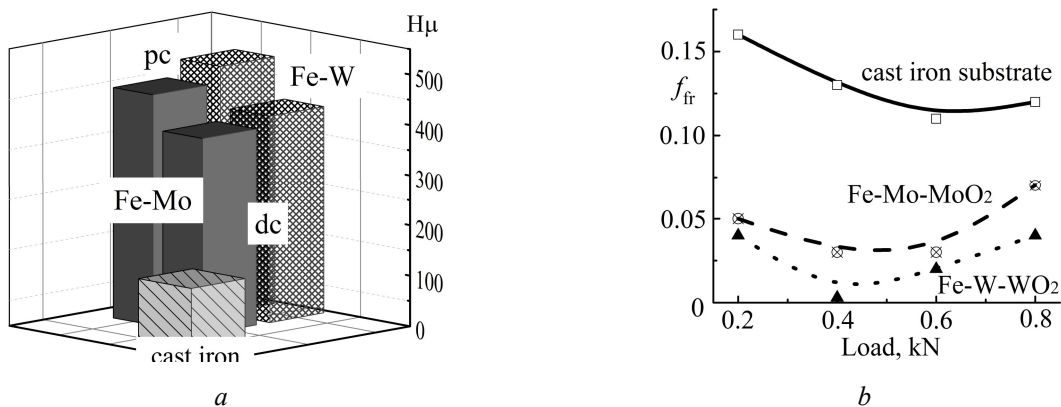


Рис.2. Механічні характеристики композитів на основі Fe-Mo(W): мікротвердість (*a*) та коефіцієнт тертя (*b*).
Fig. 2. Mechanical characteristics of Fe-Mo(W) based composites: microhardness (*a*) та friction coefficient (*b*).

Така поведінка може бути пояснена як складом покриттів, так і особливостями морфології, яка формується при електроосадженні. Очевидно, що режим електролізу впливає на мікротвердість покриттів, тому осад, нанесені в режимі імпульсного електролізу, мають вищу мікротвердість (див. рис. 2 *a*) як завдяки вищому вмісту легувальних компонентів і більш досконалому рельєфу поверхні, так і меншій кількості адсорбованих домішок. У той же час нано-КЕП Fe-W-WO₂ порівняно із молібден-вмісними мають вищу мікротвердість, що пояснюється наявністю саме вольфраму, а також вищому вмісту зміцнювальної оксидної фази у покриттях. Дослідження залежності коефіцієнта тертя при ступінчастому навантаженні та ранжування відповідних матеріалів показали, що значення f_{fr} для покриттів від 3,0 до 4,0 разів

нижчі за показники чавуну (рис. 2 *b*), що свідчить про їх високі антифрикційні властивості. Крім того, особливості морфології катодних шарів та їх поруватість є додатковими чинниками поліпшення антифрикційних властивостей за рахунок додаткового утримання мастильних матеріалів у порожнинах та порах покривів. Дослідження на серійній машині 2070 SMT-1 з кроковим навантаженням спряжених зразків від 0,2 kN до 0,8 kN за схемою «диск-колодка» довели, що зносостійкість покривів Fe-Mo(W)-MO₂ у 1,7–1,8 рази вища, ніж для зразків із сірого чавуну. Зміна маси під час випробувань покривів на поршневих кільцях свідчить про зношування поверхні деталей, але цілком передбачувано, що зносостійкість композитів, які містять вольфрам, як і інші механічні властивості, вища порівняно із молібден-вмісними.

Таким чином, спектр фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей гальванічних покривів сплавами і нано-композитами на основі системи Fe-Mo(W) дозволяє розглядати їх як перспективні матеріали для технологій, що використовуються для зміцнення деталей із чавуну та мало вуглецевої сталі, а також можуть бути використані службами технічного обслуговування для ремонту та модернізації зношених поверхонь, які експлуатуються в середовищах різної агресивності.

ВИСНОВКИ

1. З комплексних цитратних електролітів на основі сполук Fe (III) на підкладках з сірого чавуну було синтезовано композитні покриття Fe-Mo(W)-MO_x. Встановлено, що залежно від режиму електролізу формуються покриття з різним вмістом фази оксидів, зокрема при застосуванні імпульсного уніполярного струму покриття збагачуються тугоплавкими компонентами і містять на 10–15 mass.% менше кисню. Використання імпульсного електролізу дозволяє отримати більш рівномірні та менш поруваті покриття з покращеними функціональними властивостями.

2. Композити Fe-Mo-MoO₂ мають вищу за вольфрам-вмісні покриття корозійну тривкість завдяки хімічній стійкості молібдену та його оксидів у середовищах різної агресивності, у тому числі хлорид-вмісних. За мікротвердістю, коефіцієнтом тертя і зносостійкістю нано-КЕП Fe-W-WO₂, перевершують не тільки основний матеріал, але і покриття, що містять молібден.

3. Поєднання високих мікротвердості, корозійної стійкості та трибологічних характеристик композитів Fe-Mo(W)-MO_x порівняно із чавуну дозволяє розглядати їх як перспективні матеріали у технології поверхневого зміцнення та відновлення зношених поверхонь деталей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Структура, властивості та використання конструкційних наноматеріалів / Н.Е. Калініна, Г.М. Никифорчин, О.В. Калінін, В.І. Маруха, В.І. Кирилів. – Львів : Простір-М, 2017. – 304 с.
2. Вплив режиму електролізу на кількісний і фазовий склад покривів Fe-Co-W(Mo) / Ю.І. Сачанова, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко // Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – No. 4. – С. 139-149.
3. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings / 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.
4. The electrochemical behavior of Fe³⁺-WO₄²⁻-Cit³⁻ and Fe³⁺-MoO₄²⁻-WO₄²⁻-Cit³⁻ systems / I.Yu Ermolenko, M.V. Ved', A.V. Karakurkchi et al // Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – № 5-6 (98). – P. 4–14.
5. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten / G.Yar-Mukhamedova, M. Ved, N. Sakhnenko, T. Nenastina // Applied Surface Science.– 2018. – Vol. 445. – P. 298-307.
6. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наукова думка, 1996. – 206 с.
7. Effect of electrodeposition parameters on the composition and surface topography of nanostructured coatings by tungsten with iron and cobalt / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', I. Yermolenko, N. Sakhnenko, A. Karakurkchi, A. Kemelzhanova // Eurasian Chem. Tech. J. – 2020. – Vol. 22, № 1. – P.19-25.
8. Investigation of the Fe-Mo electrodeposition from sorbitol alkaline bath and characterization of the films produced / M. Zaccarin, M. de Brito, E. Barbano et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 750. – P. 577-586.