

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**



**КОЛЕСНИК ЄВГЕН ВАЛЕРІЙОВИЧ**

**УДК 669.15-192.017:621.357.7**

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ  
НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ СПЛАВІВ  
НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА**

**Спеціальність 05.02.01 “Матеріалознавство”**

**Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук**

**Київ – 2016**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” МОН України та Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

**Науковий консультант:** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**БАГЛЮК Геннадій Анатолійович**,  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
заступник директора з наукової роботи.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**ЧЕРНЕГА Світлана Михайлівна**,  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут” МОН України,  
професор кафедри металознавства  
та термічної обробки;

доктор технічних наук, професор  
**СЕРЕДА Борис Петрович**,  
Дніпродзержинський державний технічний  
університет МОН України,  
професор кафедри автомобілів  
та автомобільного господарства;

доктор технічних наук, професор  
**БУКЕТОВ Андрій Вікторович**,  
Херсонська державна морська академія МОН України,  
завідувач кафедри експлуатації суднових  
енергетичних установок та  
загальноінженерної підготовки.

Захист відбудеться “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. о \_\_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03  
кандидат технічних наук

О.В. Хоменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Електрокристалізоване залізо застосовують в промисловості, зокрема, у вигляді покриттів для відновлення розмірів зношених в процесі експлуатації сталевих деталей машин різного призначення. Для електрокристалізованих покриттів характерна підвищена твердість у порівнянні з аналогічними матеріалами, одержаними металургійним способом. Тому застосування електрокристалізованих залізних покриттів забезпечує не тільки відновлення розмірів, але й поверхнєве зміцнення деталей, які покриваються, що є особливо актуальним для низько- та середньовуглецевих сталей з відносно невисокою твердістю у зв'язку з порівняною дешевизною та екологічною безпекою електролітів залізнення.

Для підвищення експлуатаційних характеристик електрокристалізованого заліза здійснюється його легування різними елементами (хромом, нікелем, марганцем та іншими) з утворенням електрокристалізованих сплавів. Окремо слід відзначити сплави системи Fe-Zn, які широко застосовують в якості корозійностійких покриттів для сталеві основи.

Аналіз літературних джерел показав, що в переважній більшості публікацій, присвячених електрокристалізованим сплавам на основі заліза, головна увага приділяється електрохімічним аспектам їх одержання, в той час як питання формування структури розкриваються недостатньо повно, а дані щодо впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення практично не систематизовані. Тому, з точки зору пошуку нових можливих шляхів підвищення комплексу властивостей, дослідження процесів структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза можна вважати доцільними і достатньо актуальними.

В рамках відзначеного вище напрямку досліджень особливий науковий інтерес викликають дослідження, присвячені впливу різних схем легування на морфологію та кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів, особливості їх макро- та мікроструктури, а також впливу легуючих елементів на основні фізико-механічні та експлуатаційні (функціональні) властивості покриттів.

Вищенаведене обумовлює актуальність науково-технічної проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих сплавів на основі заліза за рахунок ефективного легування на основі встановлених закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення покриттів, отриманих в результаті комплексного аналізу впливу хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова, міді на особливості структури, морфології, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні властивості електрокристалізованих сплавів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у відповідності до плану науково-дослідних робіт ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” в рамках держбюджетної теми ДР № 0111U008609 “Взаємозв'язок структури і властивостей металевих матеріалів” (2011-2015 р.р.), а також тематично пов'язана з попередніми науково-дослідними держбюджетними темами ДР № 0106U006277 (2006-2010 р.р.), ДР № 0111U000110 (2011-2013 р.р.), ДР № 0108U001163 (2008-2010 р.р.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення основних закономірностей впливу легуючих елементів на особливості структуроутворення та морфології електрокристалізованих покриттів сплавами на основі заліза та надання рекомендацій щодо створення на їх основі покриттів з підвищеними показниками фізико-механічних та експлуатаційних (функціональних) характеристик.

Для досягнення мети в роботі поставлені наступні задачі:

- вивчити особливості структуроутворення, фазового та елементного складу, морфології та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза, одержаних з сульфатних електролітів залізнення, що додатково містять елементи із ряду: хром, нікель, марганець, цинк, олово, мідь;

- розробити метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах;

- розробити метод визначення залишкових макронапружень в електрокристалізованих покриттях, в якому наявність ізолюючого шару на зворотному боці зразка не має негативного впливу на точність одержуваного результату;

- встановити закономірності впливу легуючих елементів на структуру, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні фізико-механічні та функціональні властивості електрокристалізованих сплавів на основі заліза;

- виявити взаємозв'язок між параметрами структури і показниками властивостей електрокристалізованих сплавів на основі заліза;

- дослідити можливість підвищення рівня фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованого заліза шляхом спільного осадження заліза та відповідного легуючого елемента з водних розчинів їх солей і визначити оптимальну концентрацію легуючих елементів в електролітах для електроосадження сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ni з підвищеним рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей;

- розробити рекомендації щодо практичного застосування одержаних результатів для отримання електрокристалізованих покриттів з поліпшеним комплексом властивостей та провести промислову апробацію розроблених матеріалів та технологічних процесів.

**Об'єкт дослідження.** Процеси структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза, легуваних цинком, хромом, нікелем, марганцем, оловом, міддю.

**Предмет дослідження.** Вплив легуючих елементів на формування структури, фазового складу та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза і взаємозв'язок структури, фазового складу та кристалографічної текстури з властивостями сплавів.

**Методи дослідження.** При здійсненні досліджень в роботі використано теоретичні та експериментальні методи сучасного матеріалознавства, зокрема: рентгенівський фазовий та рентгенівський текстурний аналізи матеріалів (модернізовані комп'ютеризовані дифрактометри ДРОН-2 та ДРОН-3), растрова електронна мікроскопія та енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз (мікроскоп РЕМ-106И), оптична мікроскопія (Epiquant), профілометрія та

профілографія поверхні (Профілограф-профілометр 252), здійснено розрахункове визначення концентрації твердих розчинів за сучасною методикою, яка враховує величину пружної деформації кристалічної решітки розчинника, зумовленої наявністю атомів розчиненого елементу. При обробці електронно-мікроскопічних зображень структури покриттів використано запропонований та розроблений автором метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах. Проведено випробування мікротвердості, зносостійкості, міцності адгезійного з'єднання, корозійної стійкості, розрахункове визначення показників механічних властивостей тонких покриттів, а також визначення рівня залишкових макропружень в покриттях з використанням модельного зразка за допомогою нового методу, запропонованого здобувачем і захищеного патентом України.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Встановлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елементу в шарі покриття від його концентрації в електроліті для електрокристалізованих сплавів систем Fe-Cr та Fe-Ni. Якщо для залізо-нікелевих покриттів така залежність носить експоненційний характер, то в разі використання хрому в якості легуючого елементу аналогічна залежність суттєво змінює характер та перетворюється на близьку до логарифмічної, що обумовлено суттєвою різницею у швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях їх концентрацій в електроліті.

2. Встановлено, що використання нікелю в складі сульфатного електроліту залізнення та збільшення його концентрації в електроліті приводить до суттєвої зміни типу кристалічної структури осаду: якщо при вмісті в складі електроліту до 5 г/л нікелю в структурі покриття наявні головним чином дрібні голчасті кристали, то збільшення його концентрації до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення в структурі електрокристалізованого сплаву частки сферолітів, а подальше збільшення концентрації легуючого елементу до 20 г/л супроводжується формування повністю сферолітної структури з яскраво вираженою аксіальною текстурою  $\langle 111 \rangle$  без помітних проявів інших форм росту кристалів.

3. Показано суттєву відмінність впливу хрому та нікелю на кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза, яка проявляється в тому, що в той час, як введення хрому в електроліт практично не змінює текстуру електрокристалізованого заліза, то присутність нікелю в складі покриття приводить до різкої зміни переважного орієнтування кристалів з  $\langle 211 \rangle$ , характерного для залізних покриттів, на  $\langle 111 \rangle$ . При спільному легуванні електрокристалізованого сплаву хромом та нікелем відбувається формування кристалографічної текстури, притаманної саме нікельвмісним сплавам, тобто аксіального орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$ , яке домінує над орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  у всіх досліджених зразках сплавів Fe-Cr-Ni.

4. Вперше встановлено, що залежності показників механічних (мікротвердість) та магнітних (магнітний опір) властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті мають суттєво немонотонний та нелінійний характер (з максимумом близько 20 г/л),

обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу та високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

5. Експериментально встановлено факт одночасного існування в покриттях, отриманих при спільному електроосажденні заліза та цинку з сульфатного електроліту, двох фаз з суттєво різною концентрацією цинку – інтерметаліду  $Fe_3Zn_{10}$  та твердого розчину  $Fe_{75}Zn_{25}$ , причому наявність фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  в електрокристалізованих покриттях системи Fe-Zn встановлена вперше.

6. Вперше показано, що саме наявність фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  з об'ємноцентрованою кубічною решіткою є причиною формування специфічної морфології поверхні електрокристалізованих сплавів системи Fe-Zn з аномально високою шорсткістю, причому частка фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  по перетину шару покриття зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інших фаз.

7. Розроблено ефективний метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах, який включає послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень з підвищення контрастності границь кристалів за допомогою полосно-пропускнуго фільтру, заснованого на перетворенні Фур'є; розділення суміжних кристалів з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму; перетворення зображення в плоску сітку границь кристалів за допомогою розбиття Вороного і подальше вимірювання розмірів кристалів та їх статистичну обробку.

**Практичне значення одержаних результатів** базується на результатах дослідно-промислової апробації розроблених в роботі електрокристалізованих сплавів Fe-Zn та Fe-Cr-Ni, виборі оптимальної концентрації легуючих елементів в електролітах для електроосадження сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ni, розробці та практичному застосуванні нових методів дослідження морфології поверхні та макронапружень в електрокристалізованих матеріалах, а також у використанні одержаних наукових результатів у навчальному процесі. Зокрема:

1. Запропоновано практичне застосування електрокристалізованого сплаву системи Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів. Визначено оптимальну концентрацію легуючих елементів в електроліті для одержання економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю (одержано патент України). Результат роботи впроваджено у виробничий процес ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів” для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різного призначення та типорозмірів, економічний ефект від застосування покриттів запропонованим сплавом Fe-Cr-Ni склав 687,53 тис. грн. на рік (акт впровадження у промислове виробництво від 28 квітня 2015 року).

2. Запропоновано застосування сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю та специфічною морфологією поверхні в якості підшару перед нанесенням полімерних, металевих, композиційних або інших видів покриттів для підвищення міцності їх адгезійного з'єднання з металевими виробами (одержано

патент України). Обрано оптимальну концентрацію цинку в електроліті для забезпечення максимальної адгезійної міцності полімерного покриття з електрокристалізованим підшаром. Запропоновані сплави Fe-Zn використано для підвищення міцності адгезійного з'єднання покриттів полі-м,п-феніленізофталаміду зі сталевими виробами – від 230 (без підшару) до 670 кН/м (досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття при відшаруванні).

3. На основі результатів випробувань механічних властивостей та дослідження структури і складу одержаних покриттів обрано оптимальну концентрацію легуючих елементів в електролітах для одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, що дозволило підвищити їх мікротвердість на 22-25%. Одержаний результат може бути використаний для оптимізації технологій нанесення покриттів Fe-Cr та Fe-Ni на металеві вироби.

4. Запропонований та розроблений здобувачем метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах знайшов практичне застосування для вимірювання середнього розміру кристалів електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі (Fe-Zn, Fe-Cr, Fe-Mn) при обробці електронно-мікроскопічних зображень їх структури.

5. Запропонований та розроблений автором метод визначення рівня залишкових макронапружень у покриттях з використанням модельного зразка, захищений патентом України, знайшов практичне застосування для достовірного вимірювання макронапружень в електрокристалізованому залізі та сплаві Fe-Cr-Ni.

6. Результати роботи впроваджені у навчальний процес кафедри матеріалознавства Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” (акт про впровадження у навчальний процес від 13 травня 2015 року).

**Особистий внесок здобувача** полягає: у формулюванні теми та мети дослідження; проведенні літературного пошуку; постановці задач і виборі методів дослідження; розробці методу автоматизованого визначення розмірів кристалів в електрокристалізованих матеріалах та методу визначення залишкових макронапружень в електрокристалізованих матеріалах із застосуванням модельного зразка; самостійному здійсненні переважної більшості експериментальних досліджень структури, вимірювань і розрахунків властивостей електрокристалізованих покриттів; обробці експериментальних результатів; формулюванні висновків та рекомендацій за результатами досліджень.

Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно. Роботи [2-4, 10, 13, 16, 20, 24-27, 29-30, 32-34, 36, 38-40, 42, 44] підготовлені та опубліковані здобувачем самостійно, без співавторів. Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві, полягає в наступному: [1, 5-7, 11, 12, 14, 15, 17, 19, 21-23, 31, 35, 41, 43, 45] – формулювання теми, мети та задач дослідження, аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, формулювання висновків та рекомендацій; [8] – постановка однієї із задач дослідження, участь у виборі методів дослідження, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків; [18] – постановка однієї із задач дослідження, участь в одержанні зразків, аналізі результатів та формулюванні

висновків; [9] – виконання експериментальної частини дослідження, участь в літературному пошуку, аналізі та обговоренні результатів; [28] – ідея методу визначення залишкових напружень, постановка мети та задач дослідження, експериментальна реалізація методу, оформлення патентної заявки; [37] – постановка мети та задач дослідження, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на таких міжнародних та всеукраїнських конференціях: “Проблеми сучасного матеріалознавства (Стародубовські читання)” (Дніпропетровськ, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, 2009 р.); “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 2009, 2011, 2013, 2015 р.); “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (Київ, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, 2011 р.); “Инженерные средства и методы оптимизации химических производств” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 2011 р.); “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (Кацивелі, АР Крим, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАНУ, 2012 р.); “Физико-химия и технология неорганических материалов” (Москва, Інститут металургії та матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН, 2012 р.); “Химия и технология полимерных и композиционных материалов” (Москва, Інститут металургії та матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН, 2012 р.); “Swiss Chemical Society Fall Meeting” (Lausanne, Switzerland, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013); “HighMatTech” (Київ, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАНУ, 2013 р.); “Modern Problems of Surface Chemistry” (Київ, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, 2014 р.); “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, 2013, 2015 р.).

Робота доповідалась, обговорювалась, була схвалена і рекомендована до захисту на засіданні наукового семінару Інституту хімічних технологій та аналітики Віденського технологічного університету (Відень, Австрія, 2015 р.) (лист від 14 лютого 2015 р.) і наукового семінару кафедри технології металів та матеріалознавства Національного автомобільно-дорожнього університету (Харків, 2015 р.) (витяг з протоколу від 04 грудня 2015 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 45 наукових праць, із них 26 статей у вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях, серед яких 6 статей – у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, і 1 стаття – в іншому закордонному виданні.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 330 сторінках, містить 191 рисунок та 16 таблиць. Список використаних джерел – 262 найменування.



## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, наведені мета і задачі дослідження, описана наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, наведені дані щодо апробації і публікації результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** наведено огляд літературних даних щодо електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі, зокрема, щодо особливостей їх одержання, структури та властивостей.

Описана область застосування, особливості промислового одержання електрокристалізованого заліза і розглянуті існуючі різновиди електролітів, що застосовуються для нанесення покриттів. Питанням одержання і дослідження електрокристалізованого заліза присвячені відомі роботи В.П. Ревякіна, Ю.Н. Петрова, М.П. Мелкова, Ш.З. Закірова, Г.В. Гурьянова, М. Ізакі, Х. Матсущими та ін.

Проаналізовано світовий досвід покращення комплексу властивостей електрокристалізованого заліза шляхом легування. З огляду на можливість електроосадження з водних розчинів і практичну доцільність для дослідження обрано такі легуючі елементи, як цинк, хром, нікель, марганець, олово та мідь. За літературними даними розглянуто діаграми стану відповідних залізовмісних двокомпонентних систем.

Критично проаналізовано сучасний стан структурних досліджень електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі. Зокрема, виконаний аналіз літературних джерел показав, що в роботах, присвячених електрокристалізованим сплавам на основі заліза, головна увага приділяється електрохімічним аспектам їх одержання, але питання їх структуроутворення, на відміну від електрокристалізованого заліза без легування, розкриваються не достатньо повно, а дані щодо впливу легуючих елементів на процеси формування структури сплавів на теперішній час не систематизовані.

Проведено аналіз перспективних можливостей подальшого поліпшення якості покриттів електрокристалізованими сплавами на основі заліза. Звернено увагу на кристалографічну текстуру електрокристалізованих матеріалів як суттєвий фактор впливу на властивості матеріалів. Питанням текстуроутворення електрокристалізованих матеріалів, зокрема, приділяється увага в роботах С.М. Кочергіна, Дж. Шпунара, О.Б. Гіріна, І.М. Ковенського, В.В. Поветкіна та ін. Проте, вплив легуючих елементів на процеси формування кристалографічної текстури електрокристалізованого заліза до цього часу системно не розглядався.

На основі виконаного літературного огляду обрано напрямок, сформульовано мету і задачі дослідження для вирішення обраної наукової проблеми.

У **другому розділі** охарактеризовані загальна методика і основні методи дослідження, наведені результати розробки нових методів дослідження електрокристалізованих матеріалів.

Загальна методика дослідження полягає в: одержанні покриттів способом електроосадження з водного розчину солей металів; дослідженні структури електрокристалізованих покриттів методами рентгенівського фазового та текстурного аналізів, растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального

мікроаналізу, профілографії та профілометрії поверхні; випробуванні та розрахунковому визначенні властивостей покриттів; пошуку взаємозв'язків між їх структурою та властивостями.

Покриття електрокристалізованим залізом та сплавами на його основі завтовшки від 1 до 150 мкм одержували при температурі 55-57°C і катодній щільності струму 10 А/дм<sup>2</sup> з сульфатного електроліту складу: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 400 г/л, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O – 100 г/л (рН = 2-3), в який додатково вводили сульфати легуючих елементів (Zn, Cr, Ni, Mn, Sn, Cu), концентрацію яких варіювали від 1 до 40 г/л (у перерахунку на іони металу) для одержання сплавів з різним вмістом легуючих елементів. В якості підкладки використовували промисловий лист з низьковуглецевої сталі 08кп завтовшки 0,5 мм без додаткової механічної обробки поверхні. Перед осадженням покриттів сталеву підкладку знежирювали і декапірували. Електроліз здійснювали із застосуванням розчинного залізного анода.

Первинний аналіз якості покриттів для оцінки придатності обраних параметрів режиму електроосадження здійснювали візуально. Вихід за струмом та товщину покриттів визначали гравіметричним методом. Мікроскопічний аналіз дефектів поверхні покриттів виконували на оптичному мікроскопі Eriquant.

Морфологію поверхні електрокристалізованих сплавів досліджували методом растрової електронної мікроскопії в режимі вторинних електронів на мікроскопі РЕМ-106И при значенні прискорюючої напруги 20 кВ.

У зв'язку зі специфічними особливостями структури електрокристалізованих матеріалів, які викликають певні складнощі при автоматизованій обробці її зображень, зокрема, при виявленні границь структурних складових, здобувачем запропонований і розроблений метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах (рис. 1), який містить наступні послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень:

- підвищення контрастності границь кристалів за допомогою полосно-пропускнуго фільтру, заснованого на швидкому перетворенні Фур'є, з експериментальним вибором рівнів частот, що відсікаються;

- розділення суміжних кристалів з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму;

- перетворення зображення в плоску сітку границь кристалів за допомогою розбиття Вороного;

- подальше вимірювання і статистичну обробку розмірів кристалів традиційними методами.

Шорсткість поверхні сплавів досліджували на приладі Профілограф-профілометр 252 з побудовою профілограм і визначенням висотних параметрів шорсткості.

Фазовий склад покриттів визначали на модернізованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні міді. Зразки покриттів завтовшки 15-150 км досліджували без відділення від підкладки через їх достатню товщину, яка достатньою мірою виключала вплив матеріалу підкладки на результати аналізу. За

дифрактометричними даними додатково розраховували середньоквадратичний статичний зсув атомів відносно їх рівноважних положень у кристалічній решітці.

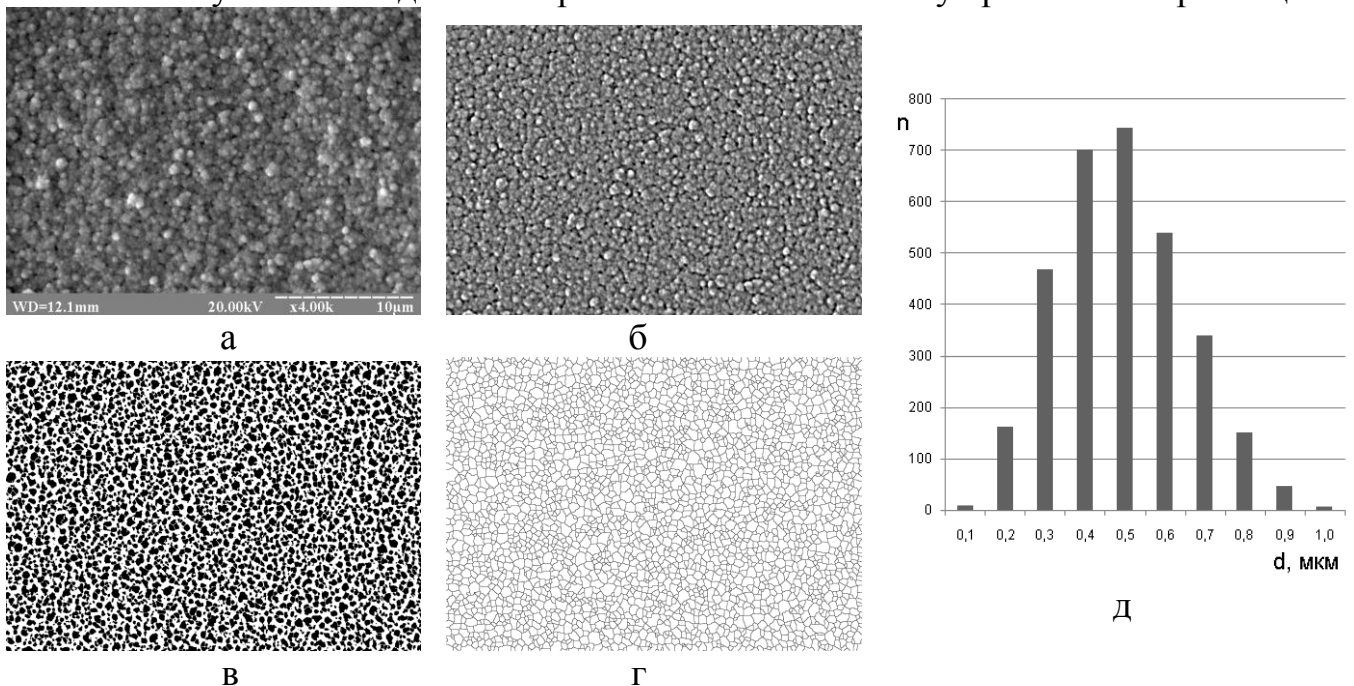


Рис. 1 Результати послідовної обробки електронно-мікроскопічних зображень структури електрокристалізованих покриттів сплавом Fe-Zn (90% Zn, 5 мкм): а – вихідне зображення (x4000); б – полосно-пропускний фільтр; в – бінаризація і Watershed-алгоритм; г – розбиття Вороного; д – розподіл розмірів кристалів

Елементний склад покриттів та їх структурних складових досліджували за допомогою системи енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу на мікроскопі РЕМ-106И, розподіл елементів у поперечному перетині покриттів – на приладі Самеса.

Для визначення концентрації виявлених твердих розчинів заміщення рентгенівським методом прецизійно визначали період їх кристалічної решітки за кутовим зсувом дифракційних максимумів відносно відповідних максимумів електрокристалізованого заліза без легування. Виходячи з отриманих значень періоду решітки, чисельним методом визначали концентрацію твердих розчинів за методикою, запропонованою Любардою (Lubarda), яка враховує пружну деформацію решітки розчинника, що зумовлена розчиненими атомами, і використовує в якості вихідних даних розміри атомів і значення пружних констант матеріалів розчинника і розчиненого елемента.

Переважні орієнтування кристалів у покриттях первинно оцінювали за співвідношенням інтенсивностей дифракційних максимумів на дифрактограмах зразків, а також за допомогою побудованих на їх основі зворотних полюсних фігур. Подальше уточнення даних щодо кристалографічної текстури досліджених покриттів здійснювали методом рентгенівського текстурного аналізу з одержанням текстурних кривих на модернізованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні хрому. В якості безтекстурного еталону було використано порошок

заліза. Для сталевих підкладок також були побудовані прямі полюсні фігури через наявність в ній компонентів обмеженої текстури.

Мікротвердість покриттів HV 0,05 вимірювали на стандартному приладі ПМТ-3 з використанням в якості індентора алмазної чотиригранної піраміди з квадратною основою. Похибка вимірювань не перевищувала  $\pm 5\%$ .

Через малу товщину покриттів границю текучості визначали розрахунковим методом з використанням залежності Марша, яка пов'язує значення твердості за Віккерсом, границі текучості та пружних констант матеріалу.

Критерій в'язкості руйнування визначали розрахунковими методами за даними індентування та мікроіндентування поверхні – довжиною радіальних тріщин і мікротвердістю.

Для визначення зносостійкості тонких металевих покриттів була сконструйована і виготовлена установка тертя кочення. В якості приводу використовували настільно-свердлильний верстат 2М112 зі швидкістю обертання шпинделя 2500 об/хв. В процесі випробувань обертальний рух шпинделя за допомогою патрона передається на спеціально сконструйовану обойму, яка утримує контр-тіла (тіла кочення) на поверхні зразка. Постійне навантаження на зразок складало 10 Н. Матеріал контр-тіл – сталь ШХ15. Зносостійкість оцінювали за швидкістю зношування – як втрату маси зразків за одиницю часу випробувань. Зразки зважували на аналітичних вагах до та після випробувань. Перед зважуванням зношених зразків покриттів продукти зношування ретельно видалялися з поверхні, а якість видалення контролювали на оптичному мікроскопі.

Здобувачем запропоновано і розроблено новий простий за реалізацією метод визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях з використанням модельного зразка (патент України 80584), в якому наявність ізолюючого шару на зворотному боці досліджуваного зразка не має негативного впливу на точність одержуваного результату. Метод включає вимірювання прогину зразка після електроосадження покриття, навантаження вантажем ідентичного модельного зразка без покриття до забезпечення такого ж прогину, і подальше обчислення напружень як відношення максимального згинального моменту до осевого моменту опору зразка без покриття.

В якості одного з показників магнітних властивостей для дослідження було обрано магнітний опір покриттів, який розраховували, виходячи з вимірюваної індуктивності обмотки електромагніта, повітряний зазор якого замикається поверхнею досліджуваного зразка. У зв'язку з наявністю в електромагніті феритного сердечника, що робить свій внесок у вимірювану величину, замість обчислення абсолютних значень магнітного опору визначали зміну магнітного опору досліджуваних сплавів відносно аналогічного зразка електрокристалізованого заліза без легування. Вимірювання індуктивності здійснювали на приладі RLC-2 при частоті струму 1 кГц. Похибка вимірювань не перевищувала  $\pm 1\%$ .

Адгезійні властивості покриттів якісно оцінювали відповідно до ГОСТ 9.302-88 шляхом випробувань на багаторазовий вигін зразка в обидві сторони на  $90^\circ$  до зламу підкладки з подальшим контролем місця зламу покриття візуально і на оптичному мікроскопі на предмет наявності відшарування покриття.

Міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з досліджуваними електрокристалізованими сплавами кількісно визначали двома методами – методом рівномірного відшарування та методом зсуву, з використанням в якості полімеру полі-м,п-феніленізофталаміду.

Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні визначали як зусилля відшарування від поверхні зразка попередньо нанесеного полімерного покриття, віднесене до одиниці довжини лінії відшарування. Зусилля вимірювали високочутливим електротензометричним методом при постійній швидкості відшарування на розробленому раніше пристрої, в якому відігнутий край полімерного покриття з'єднується з високочутливою тензобалкою і при відшаруванні деформує її. Товщина полімерного покриття для випробувань на відшарування складала 80 мкм.

Міцність адгезійного з'єднання при зсуві (стандарт ASTM D3164M) визначали на розривній машині Р-5 як межу міцності при розтягуванні зразка, який складається з двох металевих підкладок з досліджуваним електрокристалізованим покриттям, які з'єднані між собою внахлест шаром полімерного матеріалу.

Корозійні випробування покриттів здійснювали у відкритій судині в 3% водному розчині NaCl при температурі 20°C з подальшим визначенням коефіцієнту корозії як відносної площі враженої поверхні після випробувань тривалістю до 5 діб. При цьому вимірювання площі виконували за макрознімками поверхні з використанням ЕОМ.

Результати випробувань та розрахунку обраних показників властивостей зіставляли з даними досліджень структури та складу одержаних електрокристалізованих сплавів.

У **третьому розділі** наведені результати порівняльних досліджень структури, складу та властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, виявлений взаємозв'язок між характеристиками структури та параметрами властивостей сплавів, на основі одержаних результатів оптимізовано склад електролітів для одержання сплавів Fe-Cr та Fe-Ni з максимальною мікротвердістю.

Структура поверхні електрокристалізованого заліза без легування при товщині до 15 мкм представлена переважно дрібними нерівновісними кристалами. Зі збільшенням товщини до 50 мкм і вище в покриттях починають переважати більш рівновісні компактно розташовані кристали з чітким огранюванням (рис.2, а), а рельєф поверхні з ростом товщини помітно згладжується. Тобто, залізні покриття, електроосажені з сульфатного електроліту, мають достатньо високу зрівнюючу здатність.

Кристалографічна текстура електрокристалізованого заліза завтовшки 15-150 мкм характеризується яскраво вираженим аксіальним компонентом  $\langle 211 \rangle$  (рис. 2, б). Причому, зі збільшенням товщини покриттів в дослідженому діапазоні ступінь досконалості текстури зростає. Обмежені компоненти текстури  $\{111\}\langle 112 \rangle$ ,  $\{100\}\langle 110 \rangle$ ,  $\{112\}\langle 110 \rangle$ , характерні для сталевий підкладки, в досліджених покриттях не виявлені, що свідчить про слабкий вплив підкладки на структуроутворення покриттів на даних товщинах, незважаючи на значну структурну відповідність металу, що осаджується, та підкладки. Таким чином,

текстура електрокристалізованих залізних покриттів, очевидно, розвивається з неорієнтованого шару на підкладці і вдосконалюється зі зростанням їх товщини.

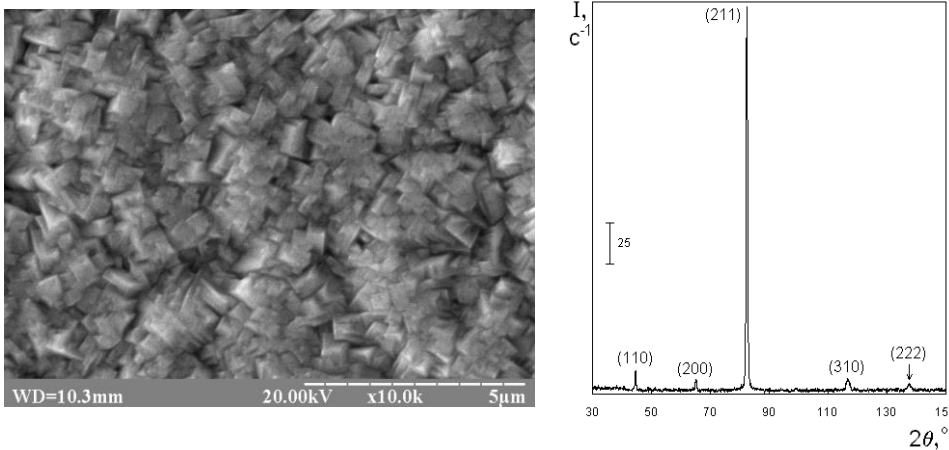


Рис. 2 Морфологія поверхні,  $\times 10000$  (а) та дифрактограма,  $\text{Cu-K}\alpha$  (б) електрокристалізованого заліза без легування, товщина 50 мкм

а

б

Середньоквадратичний статичний зсув атомів відносно їх рівноважних положень в кристалічній решітці, для електрокристалізованого заліза завтовшки 15 та 50 мкм склав 0,122 та 0,076 Å відповідно, що вказує на більш нерівноважні умови електроосадження на початковій стадії електроосадження, що зумовлює формування більш дефектної структури в тонких покриттях.

Зміна щільності струму в діапазоні від 5 до 20  $\text{A}/\text{дм}^2$  при електроосадженні заліза приводить до зміни форми і розмірів кристалів і збільшує їх розмірну неоднорідність. Так, для осадів завтовшки 15 мкм, одержаних при мінімальній щільності струму характерні досить рівновісні, компактно розташовані кристали з нечіткою огрануванням розмірами від 0,3 до 1,5 мкм, які утворюють порівняно однорідний рельєф поверхні. Зі збільшенням щільності струму до 10  $\text{A}/\text{дм}^2$  на поверхні покриттів починають переважати дрібні нерівновісні кристали пластинчастої форми розмірами до 1 мкм. Подальше збільшення щільності струму приводить до вибіркового зростання нерівновісних пластинчастих кристалів. Так, при 15  $\text{A}/\text{дм}^2$  на тлі дисперсної матриці з кристалами 0,3-0,8 мкм зустрічаються окремі представники, розміри яких сягають 1,5-2 мкм. При максимальній щільності струму в дослідженому діапазоні частка таких кристалів на поверхні електрокристалізованого заліза помітно зростає. Кристали, що сформувалися при 20  $\text{A}/\text{дм}^2$ , істотно різняться між собою за розмірами і орієнтацією.

З підвищенням щільності струму в дослідженому діапазоні частка аксіального орієнтування  $\langle 211 \rangle$  зменшується і різко зростає частка неупорядкованого компонента текстури. Так, при щільності струму 20  $\text{A}/\text{дм}^2$  з сульфатного електроліту осаджуються практично нетекстуровані залізні покриття.

Встановлено, що наявність аксіального компонента  $\langle 211 \rangle$  в текстурі електрокристалізованого заліза зумовлює зменшення його мікротвердості у порівнянні з нетекстурованими осадами, що можна пояснити порівняно невисокою атомною щільністю кристалографічної площини (211) у решітці  $\alpha\text{-Fe}$ .

Слід зазначити, що макроструктура електрокристалізованого заліза характеризується досить рівномірною матовою поверхнею зразків, одержаних при щільності струму 5  $\text{A}/\text{дм}^2$ , більш якісною і однорідною поверхнею – при 10  $\text{A}/\text{дм}^2$  і

менш однорідною, з помітним крайовим ефектом – при більш високих щільностях струму. Тому для подальших досліджень електрокристалізованих сплавів на основі заліза було обрано єдину щільність струму  $10 \text{ А/дм}^2$  з огляду на можливість одержання більш якісних покриттів, а також на задовільну продуктивність процесу електроосадження.

Таким чином, проведені структурні дослідження електрокристалізованого заліза без легування створили необхідну базу для подальших порівняльних структурних досліджень сплавів на основі заліза, одержаних при ідентичних параметрах електроосадження з аналогічного електроліту, але з додаванням легуючих елементів.

Установлено, що фазовий склад усіх досліджених сплавів Fe-Cr та Fe-Ni завтовшки 50 мкм містить тверді розчини на основі кристалічної решітки  $\alpha$ -Fe. Інтерметаліди у складі покриттів не виявлені. Вміст хрому та нікелю в сплавах збільшується з ростом їх концентрації в сульфатному електроліті у всьому дослідженому діапазоні (рис. 3, в). Проте, якщо для покриттів Fe-Ni така залежність носить експоненційний характер, то в разі використання хрому в якості легуючого елементу аналогічна залежність суттєво змінює характер та перетворюється на близьку до логарифмічної, що обумовлено суттєвою різницею у швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях їх концентрацій в електроліті.

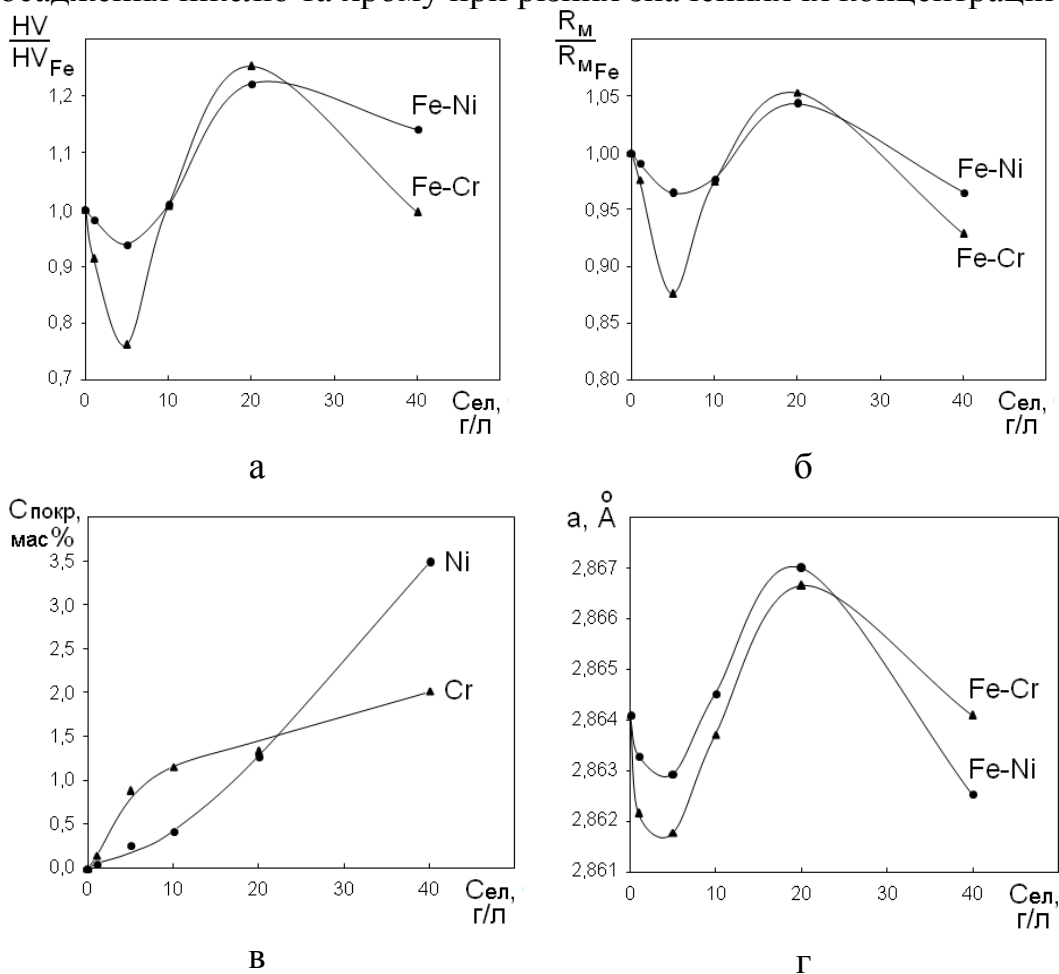


Рис. 3  
Вплив концентрації легуючого елемента в електроліті на параметри сплавів Fe-Cr та Fe-Ni:  
а – мікротвердість  $HV_{0,05}$ ;  
б – магнітний опір;  
в – вміст легуючого елемента;  
Г – період кристалічної решітки

Аналіз поперечних шліфів електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni показав, що розподіл елементів у покриттях обох типів є достатньо рівномірним за товщиною, після осадження початкового шару концентрація елементів досить

швидко стабілізується, що спостерігається вже на товщинах близько 10-12 та 8-10 мкм для сплавів Fe-Cr (рис. 4, а) та Fe-Ni (рис. 4, б) відповідно.

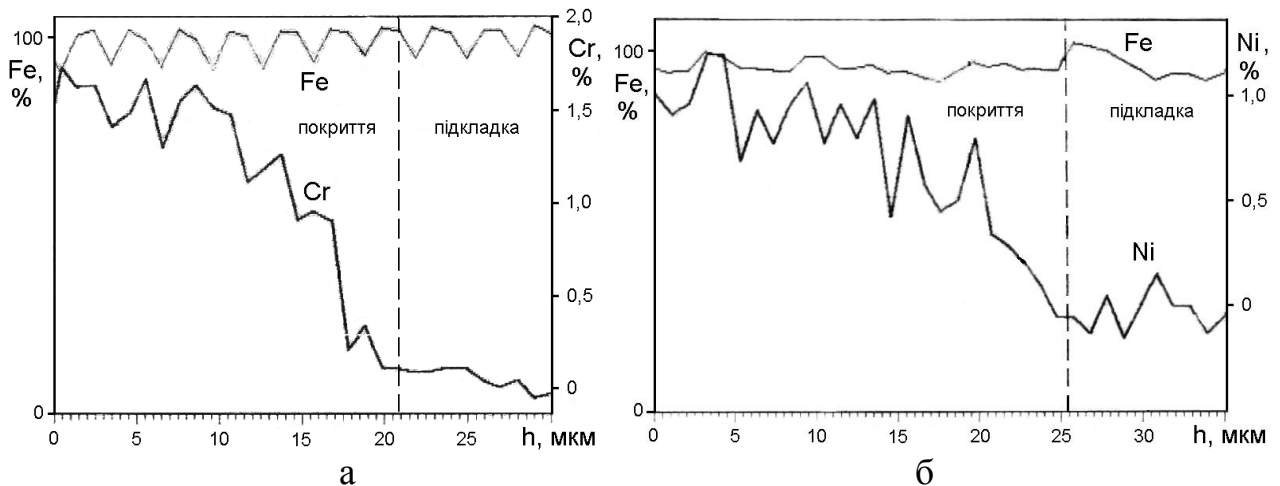


Рис. 4 Розподіл елементів у поперечному перетині покриттів Fe-Cr (а) та Fe-Ni (б)

Структура поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Cr, осаджених з сульфатного електроліту з концентрацією хрому 1 г/л, відрізняється високою дисперсністю і представлена переважно дрібними кристалами (менше 1 мкм) без чітко вираженого огранювання, що утворюють набагато більш гладкий рельєф поверхні, ніж поверхня електрокристалізованого заліза без легування. Збільшення концентрації хрому до 5 г/л супроводжується деяким збільшенням середнього розміру кристалів і утворенням відносно великих конгломератів таких кристалів. Проте, така структура, виглядаючи більш крупнокристалічною у порівнянні зі структурою електрокристалізованого заліза, насправді складається з більш дрібних кристалів, утворюючих конгломерати. Подальше збільшення концентрації хрому до 20 г/л приводить до деякого поступового збільшення розмірів кристалів та утворюваних ними конгломератів, а при концентрації 40 г/л в структурі поверхні сплавів з'являються окремі огранені крупні кристали, розміри яких перевищують 1 мкм.

Використання нікелю в складі сульфатного електроліту залізнення та збільшення його концентрації в електроліті приводить до суттєвої зміни типу кристалічної структури осаду: якщо при вмісті в складі електроліту до 5 г/л нікелю в структурі покриття наявні головним чином дрібні голчасті кристали, то збільшення його концентрації до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення в структурі електрокристалізованого сплаву частки сферолітів, а подальше збільшення концентрації легуючого елементу до 20 г/л супроводжується формування повністю сферолітної структури.

Незважаючи на відносно невеликий вміст легуючих елементів у складі одержаних покриттів (рис. 3, в), результати вимірювань свідчать про суттєвий вплив легування на мікротвердість електрокристалізованих сплавів на основі заліза (табл. 1).

Характер зміни мікротвердості досліджених покриттів відносно електрокристалізованого заліза без легування (рис. 3, а) і його зіставлення з даними про вміст легуючих елементів в їх складі (рис. 3, в) вказують на слабкий взаємозв'язок між цими параметрами. Деяка кореляція між ними просліджується, що пояснюється відомим



фактом зміцнення у твердих розчинах на основі заліза, зумовленим наявністю атомів заміщення – хрому та нікелю. Проте, очевидно, що концентрація твердих розчинів у даному випадку не є визначальним фактором зміни мікротвердості, а її коливання зумовлене іншими структурними параметрами.

Таблиця 1

## Мікротвердість електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni (50 мкм)

Концентрація легуючого елемента в електроліті, г/л	Мікротвердість HV 0,05, ГПа	
	Fe-Cr	Fe-Ni
0	4,57	4,57
1	4,18	4,49
5	3,48	4,29
10	4,60	4,60
20	5,72	5,58
40	4,55	5,21

Подальші виміри магнітного опору одержаних покриттів показали, що залежність його зміни (відносно електрокристалізованого заліза без легування) від концентрації легуючих елементів в електроліті (рис. 3, б) має аналогічний характер з розглянутою залежністю зміни мікротвердості (рис. 3, а) – як для сплавів Fe-Cr, так і Fe-Ni.

Виявлений ідентичний характер зміни показників механічних і магнітних властивостей сплавів в залежності від концентрації легуючих елементів в електроліті надав підставу припустити переважний вплив залишкових макронапружень на дані властивості досліджених сплавів, спираючись на наступні факти. По-перше, відомо, що для покриттів одержаних способом електроосадження, як правило, характерним є досить високий рівень залишкових напружень, підпорядкованих закону Гука і врівноважених в обсязі всього покриття або значної його частини. Очевидно, що пружне спотворення решітки у покриттях з високим рівнем макронапружень приводить до зміни всього комплексу механічних властивостей і, зокрема, мікротвердості. По-друге, відомим є суттєвий вплив механічних напружень на комплекс магнітних властивостей матеріалів.

Для перевірки гіпотези про вплив залишкових макронапружень на мікротвердість і магнітний опір електроосаджених сплавів була проведена оцінка кутового зсуву дифракційних максимумів на рентгенівських дифрактограмах досліджених покриттів з наступним прецизійним визначенням періоду решітки. Оскільки зміна періоду решітки зумовлена не тільки макронапруженнями, але й наявністю атомів розчиненого елемента у твердому розчині, було виконано коригування вимірюваних значень на відповідну величину спотворення решітки, виходячи з відомих концентрацій легуючих елементів у покриттях. При цьому величину зміни періоду, зумовлену наявністю атомів розчиненого елемента розраховували за методикою, описаною вище. Отримані залежності коригованого значення періоду решітки від концентрації легуючих елементів (рис. 3, г) показали їх добру відповідність аналогічним залежностям зміни мікротвердості (рис. 3, а) і магнітного опору (рис. 3, б), що вказує на вірогідність висловленої гіпотези щодо

переважного впливу макронапружень на властивості покриттів. Таким чином, з урахуванням одержаних результатів визначальним фактором зміни мікротвердості і магнітного опору тонких покриттів електрокристалізованими сплавами Fe-Cr та Fe-Ni можна вважати залишкові макронапруження.

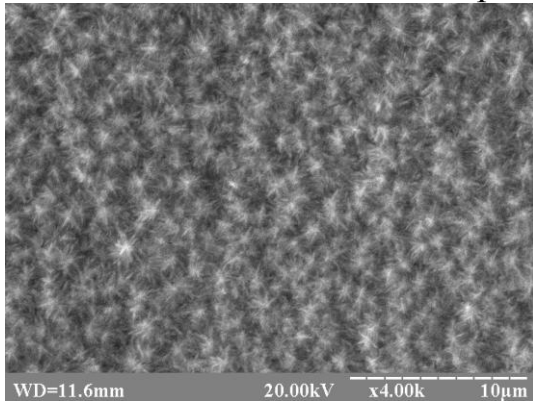
Причиною нелінійної зміни макронапружень у досліджених електрокристалізованих покриттях в залежності від концентрації легуючих елементів в електроліті є особливості їх структуроутворення. Так, згадаємо, що структура електрокристалізованого заліза без легування (рис. 2) представлена компактно розташованими кристалами з чітким огранюванням (рис. 2, а) і ярко вираженим переважним орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  (рис. 2, б). Але вже при концентрації хрому або нікелю в електроліті 5 г/л в структурі покриттів переважають дрібнодисперсні, здебільшого голчасті кристали. При цьому в сплавах Fe-Ni ці кристали мають переважне орієнтування  $\langle 111 \rangle$  і утворюють порівняно гладкий рельєф поверхні. У сплавах Fe-Cr дрібнодисперсні кристали формують різномірні за розмірами конгломерати. У цьому випадку переважне орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , характерне для чистого заліза, зберігається, однак істотно зростає об'ємна частка кристалів з невпорядкованим орієнтуванням. Дисперсність такої структури, напевне, є причиною зниження макронапружень у покриттях, що формуються.

Подальше збільшення концентрації легуючих в електроліті до 20 г/л приводить до поступового росту рівня макронапружень, що може бути пов'язане з укрупненням структурних складових покриттів. Так, у сплавах Fe-Ni дрібнодисперсні кристали формують агрегати радіально-променевої будови – сфероліти, які є однією з можливих форм росту електрокристалізованих металів (рис. 5, а). У сплавах Fe-Cr формування сферолітів не відбувається, однак спостерігається як укрупнення кристалів з проявом типових ознак огранювання кристалів чистого заліза, так і деяке збільшення розмірів утворених ними конгломератів (рис. 6, а). Кристалографічна текстура покриттів, одержаних при такій концентрації електролітів також представлена орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$  для сплавів Fe-Ni і  $\langle 211 \rangle$  для сплавів Fe-Cr (рис. 5, б та рис. 6, б відповідно).

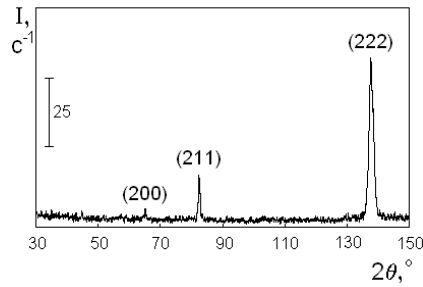
Подальше збільшення концентрації легуючих елементів в електроліті до 40 г/л приводить до структурної неоднорідності електрокристалізованих покриттів, найбільш вираженої в сплавах Fe-Cr, в структурі поверхні яких можна спостерігати окремі великі кристали. У сплавах Fe-Ni наявні як окремі сфероліти з чіткою радіально-променевою симетрією, так і ділянки поверхні з невпорядковано розташованими голчастими кристалами. При цій концентрації нікелю об'ємна частка кристалів з орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$ , характерного для сферолітної структури, зменшується. Як виявилось, в даному випадку різномірність структури пов'язана з істотним зменшенням макронапружень у покриттях. Очевидно, наявність різномірних за розмірами структурних складових приводить до деякої компенсації і взаємного врівноважування напружень на окремих ділянках покриття, що формується, у процесі заповнення його поверхні електроосаджуваним металом.

Таким чином, характерною спільною особливістю досліджених електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni є переважний вплив залишкових макронапружень на їх властивості, а суттєво немонотонний та нелінійний характер

залежності показників механічних та магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті (з максимумом близько 20 г/л) обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу та високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

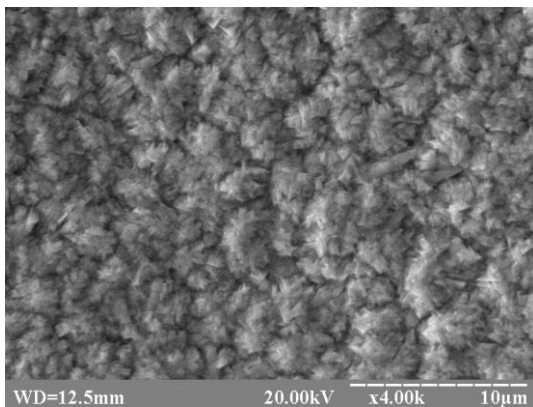


а

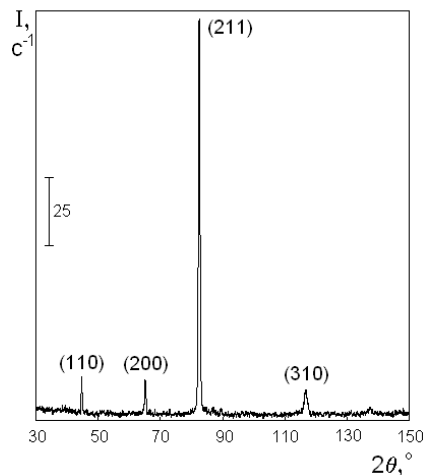


б

Рис. 5 Морфологія поверхні, x4000 (а) та дифрактограма, Cu-K $\alpha$  (б) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л



а



б

Рис. 6 Морфологія поверхні, x4000 (а) та дифрактограма, Cu-K $\alpha$  (б) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л

У четвертому розділі наведені результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni, виявлено взаємозв'язок між характеристиками структури та властивостями сплавів, обрано оптимальний вміст легуючих елементів в електроліті для осадження економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю і показано вплив технологічних параметрів на його структуроутворення.

З огляду на потенційну доцільність практичного використання одержаних результатів сумісне дослідження впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення електрокристалізованого заліза проводили з використанням електролітів з відносно невисокою сумарною концентрацією легуючих елементів – до 40 г/л.

Вміст хрому і нікелю в досліджених покриттях Fe-Cr та Fe-Ni, вказує на те, що при низькій концентрації легуючого в електроліті (10 г/л) швидкість осадження хрому при співосадженні із залізом значно вища, ніж швидкість осадження нікелю. Проте, для концентрації 20 г/л швидкість осадження майже зрівнюється. Але спільне осадження

двох легуючих елементів із залізом приводить до більшого вмісту нікелю ніж хрому в покриттях, одержаних з електролітів з рівними концентраціями цих легуючих елементів (табл. 2).

Таблиця 2

Вміст легуючих елементів в електрокристалізованих покриттях в залежності від їх концентрації в електроліті

Концентрація Ni в електроліті, г/л	Концентрація Cr в електроліті, г/л		
	0	10	20
0	–	1,15% Cr	1,33% Cr
10	0,42% Ni	0,48% Cr + 0,64% Ni	1,18% Cr + 0,53% Ni
20	1,27% Ni	0,86% Cr + 1,34% Ni	1,27% Cr + 1,74% Ni

Фазовий склад всіх досліджених сплавів завтовшки 15 мкм представлений виключно твердими розчинами на основі заліза з об'ємноцентрованою кубічною решіткою  $\alpha$ -Fe. Як і в подвійних сплавах Fe-Cr і Fe-Ni, в електрокристалізованих сплавах Fe-Cr-Ni інтерметалідні сполуки не виявлені (рис. 7).

Для покриттів завтовшки 15 мкм, як і для досліджених в попередньому розділі сплавів завтовшки 50 мкм, результати рентгенівського аналізу подвійних сплавів показали наявність сильних переважних орієнтувань:  $\langle 211 \rangle$  у сплавах Fe-Cr і  $\langle 111 \rangle$  у сплавах Fe-Ni, які добре помітні навіть без використання спеціальних методів текстурного аналізу – за відносною інтенсивністю дифракційних максимумів (рис. 7). Таким чином, введення хрому в електроліт мало впливає на текстуру електрокристалізованого заліза, для якого також характерне ярко виражене орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , а введення нікелю приводить до різкої зміни переважного орієнтування.

Сумісний вплив хрому та нікелю на процеси електроосадження приводить до формування кристалографічної текстури, притаманної нікельвмісним сплавам, тобто аксіального орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$ , яке домінує над орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  у всіх досліджених зразках сплавів Fe-Cr-Ni, включаючи ті, де концентрація хрому в електроліті вдвічі перевищувала концентрацію нікелю. Таким чином, саме присутність нікелю в електроліті і в покриттях Fe-Cr-Ni є причиною зміни переважного орієнтування кристалів – з  $\langle 211 \rangle$ , характерного для електрокристалізованого заліза, на  $\langle 111 \rangle$ .

Легуючі елементи також викликають помітні зміни в морфології поверхні електрокристалізованих сплавів, впливаючи на форму та розмір кристалів, а також на рельєф поверхні досліджених покриттів (рис. 8).

Але якщо введення нікелю в електроліт різко змінює тип структури покриттів з дрібнокристалічної на квазікристалічну сферолітну структуру, то введення хрому не викликає таких фундаментальних змін, але супроводжується утворенням більш однорідної за розмірами кристалів структури у порівнянні з електрокристалізованим залізом, а огранювання кристалів в цьому випадку стає більш чітким (рис. 8).

Враховуючи одержані вище дані щодо сумісного впливу хрому та нікелю, цілком очікуваним є той факт, що структура поверхні досліджених потрійних сплавів Fe-Cr-Ni, також як і сплавів Fe-Ni, представлена сферолітами. Але в присутності хрому сферолітна структура сплавів, формування якої, безперечно,

зумовлене саме наявністю нікелю, зазнає деяких незначних змін. Сфероліти стають більш виразними, їх периферійна частина – менш розвиненою, а поверхня покриттів – менш рельєфною. Такі особливості структуроутворення вказують на те, що наявність хрому певною мірою стримує процеси росту сферолітів і заважає їх зрощуванню.

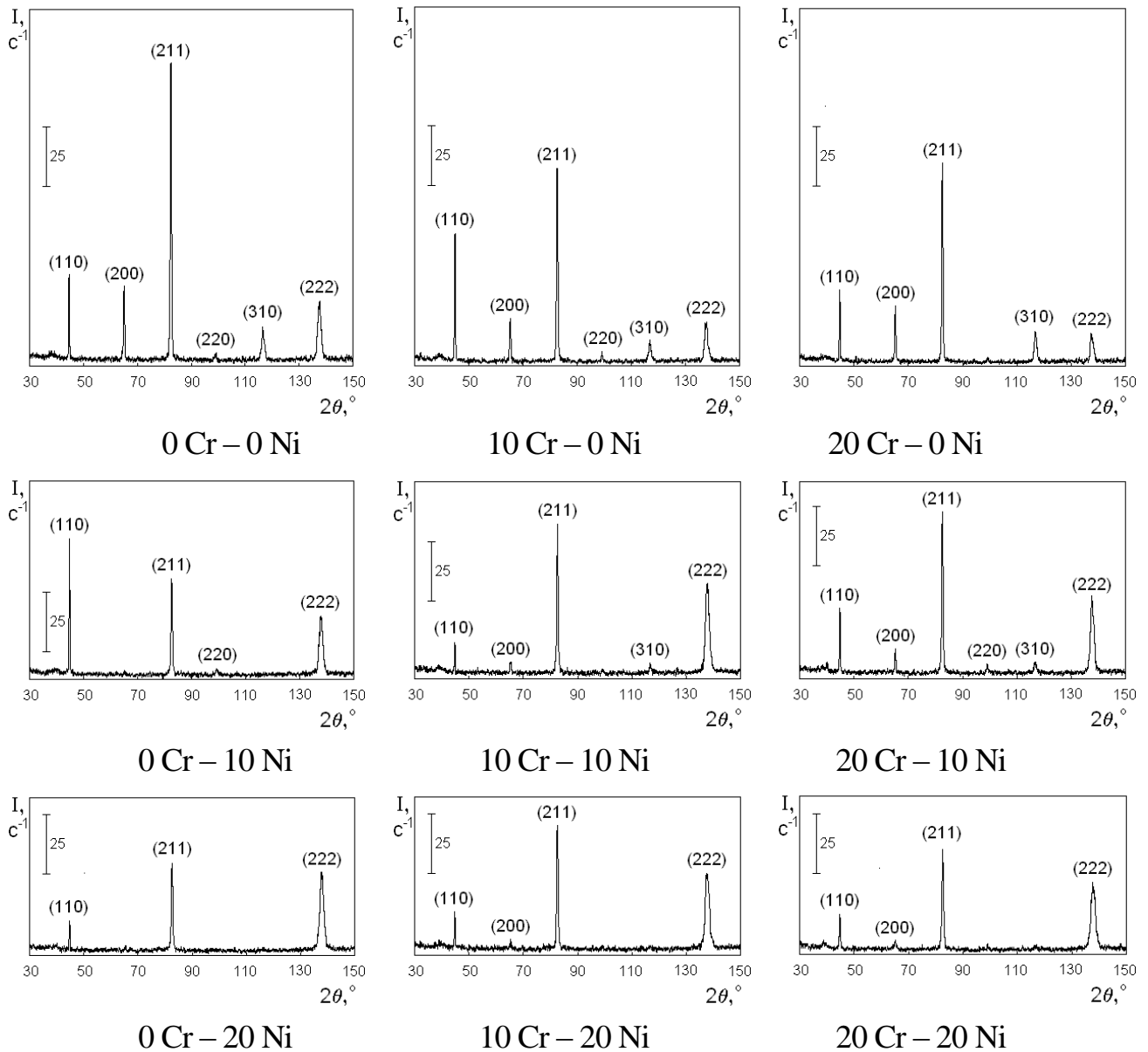


Рис. 7 Дифрактограми ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому та нікелю, г/л

Таким чином, найбільш цікавим науковим результатом структурних досліджень електрокристалізованих покриттів Fe-Cr-Ni можна вважати очевидну взаємозалежність між появою переважного орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$  і формуванням сферолітів в їх структурі, що також просліджується і для розглянутих сплавів Fe-Ni.

Подальші вимірювання мікротвердості досліджених зразків показали, що в подвійних сплавах як хром, так і нікель приводять до зміцнення твердих розчинів на

основі заліза (табл. 3), як це відомо, зокрема, і для сплавів, одержуваних металургійним способом.

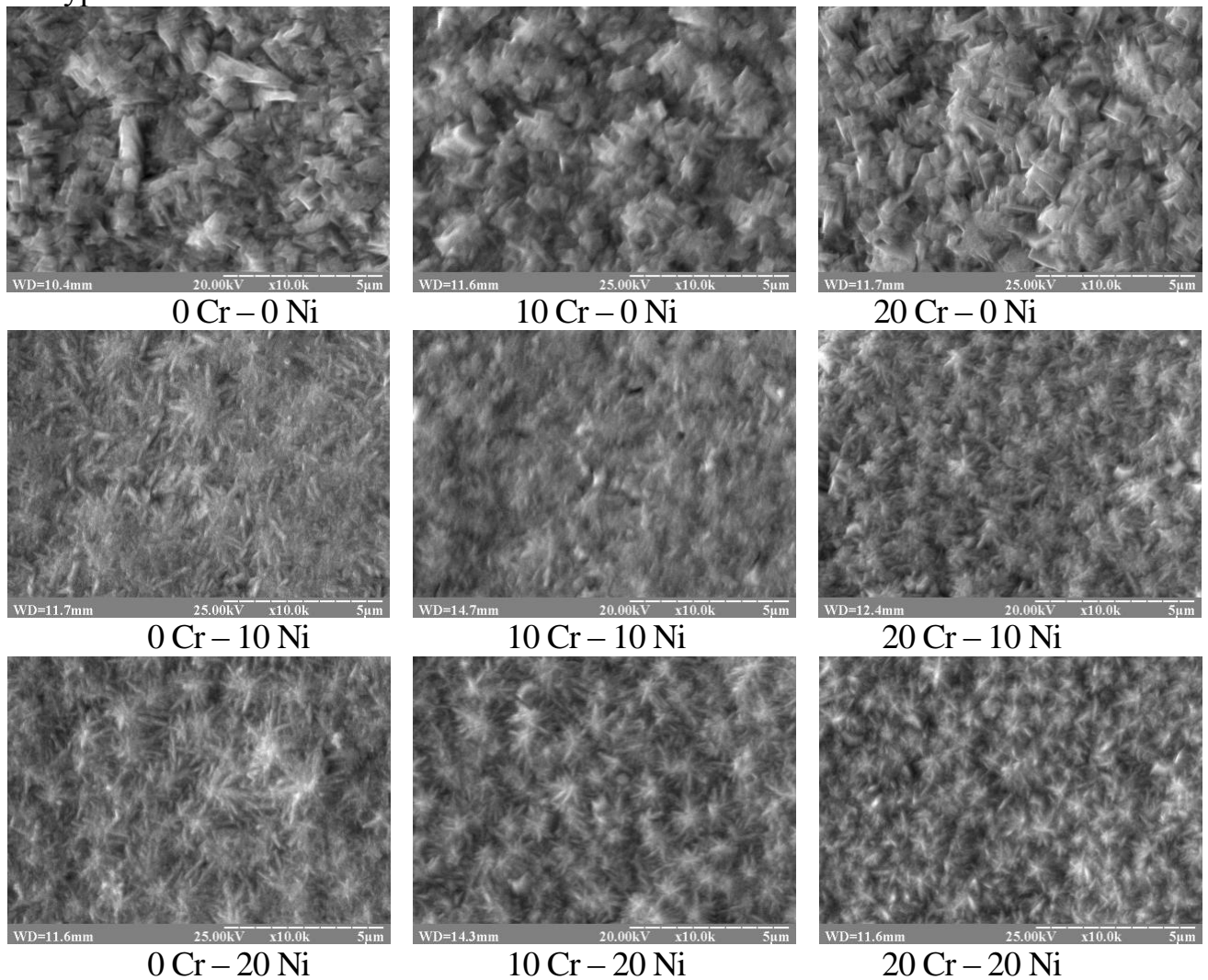


Рис. 8 Морфологія поверхні (x10000) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому та нікелю, г/л

Таблиця 3

Мікротвердість HV 0,05 електрокристалізованих сплавів на основі заліза, ГПа

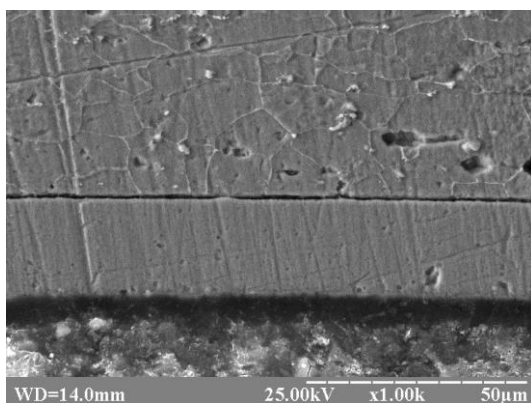
Концентрація Ni в електроліті, г/л	Концентрація Cr в електроліті, г/л		
	0	10	20
0	2,73	3,86	4,32
10	3,27	4,01	3,70
20	3,75	3,62	3,43

Вплив нікелю на мікротвердість HV 0,05 є менш вираженим у порівнянні із хромом. Так, введення в електроліт 20 г/л нікелю приводить до збільшення цього показника механічних властивостей від 2,73 ГПа (для заліза без легування) до 3,75 ГПа, в той час як з електроліту з такою самою концентрацією хрому осаджуються покриття з мікротвердістю 4,32 ГПа. Сумісний вплив нікелю та хрому при концентрації електроліту 10+10 г/л на мікротвердість електрокристалізованих

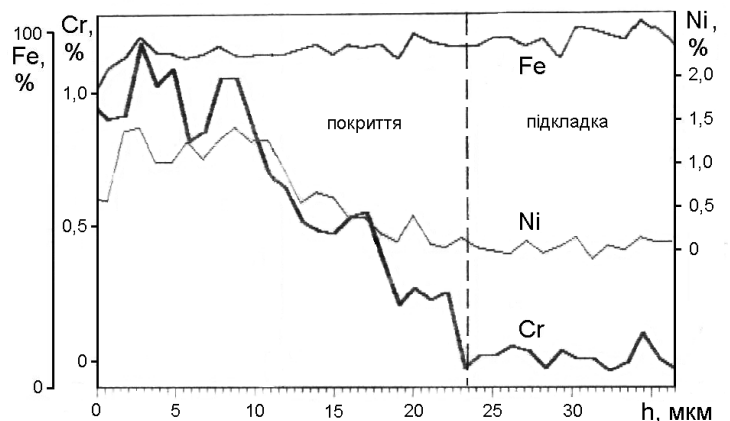
покриттів, яка склала 4,01 ГПа, переважає вплив рівноцінної концентрації нікелю (20 г/л), але поступається впливу хрому. Дещо несподівано збільшення концентрації обох легуючих до 20+20 г/л приводить до зменшення мікротвердості до 3,43 ГПа, однак це можна пояснити тим, що підвищена концентрація хрому стримує ріст та зрощування сферолітів, як вже відзначалось вище, в результаті чого сфероліти на поверхні покриття розташовані менш компактно і утворюють більш розвинену рельєфну поверхню (рис. 8), яка чинить менший опір проникненню індентора у порівнянні з суцільним гладким шаром сферолітів, що осаджується при концентраціях електроліту 10+10 г/л.

Подальші вимірювання мікротвердості покриттів сплавами Fe-Cr-Ni, одержаних з електролітів з близькими до цих значень концентраціями легуючих, які коригувались методом послідовного наближення, дозволили виявити локальний максимум із значенням мікротвердості 4,85 ГПа, який відповідає такій концентрації легуючих в електроліті: 12,5 г/л хрому і 12,5 г/л нікелю. Для покриттів завтовшки 50 мкм мікротвердість сплаву, одержаного з цього електроліту, склала 6,73 ГПа, що також перевищує показники інших досліджених сплавів на цій товщині.

Незважаючи на дещо різні швидкості осадження заліза, хрому та нікелю, зумовлені різницею їх електрохімічних потенціалів, та на відносно невелику концентрацію легуючих в електроліті, тим не менш, розподіл елементів у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni є досить рівномірним за товщиною. При товщині близько 10-12 мкм вміст хрому та нікелю в покриттях стабілізується (рис. 9), що свідчить про завершення початкової стадії електролізу, і виходить на рівень, близький до того, що спостерігається і в середньому на поверхні покриттів завтовшки 50 мкм. Цей факт підтвердив можливість практичного одержання даного сплаву достатньо стабільного складу.



а



б

Рис. 9 Мікроструктура (а) та розподіл елементів (б) у поперечному перетині покриття Fe-Cr-Ni, електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л Cr та 12,5 г/л Ni

На наступному етапі для винайденого електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю, були проведені дослідження впливу основних технологічних параметрів (щільності струму і температури електроліту) на структуру осаджуваних покриттів з метою визначення оптимальних умов електролізу.

Аналіз макроструктури одержаних зразків показав, що найбільш прийнятна за однорідністю і компактністю осадів поверхня покриттів формується при  $10 \text{ А/дм}^2$ , що відповідає оптимальній щільності струму для електроосадження заліза без легування з обраного сульфатного електроліту. Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків показав такий зміст легуючих елементів в покриттях: Cr – 0,88%, Ni – 0,80%. При щільності струму  $5 \text{ А/дм}^2$  на деяких ділянках поверхні спостерігалось відшарування покриття. Підвищення щільності струму до 20 і  $40 \text{ А/дм}^2$  приводить до формування більш матових покриттів і дендритоутворення по краях зразків.

Фазовий склад одержаних покриттів у всьому дослідженому діапазоні щільностей струму  $5\text{-}40 \text{ А/дм}^2$  є незмінним і також, як і для всіх інших досліджених зразків сплавів Fe-Cr-Ni, являє собою твердий розчин на основі кристалічної решітки  $\alpha\text{-Fe}$ . При підвищенні щільності струму від 10 до  $20 \text{ А/дм}^2$  переважне аксіальне орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$  зникає, на дифрактограмах зразків значно збільшується інтенсивність максимуму (110), а морфологія поверхні характеризується набагато більшими розмірами кристалів і більш грубим рельєфом поверхні, сферолітна структура не утворюється.

Вплив температури електроліту на структуроутворення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni досліджували при  $10 \text{ А/дм}^2$  у зв'язку з тим, що саме при цій щільності струму формується оптимальна макроструктура і специфічна сферолітна мікроструктура покриттів. Аналіз зразків, одержаних при різній температурі електроліту, показав негативний вплив цього параметра на макроструктуру електрокристалізованого сплаву при відхиленні від початково обраного значення  $55^\circ\text{C}$ . Так, при температурі  $25^\circ\text{C}$  спостерігалось відшарування покриттів по краях зразків, а при  $75^\circ\text{C}$  поверхня покриттів була вкрита сіткою тріщиноподібних дефектів, видимих неозброєним оком. Підвищення температури електроліту до  $75^\circ\text{C}$  приводить до збільшення об'ємної частки орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$  у структурі покриттів, в той час як зниження температури до  $25^\circ\text{C}$  викликає повне його зникнення і відсутність будь-якого вираженого переважного орієнтування кристалів. Відхилення температури від  $55^\circ\text{C}$  як у бік збільшення, так і у бік зменшення приводить до укрупнення кристалів і до зникнення сферолітної форми росту.

Таким чином, встановлено, що для осадження дослідженого сплаву Fe-Cr-Ni з сульфатного електроліту оптимальними технологічними параметрами є щільність струму  $10 \text{ А/дм}^2$  і температура  $55^\circ\text{C}$ , що відповідає обраним параметрам для електроосадження заліза без легування і раніше розглянутих сплавів на його основі. Додаткове коригування технологічних параметрів процесу електроосадження в даному випадку не потрібне. Тим не менш, структура дослідженого сплаву Fe-Cr-Ni, незважаючи на невисокий вміст легуючих елементів (менше 2%), істотно відрізняється від структури електрокристалізованого заліза, для якої за цих умов осадження характерні компактно розташовані кристали з чітким огранюванням розмірами до  $1 \text{ мкм}$  і яскраво вираженим орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$ .

Таким чином, сукупність проведених досліджень дозволила визначити всі необхідні параметри (щільність струму, температуру електроліту, оптимальну концентрацію легуючих елементів в електроліті) для промислового одержання



економнолегованого електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеним рівнем мікротвердості покриттів.

Для оцінки можливості практичного застосування сплаву Fe-Cr-Ni замість електрокристалізованого заліза без легування були проведені порівняльні випробування та розрахунок належних параметрів основних механічних та експлуатаційних властивостей покриттів. Як показав аналіз одержаних результатів, електрокристалізований сплав Fe-Cr-Ni перевершує залізо без легування за всіма основними властивостями (табл. 4).

Таблиця 4

Порівняльна характеристика властивостей та параметрів електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni, товщина покриттів 50 мкм

Параметр	Fe	Fe-Cr-Ni
Шорсткість $R_a$	1,16	1,13
Шорсткість $R_{max}$	9,14	5,72
Мікротвердість HV 0,05, ГПа	4,57	6,73
Залишкові макронапруження $\sigma$ , МПа (для покриттів 150 мкм)	170	175
Швидкість зношування, кг/год	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$
Коефіцієнт корозії, % (3% NaCl, 48 год) (для покриттів 15 мкм)	78,8	24,5
Вихід за струмом, %	78	62
Тип структури	дрібнокристалічна	сферолітна
Кристаліграфічна текстура	$\langle 211 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

Виходячи з області застосування сплавів на основі заліза особливо слід звернути увагу на підвищення мікротвердості та зносостійкості сплаву Fe-Cr-Ni у порівнянні із залізом без легування відповідно на 47% та 20%. Враховуючи всі наявні результати досліджень, виконаних в межах цієї роботи, високу мікротвердість та зносостійкість сплаву Fe-Cr-Ni можна пояснити комплексним впливом одразу декількох факторів – утворенням твердих розчинів заміщення, формуванням квазікристалічної сферолітної структури, що складається з більш дрібних кристалів, наявністю яскраво вираженої кристаліграфічної текстури  $\langle 111 \rangle$ , достатньо високим рівнем стискаючих залишкових макронапружень.

Проведені випробування на багаторазовий вигин зразка з покриттям на  $90^\circ$ , показали відсутність тріщин в досліджуваних покриттях біля місця зламу, що свідчить як про високі адгезійні властивості сплаву стосовно сталевій підкладки, так і про задовільний рівень опору крихкому руйнуванню.

Таким чином, результати досліджень мікротвердості, зносостійкості, шорсткості поверхні, залишкових макронапружень, корозійних властивостей та інших параметрів показали цілком задовільний рівень властивостей запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni і доцільність його практичного використання як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів.

З точки зору розширення існуючих уявлень про процеси структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза, слід ще раз окремо звернути увагу

на наявність в структурі досліджених сплавів Fe-Cr-Ni та Fe-Ni сферолітів – агрегатів кристалів радіально-променевої будови (рис. 5, рис. 8). Причому, слід відзначити, що в сплавах Fe-Cr, одержаних при аналогічних умовах електроосадження, будь-які прояви сферолітної форми росту не виявлені зовсім, тому саме наявність нікелю можна вважати причиною формування сферолітів у сплавах Fe-Cr-Ni та Fe-Ni.

Оскільки на даний момент формування сферолітів в електрокристалізованих металах з об'ємноцентрованою кубічною решіткою в літературних джерелах розглядалось набагато менше, ніж у металах з гранецентрованою кубічною решіткою, становило науковий інтерес більш детально вивчити виявлене явище у досліджених нікельвмісних сплавах на основі заліза.

В результаті проведених структурних досліджень встановлено наступні характерні особливості утворення сферолітів у нікельвмісних сплавах на основі заліза, які відрізняють їх від інших випадків утворення сферолітних структур при електрокристалізації металевих матеріалів:

- наявність сферолітів спостерігається не лише в шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до підкладки, але й на поверхні досить товстих покриттів (50 мкм);

- з ростом товщини покриттів відбувається збільшення розмірів сферолітів внаслідок їх вибіркового росту;

- утворення сферолітів відбувається при досить високих щільностях струму (10 А/дм<sup>2</sup>);

- утворення сферолітів може відбуватися не тільки на індиферентних, але й на підкладках зі структурою близькою до структури матеріалів, що осаджуються;

- формування сферолітів у досліджених сплавах супроводжується утворенням аксіальної кристалографічної текстури  $\langle 111 \rangle$ , при цьому ріст сферолітів і збільшення об'ємної частки орієнтування  $\langle 111 \rangle$ , що одночасно спостерігаються зі збільшенням товщини покриття, підтверджують взаємозв'язок цих двох явищ.

У **п'ятому розділі** наведені результати досліджень впливу марганцю, олова та міді на формування структури та складу електрокристалізованого заліза. Ці легуючі елементи у порівнянні з розглянутими вище хромом та нікелем мають меншу практичну доцільність через суттєву різницю із залізом у швидкості осадження з сульфатного електроліту, проте з огляду на можливість їх електроосадження сумісно із залізом одержання експериментальних даних щодо впливу цих елементів становило науковий інтерес для розширення уявлень щодо закономірностей структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза.

Введення марганцю в сульфатний електроліт залізнення не приводить до суттєвих змін структури або фазового складу покриттів, а вміст марганцю в електрокристалізованому залізі не перевищує 0,4% і мало залежить від концентрації електроліту, що пояснюється істотно нижчою швидкістю осадження марганцю у порівнянні із залізом. При введенні марганцю в електроліт для електроосадження сплаву Fe-Cr-Ni осадження марганцю повністю пригнічується хромом та нікелем.

Методами рентгенівського аналізу встановлено, що наявність малих концентрацій міді (1 г/л) в сульфатному електроліті залізнення перешкоджає

формуванню характерної для електрокристалізованого заліза аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$ , що також супроводжується утворенням крупних рівновісних кристалів розмірами до 3 мкм (рис. 10).

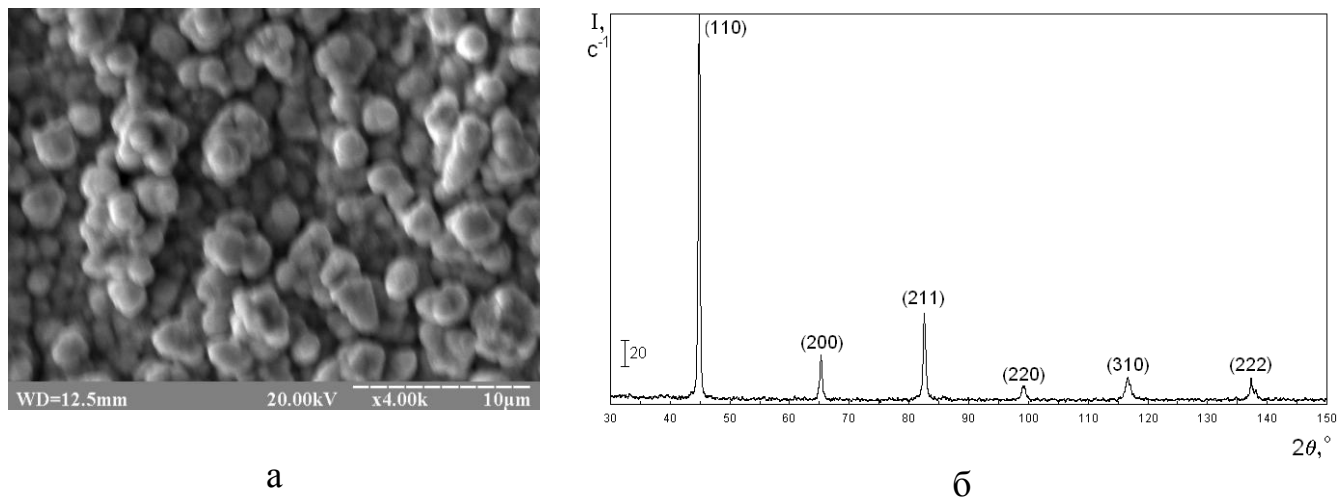


Рис. 10 Морфологія поверхні, x4000 (а) і дифрактограма, Cu-K $\alpha$  (б) заліза, електроосадженого з електроліту, що містить 1 г/л міді

Одержаний результат може бути використаний для розробки способів цілеспрямованого одержання нетекстурованих залізних покриттів шляхом введення в електроліт малих концентрацій металів.

Встановлено, що в структурі поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Sn переважають великі дендритні кристали, які не утворюють компактного шару покриття і легко відділяються від підкладки. Однак, на початкових стадіях електроосадження сплаву Fe-Sn з електроліту з малою концентрацією олова (5 г/л) на підкладці формується більш компактний шар покриття з кристалами рівновісної форми. Фазовий аналіз початкового шару покриття показав наявність у його складі  $\beta$ -Sn,  $\alpha$ -Fe, а також малої кількості інтерметалідів FeSn $_2$  та Fe $_2$ Sn. Таким чином, формування інтерметалідів при спільному електроосадженні з залізом з сульфатного електроліту є спільною відмінною рисою олова та цинку у порівнянні з розглянутими вище хромом, нікелем та марганцем, що утворюють із залізом тільки тверді розчини заміщення.

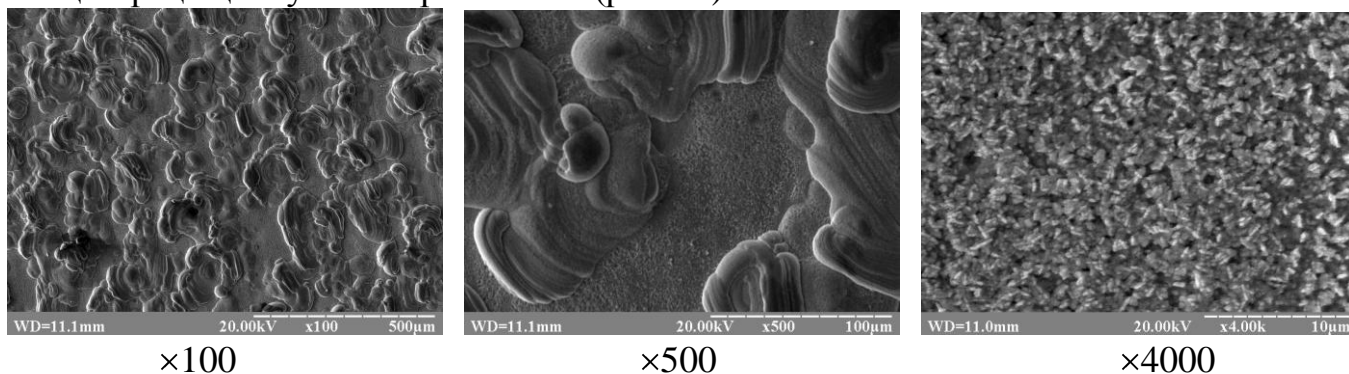
У шостому розділі наведені результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn; визначено концентрацію цинку в електроліті для одержання сплаву з максимальною шорсткістю поверхні.

Дослідження макроструктури електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали наявність специфічного рельєфу поверхні і явно підвищеної шорсткості покриттів, помітної навіть неозброєним оком, що зумовило подальше застосування профілометрії та профілографії поверхні для більш детального вивчення показників та характеру її шорсткості. Результати профілометрії поверхні показали, що найбільші значення висотних параметрів шорсткості спостерігаються в покриттях Fe-Zn, осаджених з сульфатного електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, а зміна концентрації цинку в електроліті в ту або іншу сторону приводить до істотного зменшення шорсткості поверхні (табл. 5).

## Шорсткість поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn

Концентрація цинку в електроліті, г/л	1	5	10	20	40
Шорсткість $R_a$ , мкм	1,02	4,50	1,76	1,69	1,67
Шорсткість $R_z$ , мкм	5,58	36,36	18,23	13,37	10,63

Результати растрової електронної мікроскопії поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали, що причиною такої аномально високої шорсткості є формування на поверхні покриттів специфічних рельєфних утворень, найбільш виражених при концентрації цинку в електроліті 5 г/л (рис. 11).



×100

×500

×4000

Рис. 11 Морфологія поверхні сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 5 г/л цинку

При концентрації цинку 1 г/л подібних утворень не виявлено взагалі, а структура поверхні сплаву нагадує структуру заліза без легування, електроосадженого з сульфатного електроліту при тих самих умовах електролізу, і лише дещо відрізняється розмірами кристалів. Збільшення концентрації цинку понад 5 г/л приводить до поступового зменшення рельєфності виявлених утворень і їх нівелювання відносно поверхні матриці сплаву. При концентрації цинку 40 г/л подібні утворення вже не проявляються зовсім, а склад і структура електрокристалізованих покриттів відповідає майже чистому цинку з характерними для осадів цього металу крупними кристалами. Детальне дослідження виявлених утворень при різних збільшеннях показало, що вони являють собою специфічне розташування дрібних кристалів розмірами до 1 мкм, які утворюють нерівномірний мікрорельєф поверхні на тлі порівняно гладкої дрібнодисперсної матриці, що свідчить про нерівномірне зростання покриттів в процесі електролізу (рис. 11). Розміри, форма і взаємне розташування кристалів матриці і рельєфних утворень в межах кожної концентрації цинку подібні і візуально мало відрізняються між собою, хоча можна відзначити дещо більш компактне розташування кристалів у рельєфних утвореннях у порівнянні з матрицею.

Результати дослідження фазового складу електроосаджених сплавів Fe-Zn (рис. 12) показали, що при малих концентраціях цинку в електроліті (1 г/л) в покриттях утворюється лише твердий розчин цинку в  $\alpha$ -Fe –  $\alpha$ -фаза (рис. 12, а), на що вказує деякий кутовий зсув дифракційних максимумів у порівнянні із зразками електрокристалізованого заліза без легування, дослідженими вище. Слід зазначити, що характерне для чистого електрокристалізованого заліза аксіальне орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$  в даному випадку є менш вираженим.

Подальше підвищення концентрації цинку в електроліті приводить до формування додаткових фаз. Так, при концентрації цинку 5 г/л у складі електрокристалізованих покриттів після ретельного аналізу дифрактограм (рис. 12, б) були виявлені такі фази (в порядку зменшення інтенсивностей дифракційних максимумів): невідома фаза з решіткою  $\alpha$ -Fe; інтерметалід  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  ( $\Gamma$ -фаза), твердий розчин заліза в цинку ( $\eta$ -фаза), а також згадана вище  $\alpha$ -фаза.

Наявність  $\alpha$ - і  $\eta$ -фаз є типовою для електрокристалізованих залізо-цинкових сплавів. Інтерметалід  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  ( $\Gamma$ -фаза) з кубічною решіткою типу  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  також був виявлений в електрокристалізованих покриттях Fe-Zn раніше. Кутові положення дифракційних максимумів виявленої невідомої фази дало підставу зробити висновок про об'ємноцентровану кубічну решітку  $\alpha$ -Fe, що ясно видно при порівнянні їх положення з розташуванням максимумів ідентифікованої  $\alpha$ -фази. Однак, значний зсув максимумів невідомої фази свідчить про більш високу концентрацію цинку в твердому розчині, ніж в  $\alpha$ -фазі. Крім того, цікавим є сам факт одночасної наявності в електрокристалізованих покриттях Fe-Zn двох твердих розчинів на основі заліза з суттєво різною концентрацією цинку.

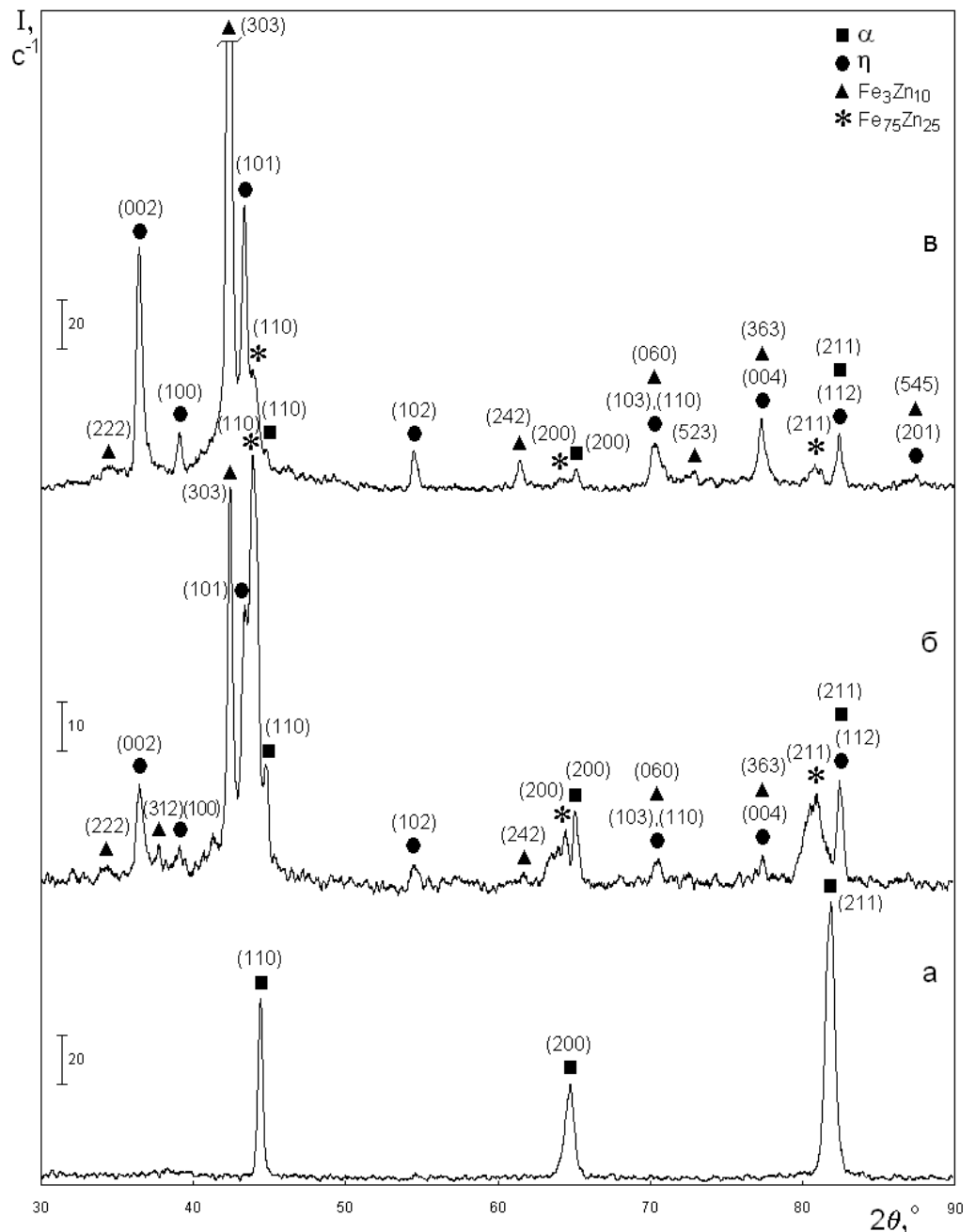


Рис. 12 Дифрактограми ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – 1 г/л; б – 5 г/л; в – 10 г/л

Оскільки про виявлення подібної фази в електрокристалізованих сплавах Fe-Zn в літературних джерелах не згадується, здобувачем було проведено прецизійне визначення періоду решітки за положенням центру тяжіння дифракційних максимумів з подальшим обчисленням концентрації твердого розчину з урахуванням пружної деформації решітки  $\alpha$ -Fe, зумовленої розчиненими атомами цинку згідно з методикою Любарди (Lubarda). Для того, щоб мінімізувати вплив на результати розрахунків залишкових макронапружень, характерних для електрокристалізованих покриттів, як еталон кутового положення дифракційних максимумів використовували дані про кутове положення максимумів залізних покриттів без легування, одержаних з сульфатного електроліту за аналогічних умов електроосадження. Як результат розрахунків встановлено, що елементний склад виявленої невідомої фази є близьким до  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ .

Підвищення концентрації цинку в електроліті до 10 г/л не приводить до якісних змін фазового складу, але істотно змінює співвідношення фаз, про що можна судити за інтенсивністю дифракційних максимумів (рис. 12, в). Так, із збільшенням концентрації цинку кількість фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  істотно зменшується, що супроводжується збільшенням частки інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та  $\eta$ -фази. Більш наочно зміна співвідношення фаз із зростанням концентрації цинку в електроліті представлена на рис. 13, де наведено фрагменти дифрактограм, представлених на рис. 12, в кутовому інтервалі  $40$ - $46^\circ$ , куди потрапляють найбільш інтенсивні максимуми всіх виявлених фаз.

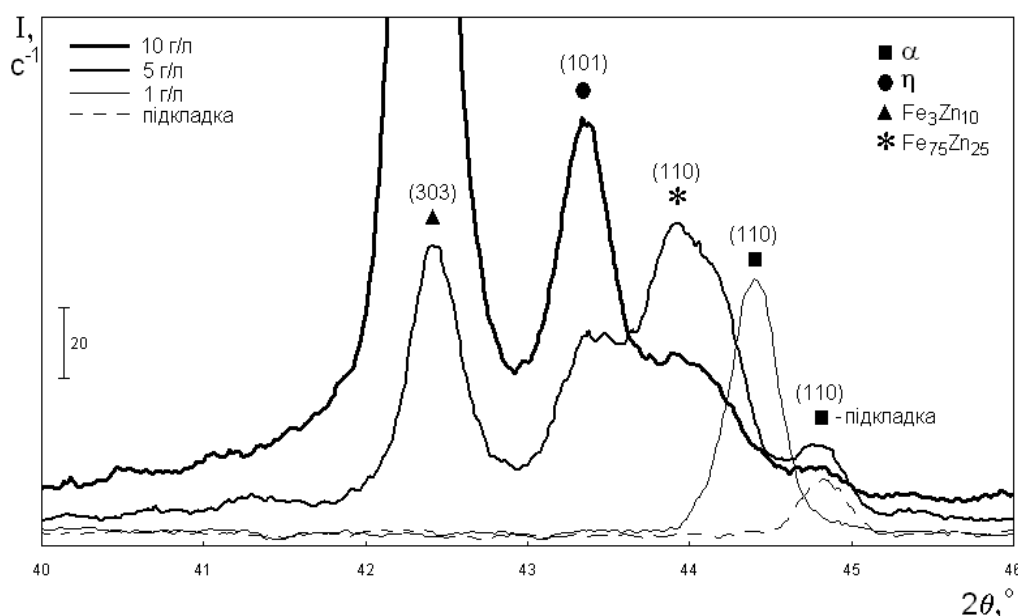


Рис. 13 Фрагменти дифрактограм ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку, що ілюструють зміну фазового складу покриттів

Подальше збільшення концентрації цинку в електроліті приводить до поступового зменшення кількості фаз  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  і  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  майже до повного їх зникнення. Так, при концентрації цинку 40 г/л фазовий склад електрокристалізованих покриттів представлений вже переважно  $\eta$ -фазою.

Одержані результати дослідження фазового складу дають підставу вважати, що описане вище формування специфічних рельєфних утворень, які приводять до аномального росту шорсткості поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn,

пов'язане саме з формуванням виявленої фази  $Fe_{75}Zn_{25}$ , максимуми якої на дифрактограмах найбільш інтенсивні при тій самій концентрації цинку (5 г/л).

Подальші дослідження, спрямовані на підтвердження даного висновку, було проведено з використанням методу рентгеноспектрального мікроаналізу. Оскільки в сплавах Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку від 5 до 20 г/л спостерігається формування специфічних рельєфних утворень, саме в цих сплавах представляло інтерес окреме визначення концентрації хімічних елементів – в складових цих утворень і в самій матриці. Так, на рис. 14 на фотографіях мікроструктури поверхні сплаву Fe-Zn з найбільш вираженими рельєфними утвореннями (електроліт з концентрацією цинку 5 г/л) відзначені положення зонда мікроаналізатора, для яких було визначено елементний склад покриття, а в табл. 6 наведені відповідні значення вмісту заліза у покритті.

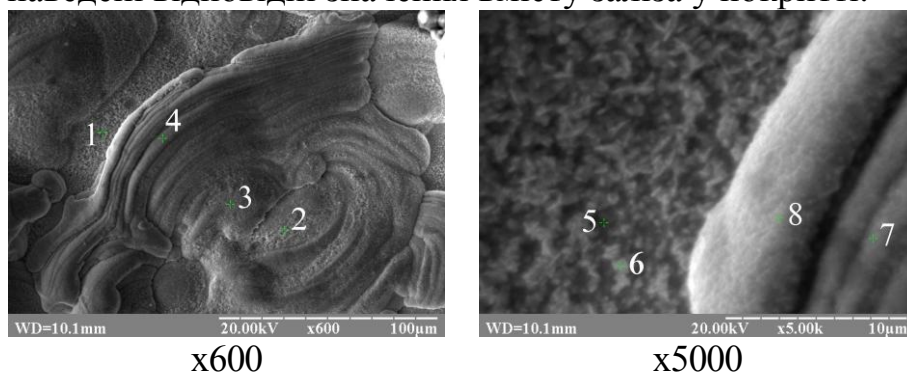


Рис. 14 Рентгено-спектральний мікроаналіз структурних складових сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту, що містить 5 г/л цинку (див. табл. 6)

Таблиця 6

Вміст заліза в структурних складових сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту, що містить 5 г/л цинку

Номер положення зонду мікроаналізатора (рис. 14)	1	2	3	4	5	6	7	8	Середній вміст по поверхні
Вміст заліза, % (мас.)	10,0	15,9	20,9	40,8	15,3	17,5	47,1	62,6	18,0

Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків, одержаних з електролітів з концентрацією цинку 5 та 10 г/л, показав суттєві відмінності у складі матриці і рельєфних утворень. Вміст заліза в матриці порівняно невеликий (10,0-17,5% для електроліту з концентрацією цинку 5 г/л і 5,6-7,1% – для електроліту 10 г/л), в той час як в рельєфних утвореннях вміст заліза поступово зростає від підніжжя до вершини, де перевищує 60%. Порівнюючи отримані дані з результатами фазового аналізу покриттів, можна зробити висновок про те, що структура рельєфних утворень переважно складається з кристалів  $Fe_{75}Zn_{25}$  і  $Fe_3Zn_{10}$  (масовий вміст заліза в яких становить 72,1% і 20,5% відповідно), причому частка фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інтерметаліду  $Fe_3Zn_{10}$ . У складі матриці, очевидно, переважає  $\eta$ -фаза, але можлива також наявність кристалів  $Fe_3Zn_{10}$ . Вірогідно, що в зростання вмісту заліза на вершинах утворень деякий внесок вносить також і  $\alpha$ -фаза, кількість якої в фазовому складі невелика. В результаті проведених досліджень не виявлено крупних структурних складових, елементний склад яких строго відповідав би складу будь-якої з виявлених фаз. Очевидно, що структура як матриці, так і рельєфних утворень

являє собою сполучення двох або більшої кількості фаз. Визначення елементного складу окремих дрібних кристалів ускладнене через їх надзвичайно малі розміри (менше 1 мкм).

Елементний склад покриттів, одержаних з електроліту з концентрацією цинку 20 г/л, є більш однорідним через істотно менш виражені рельєфні утворення, ніж при інших концентраціях електроліту, розглянутих вище. Однак, загальна для всіх зразків закономірність підвищення вмісту заліза в рельєфних утвореннях у порівнянні з матрицею зберігається і для цих покриттів.

Оскільки структури сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку 1 та 40 г/л є однофазними –  $\alpha$ -фаза і  $\eta$ -фаза відповідно, а морфологія поверхні цих сплавів однорідна і представлена компактно розташованими кристалами, що утворюють порівняно гладкий рельєф поверхні, то для цих зразків рентгеноспектральний мікроаналіз застосовувався лише для визначення середнього вмісту елементів в покриттях. Зокрема, вміст цинку в  $\alpha$ -фазі однофазних покриттів визначено на рівні 9,9% (мас.). При цьому зміна вмісту цинку по поверхні покриття знаходиться в діапазоні 8,4-11,2%. Середній вміст заліза в  $\eta$ -фазі однофазних покриттів складає близько 0,2%. Зміна вмісту заліза по поверхні – 0,2-0,3%, але в окремих крупних кристалах може сягати 3,3%.

Таким чином, дані рентгеноспектрального мікроаналізу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn підтверджують факт взаємозв'язку між формуванням специфічних рельєфних утворень на поверхні покриттів та наявністю багатого залізом фази  $Fe_{75}Zn_{25}$ , оскільки від підніжжя до вершини виявлених рельєфних утворень спостерігається стрімке зростання вмісту заліза в їх елементному складі.

Проведенні випробування та розрахункове визначення показників властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали, що покриття, одержані з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, відрізняються не лише максимально вираженими рельєфними утвореннями, але й суттєво іншим рівнем властивостей, що, очевидно, також пов'язане з наявністю фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  у складі покриттів. Аналіз експериментальних даних досліджених сплавів показав, що зі збільшенням концентрації цинку в сульфатному електроліті від 0 до 10 г/л відбувається поступове зменшення їх мікротвердості (рис. 15, а) та границі текучості (рис. 15, б). Проте дані для сплаву, одержаного при концентрації цинку 5 г/л, суттєво порушують монотонний характер залежностей показників цих властивостей від концентрації легуючого елемента і відрізняються суттєво нижчою мікротвердістю (1,18 ГПа) та границею текучості (430 МПа), ніж очікувалось би, виходячи із відповідних значень сплавів, осаджених з електролітів з 1 та 10 г/л цинку (рис. 15).

У **сьомому розділі** запропоновано використання сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів; наведено дані щодо впровадження сплаву Fe-Cr-Ni у виробництво; запропоновано застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn як підшару перед нанесенням полімерних покриттів на сталеві вироби; виявлено взаємозв'язок між характеристиками структури та адгезійними властивостями сплавів Fe-Zn.



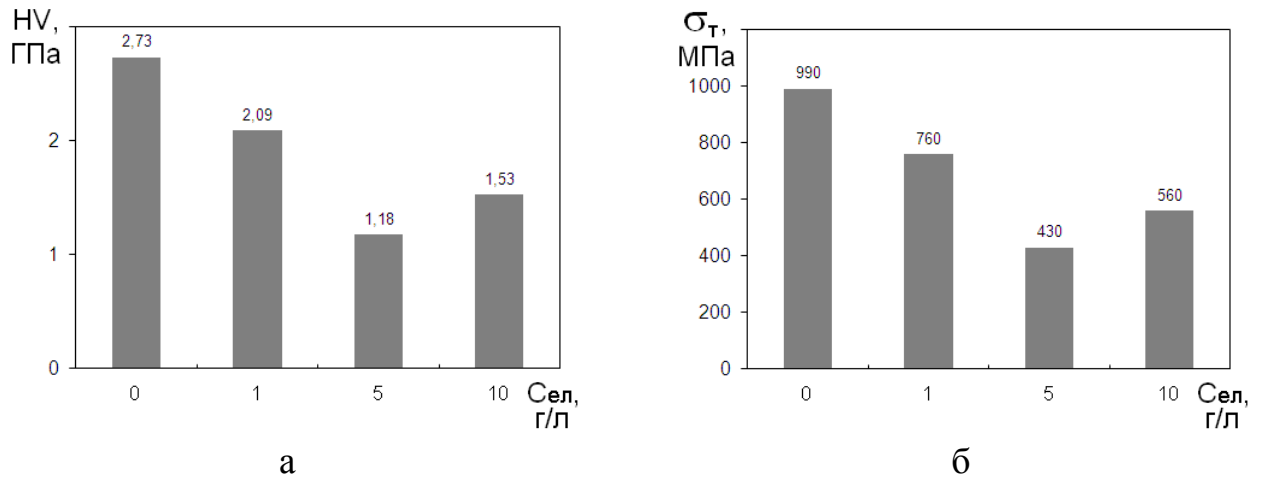


Рис. 15 Мікротвердість HV 0,05 (а) та границя текучості (б) електрокристалізованих сплавів Fe-Zn в залежності від концентрації цинку в електролітах для їх осадження

На основі одержаних результатів здобувачем запропоноване застосування електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість традиційного електрокристалізованого заліза.

В основу запропонованого застосування сплаву Fe-Cr-Ni покладений визначений вище оптимальний склад електроліту залізнення, який відрізняється від загальновідомого, тим що додатково містить сульфати хрому та нікелю, у концентраціях близько 60 г/л кожного (патент України 77252), що забезпечує у перерахунку на метал концентрацію легуючих елементів в електроліті: 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю. У порівнянні з іншими аналогами, які використовують для одержання покриттів з підвищеною твердістю для відновлення розмірів сталевих виробів, електроліт для одержання даного економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni є більш екологічно безпечним.

Схема технологічного процесу відновлення розмірів зношених сталевих деталей машин запропонованим електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni не має принципових розбіжностей з відомим процесом одержання покриттів електрокристалізованим залізом без легування і в цьому випадку складається з наступних операцій: очистка деталей від масла та забруднення; шліфування робочих поверхонь (за необхідністю, при наявності ознак нерівномірного зношування); промивка в бензині або керосині; закріплення деталей на підвісному оснащенні; ізолювання неробочих поверхонь та елементів оснащення лаком або ізоляційної стрічкою; хімічне (порошки CaO, MgO) або електрохімічне (10% розчин NaOH) знежирення; промивка в холодній воді (15-25°C); анодне декапірування в 20% розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; промивка в гарячій воді (80-90°C); електроосадження сплаву Fe-Cr-Ni необхідної товщини із запропонованого електроліту (температура 55-57°C, катодна щільність струму 10 А/дм<sup>2</sup>, аноди розчинні з технічно чистого заліза або з низьковуглецевої сталі); промивка в гарячій воді (80-90°C); нейтралізація в 10% розчині NaOH; промивка в гарячій воді (80-90°C); зняття ізоляції; шліфування робочих поверхонь відповідно до необхідних граничних розмірів.

Запропонований здобувачем електрокристалізований сплав Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю був впроваджений у виробничий процес ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів” для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різного призначення та типорозмірів, зокрема: провідних, ведених та проміжних валів коробок передач (рис. 16), розподільних та колінчастих валів автомобільної та будівельної техніки. Марки сталей зношених валів – переважно 40, 40Х, 45, а також – 30, 35, 30ХГТ, 30ХГС, 30ХГСА, 40ХН, 40ХНМА, 50, 50Г та інші. Впровадження сплаву Fe-Cr-Ni у виробництво дозволило одержати економічний ефект 687,53 тис. грн. на рік.



Рис. 16 Типові вироби, що відновлюються шляхом нанесення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni – ведений (а) та проміжний (б) вали коробок передач вантажних автомобілів

На підставі представлених вище структурних досліджень здобувач запропонував використовувати електрокристалізовані сплави Fe-Zn з підвищеною шорсткістю як підшар перед нанесенням полімерних, металевих, або композиційних покриттів на металовироби з метою підвищення адгезійних властивостей з’єднання.

Для експериментальних досліджень міцності адгезійного з’єднання в якості полімерного матеріалу був обраний один з перспективних представників ароматичних поліамідів – полі-м-,п-феніленізофталамід, який відрізняється високим комплексом експлуатаційних властивостей, але має низьку адгезію до металевих матеріалів. Результати проведених випробувань показали, що для сплавів Fe-Zn, осаджених з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, на відміну від інших концентрацій, спостерігається когезійний характер руйнування з’єднання при випробуваннях на відшарування (рис. 17), тобто руйнування відбувається по об’єму полімеру, а не по межі розділу, що свідчить про надзвичайно високу адгезію полімеру до сплаву Fe-Zn (на відміну від інших досліджених металевих зразків) і в даному випадку повністю вирішує проблему створення якісного адгезійного з’єднання полімеру з металом.

Причиною підвищеної адгезійної міцності електрокристалізованих сплавів Fe-Zn є виявлений специфічний мікрорельєф поверхні, що приводить до зростання шорсткості і здійснює механічний опір відділенню полімерного покриття через сприятливу для цього мікрогеометрію поверхні.

При випробуваннях одержаних з’єднань на зсув когезійний характер руйнування спостерігається як для покриттів, одержаних з електролітів з концентрацією цинку 5 г/л, так і для покриттів, осаджених з більш концентрованого електроліту (10 г/л), незважаючи на дещо меншу шорсткість поверхні сплаву, зумовлену менш розвиненими рельєфними утвореннями, що формуються при цій концентрації. Такий результат можна легко пояснити, оскільки очевидно, що при зсуві рельєфні утворення мають чинити більший механічний опір відділенню

покриття, ніж при відшаруванні під кутом  $90^\circ$  до поверхні, тому для ефективного опору зсуву достатньо значно менш шорсткої поверхні, ніж для опору відшаруванню.

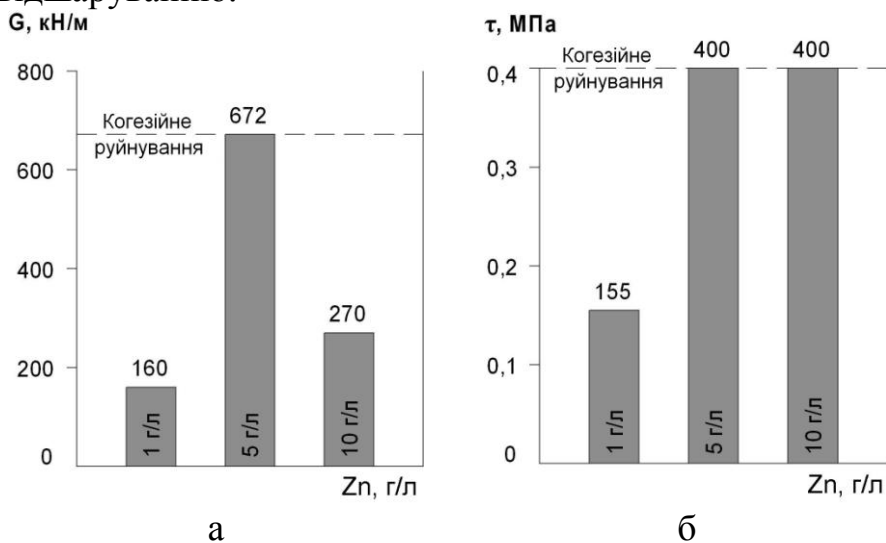


Рис. 17 Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні (а) та при зсуві (б) покриття полі-м-,п-фенілен-ізофталаміду на сталевій підкладці з підшаром сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку

Таким чином, запропонований спосіб підготовки поверхні металовиробів шляхом попереднього нанесення підшару електрокристалізованого сплаву Fe-Zn з підвищеною шорсткістю і специфічною морфологією поверхні перед нанесенням покриттів підтвердив свою ефективність, зокрема, для підвищення адгезії полімерних покриттів до сталевих виробів, і був захищений патентом (патент України 80586).

Запропонований спосіб підготовки поверхні був застосований для підвищення міцності адгезійного з'єднання промислово-дослідних зразків сталевих втулок підшипників ковзання з триботехнічним покриттям полі-м-,п-феніленізофталамідом, для яких застосування підшару електрокристалізованого підшару сплаву Fe-Zn приводить до досягнення рівня когезійного руйнування полімеру.

## ВИСНОВКИ

В дисертації наведене теоретичне узагальнення і запропоноване рішення актуальної науково-технічної проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих сплавів на основі заліза за рахунок ефективного легування з використанням установлених закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення покриттів, отриманих в результаті комплексного аналізу впливу хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова, міді на особливості структури, морфології, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні властивості електрокристалізованих сплавів.

1. Аналіз відомих літературних джерел в галузі матеріалознавства електрокристалізованих покриттів на основі заліза показав, що ефективним напрямом підвищення основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей останніх є їх легування шляхом спільного осадження заліза та відповідного легуючого елемента з водних розчинів їх солей. Однак, в більшості публікацій даного напрямку головна увага приділяється електрохімічним аспектам їх одержання, в той час як питання формування структури матеріалу покриття розкриваються недостатньо повно, а більш широке застосування таких матеріалів стримується через неповноту знань щодо впливу

легуючих елементів на процеси структуроутворення, морфологію поверхні та властивості матеріалу покриття. Вищезазначене підтверджує актуальність проблеми, вирішенню якої присвячена дисертація.

2. При дослідженні вихідних покриттів електрокристалізованим залізом за відсутності легування, встановлена суттєва відмінність характеру картини інтенсивностей дифракційних максимумів електрокристалізованих покриттів у порівнянні з відомими даними для  $\alpha$ -Fe, а також у порівнянні з аналогічними даними для сталеві підкладки. Показано, зокрема, що на дифрактограмах зразків електрокристалізованих покриттів найбільш інтенсивним є максимум (211), на відміну від (110) в традиційних даних для  $\alpha$ -Fe. Збільшення товщини покриттів до 50 мкм приводить до подальшого посилення дифракційного максимуму (211) і ослаблення інших, інтенсивність яких наближається до інтенсивності фону, а з подальшим збільшенням товщини до 150 мкм спостерігається практично повне зникнення решти дифракційних максимумів, що свідчить про формування гострої аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$ .

3. Вперше встановлено, що залежності показників механічних (мікротвердість) та магнітних (магнітний опір) властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті мають суттєво немонотонний та нелінійний характер (з максимумом близько 20 г/л), обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу та високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

4. Показано, що для електрокристалізованих сплавів Fe-Cr характерною є дрібнокристалічна структура з аксіальною текстурою  $\langle 211 \rangle$ , тоді як в сплавах Fe-Ni відбувається формування принципово відмінної за морфологією квазікристалічної сферолітної структури з аксіальною текстурою  $\langle 111 \rangle$ . При спільному легуванні електрокристалізованого заліза хромом та нікелем переважає характерний вплив нікелю з утворенням сферолітної структури та аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$ , а наявність хрому дещо зменшує характерний вплив нікелю.

5. Встановлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елементу в електрокристалізованих сплавах від їх концентрації в електроліті для хрому та нікелю. Якщо для залізо-нікелевих покриттів залежність вмісту нікелю в електрокристалізованих сплавах від його концентрації в електроліті носить експоненційний характер, то в разі використання хрому в якості легуючого елементу сплаву аналогічна залежність суттєво змінює характер та перетворюється на близьку до логарифмічної, що вказує на суттєву різницю в швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях концентрацій цих елементів в електроліті.

6. За результатами досліджень показано ефективність використання економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеними механічними та функціональними властивостями в якості покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість електрокристалізованого заліза. Порівняльні вимірювання мікротвердості, швидкості зношування, коефіцієнту корозії, залишкових макронапружень, шорсткості поверхні і розрахункове визначення границі текучості та в'язкості руйнування електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-

Ні показали доцільність практичного використання цього сплаву, що забезпечує, зокрема, підвищення мікротвердості на ~47% та зменшення швидкості зношування на ~20% у порівнянні із аналогічним залізним покриттям без легування.

7. Методами рентгенівського аналізу вперше встановлено, що наявність малих концентрацій міді в сульфатному електроліті залізнення перешкоджає формуванню характерної для електрокристалізованого заліза аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$ , що також супроводжується зміною форми і розмірів кристалів. Одержаний результат може бути використаний для розробки способів цілеспрямованого одержання нетекстурованих залізних покриттів шляхом введення в електроліт малих концентрацій металів.

8. Експериментально встановлено факт одночасного існування в покриттях, отриманих при спільному електроосажденні заліза та цинку з сульфатного електроліту, двох фаз із суттєво різною концентрацією цинку –  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , причому наявність фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  в електрокристалізованих покриттях системи Fe-Zn встановлена вперше завдяки прецизійному визначенню періоду кристалічної решітки твердого розчину і подальшим обчисленням його концентрації з урахуванням величини пружної деформації решітки заліза, зумовленої наявністю розчинених атомів цинку.

9. Показано, що саме наявність фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  з об'ємноцентрованою кубічною решіткою обумовлює формування специфічної морфології поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn з аномально високою шорсткістю, причому частка фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  по перетину шару покриття зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інших фаз.

10. Показано та обґрунтовано доцільність застосування сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю поверхні в якості підшару перед нанесенням полімерних покриттів для підвищення міцності їх адгезійного з'єднання з металевою основою. Використання підшару сплаву Fe-Zn перед нанесенням покриттів з полі-м,п-феніленізофталаміду на сталеві вироби дозволило підвищити міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні з 230 (без підшару) до 670 кН/м. При цьому досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття, тобто вирішено задачу створення якісного адгезійного з'єднання полімеру з металом.

11. Розроблено та показано ефективність нового методу автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах, який включає послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень з підвищення контрастності границь кристалів за допомогою полосно-пропускнуго фільтру, заснованого на перетворенні Фур'є; розділення суміжних кристалів з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму; перетворення зображення в плоску сітку границь кристалів за допомогою розбиття Вороного і подальше вимірювання розмірів кристалів та їх статистичну обробку.

12. Комплексний аналіз наведених результатів дозволяє зробити висновок, що основними спільними закономірностями впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза є: формування твердих розчинів при легуванні хромом, нікелем, марганцем, цинком; утворення інтерметалідів при легуванні цинком та оловом; суттєва зміна кристалографічної текстури при легуванні нікелем та міддю; принципові зміни морфології поверхні при легуванні нікелем, цинком, оловом, міддю; ідентичний характер зміни періоду

кристалічної решітки при легуванні хромом та нікелем. Основними специфічними закономірностями впливу легуючих елементів є: формування яскраво виражених рельєфних утворень на поверхні сплавів при легуванні цинком; формування гострої аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$  і утворення сферолітів при легуванні нікелем; гальмування характерних процесів текстуроутворення електрокристалізованого заліза при легуванні міддю.

13. Результати дослідно-промислової апробації та впровадження у виробничий процес розроблених в роботі матеріалів щодо електрокристалізованих покриттів та оптимізації технологічних процесів для їх нанесення в умовах ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів” для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різних типорозмірів підтвердили ефективність їх практичного використання. Економічний ефект від впровадження на даному підприємстві технології нанесення запропонованого електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni за 2015 р. складає 687,53 тис. грн. Основні наукові положення дисертації використовуються також в навчальному процесі на кафедрі матеріалознавства Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Колесник Є.В. Порівняльний аналіз структури та властивостей електрокристалізованих покриттів із заліза та сплаву Fe-Cr-Ni / Є.В. Колесник, Г.А. Баглюк // *Металознавство та обробка металів*. – 2016. – № 1. – С. 23-28.
2. Kolesnyk Ie.V. The laws governing structure formation in Fe-Zn alloys electrodeposited from sulfate electrolytes / Ie.V. Kolesnyk // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – № 3. – P. 235-239.
3. Kolesnyk Ie.V. Joint effect of chromium and nickel on surface morphology and preferred crystal orientations of electrodeposited iron-based coatings / Ie.V. Kolesnyk // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 3. – С. 347-354.
4. Kolesnyk Ie.V. Phase composition of electrodeposited Fe-Zn alloys / Ie.V. Kolesnyk // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 2. – С. 257-264.
5. Колесник Є.В. Взаємозв'язок між мікротвердістю і магнітним опором електроосаджених сплавів Fe-Cr та Fe-Ni / Є.В. Колесник, О.П. Клименко, А.М. Дудка // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2015. – № 2. – С. 65-72.
6. Колесник Є.В. Утворення сферолітів в електроосаджених сплавах Fe-Ni та Fe-Cr-Ni / Є.В. Колесник, О.Б. Гірін // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2015. – № 3.
7. Kolesnyk Ie. X-ray spectroscopy microanalysis of structural components of electrodeposited Fe-Zn alloys / Ie. Kolesnyk, O. Glotka // *Теория и практика металлургии*. – 2015. – № 1, 2. – С. 171-174.
8. Klymenko A. Adhesion of poly(m-, p-phenylene isophthalamide) coatings to metal substrates / A. Klymenko, V. Sytar, Ie. Kolesnyk // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – № 11. – P. 1597-1602.
9. Гири́н О.Б. Образование электроосаждаемого металла исключительно в сферолитной форме / О.Б. Гири́н, Е.В. Колесник // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – Т.6. – № 11. – С. 26-29.

10. **Колесник Е.В.** Автоматизированное определение размера кристаллов в электроосажденных металлических материалах / **Е.В. Колесник** // Литье и металлургия. – 2014. – № 4. – С. 119-123.
11. **Колесник Е.В.** Структура и фазовый состав электроосажденных сплавов Fe-Sn / **Е.В. Колесник**, В.И. Овчаренко // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014. – № 4. – С. 29-33.
12. **Колесник Е.В.** Влияние технологических параметров на структурообразование электроосажденного сплава Fe-Cr-Ni / **Е.В. Колесник**, М.Т. Величко // Теория и практика металлургии. – 2014. – № 3-6. – С. 98-103.
13. **Колесник Е.В.** Влияние меди на преимущественную ориентировку кристаллов в электроосажденном железе / **Е.В. Колесник** // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014. – № 3. – С. 45-49.
14. **Колесник Е.В.**, Расчетное определение вязкости разрушения покрытий электроосажденным железом и сплавами на его основе / **Е.В. Колесник**, А.П. Клименко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2014. – № 2.
15. **Колесник Є.В.** Визначення залишкових напружень в електроосаджених покриттях з використанням модельного зразка / **Є.В. Колесник**, Д.О. Федін, І.М. Жезняковський // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2014. – № 1. – С. 20-25.
16. **Колесник Е.В.** Особенности структурообразования электроосажденных сплавов Fe-Ni / **Е.В. Колесник** // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2013. – № 5. – С. 62-66.
17. **Колесник Е.В.** Особенности формирования структуры электроосажденных Fe-Cr покрытий / **Е.В. Колесник**, М.Т. Величко // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4. – С. 64-68.
18. Ситар В.І. Адгезія фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи / В.І. Ситар, А.В. Клименко, **Є.В. Колесник** // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 37-41.
19. **Колесник Е.В.** Структура электроосажденного железа, легированного марганцем / **Е.В. Колесник**, И.Д. Захаров // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 1. – С. 69-72.
20. **Колесник Е.В.** Микротвердость и износостойкость электроосажденных сплавов на основе железа / **Е.В. Колесник** // Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – № 1. – С. 58-63.
21. **Колесник Е.В.** Морфология поверхности железа, электроосажденного из сульфатного электролита / **Е.В. Колесник**, В.И. Овчаренко // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 5-6. – Ч.2. – С. 99-102.
22. **Колесник Е.В.** Влияние плотности тока на кристаллографическую текстуру электроосажденного железа / **Е.В. Колесник**, М.Т. Величко // Металознавство та термічна обробка металів. – 2011. – № 3. – С. 26-30.
23. **Колесник Е.В.** Морфология поверхности железа, электроосажденного из хлоридного электролита с органическими добавками / **Е.В. Колесник**, В.И.

Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 184-187.

24. **Колесник Е.В.** Изменение совершенства кристаллографической текстуры по толщине электроосажденных железных покрытий / **Е.В. Колесник** // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Спецвыпуск. – С. 401-406.
25. **Колесник Е.В.** Влияние легирования цинком на текстуру электроосажденного железа / **Е.В. Колесник** // Металознавство та термічна обробка металів. – 2010. – № 4. – С. 23-27.
26. **Колесник Е.В.** Кристаллографическая текстура стальной жести после травления в серной кислоте / **Е.В. Колесник** // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. Вып.48, ч.2. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – С. 96-100.

**Додатково результати дисертації наведено в патентах України:**

27. Пат. 80586 Україна, МПК (2013.01) B05D3/14; H23H7/00; H23H7/34; C25D5/34. Спосіб підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів / **Колесник Є.В.** (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім.-техн. ун-т”. – № 201212122; заявл. 22.10.12 ; опубл. 10.06.13, Бюл. № 11. – 2 с.
28. Пат. 80584 Україна, МПК (2013.01) G01L1/00. Спосіб визначення залишкових напружень в електроосаджених покриттях / **Колесник Є.В.,** Федін Д.О. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім.-техн. ун-т”. – № 201212097; заявл. 22.10.12 ; опубл. 10.06.13, Бюл. № 11. – 3 с.
29. Пат. 77252 Україна, МПК (2013.01) C23D3/00. Електроліт для осадження покриттів сплавом на основі заліза / **Колесник Є.В.** (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім.-техн. ун-т”. – № 201207939; заявл. 27.06.12 ; опубл. 11.02.13, Бюл. № 3. – 2 с.

**Додатково результати дисертації наведено в апробаційних публікаціях:**

30. **Kolesnyk Ie.V.** Regularities of influence of alloying elements on surface structure formation of electrodeposited iron-based alloys / **Ie.V. Kolesnyk** // Матеріали Всеукр. конф. з міжнародн. участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (13-15 травня 2015 р.). – Київ: Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка. – 2015. – С. 51.
31. **Kolesnyk Ie.V.** Wear resistance testing of thin metal coatings on steel substrate by the method of rolling friction / **Ie.V. Kolesnyk, S.I. Zhdanov** // Тези доповідей VII Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”. – 2015. – Т.6. – С. 12.
32. **Kolesnyk Ie.V.** Influence of Cr, Ni, Mn on surface structure and phase composition of electrochemically deposited iron-based coatings / **Ie.V. Kolesnyk** // Book of Abstracts: International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (May 20-21, 2014). – Kyiv: Chuiko Institute of Surface Chemistry. – 2014. – P. 123.
33. **Kolesnyk Ie.** Influence of metal ions in iron-plating solution on structure formation of electrodeposited iron-based coatings / **Ie. Kolesnyk** // *Chimia*. – 2013. – № 7/8. – P.575.



34. **Колесник Е.В.** Исследование структуры электроосажденных сплавов Fe-Zn в области высоких концентраций железа / **Е.В. Колесник** // Тезисы докладов IV международн. конф. "HighMatTech" (7-11 октября 2013 г.). – Киев: Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. – 2013. – С. 117.
35. **Колесник Е.В.** Коррозионная стойкость электроосажденного сплава Fe-Cr-Ni-Mn / **Е.В. Колесник**, А.В. Шпатакова // Тези доповідей VI Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2013. – Т.3. – С. 91.
36. **Колесник Е.В.** Преимущественные ориентировки кристаллов в легированном электроосажденном железе / **Е.В. Колесник** // Матеріали Всеукр. конф. з міжнародн. участю "Хімія, фізика та технологія поверхні". – Київ: Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка. – 2013. – С. 40.
37. Клименко А.В. Дослідження адгезії фенілонових покриттів до електроосаджених Fe-Zn сплавів / А.В. Клименко, **Є.В. Колесник**, В.І.Ситар // Тези доповідей VI Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2013. – Т.3. – С. 41.
38. **Колесник Е.В.** Влияние марганца на структуру и микротвердость электроосажденного железа / **Е.В. Колесник** // Сборник материалов IX Росс. ежегодн. конф. молодых научн. сотр. и асп. "Физико-химия и технология неорганических материалов" (23-26 октября 2012 г.). – М.: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – 2012. – С. 496-497.
39. **Колесник Е.В.** Текстура Fe-Cr и Fe-Ni покрытий, предназначенных для работы в условиях износа / **Е.В. Колесник** // Тезисы докладов VII международн. конф. "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий" (24-28 сентября 2012 г.). – п.г.т. Кацивели, АР Крым, Украина: Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. – 2012. – С. 199.
40. **Колесник Е.В.** Применение электроосажденных сплавов Fe-Zn для создания нерегулярной шероховатости металлоизделий перед нанесением полимерных покрытий / **Е.В. Колесник** // Сборник материалов Всеросс. молодежн. научн. школы "Химия и технология полимерных и композиционных материалов" (26-28 ноября 2012 г.). – М.: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – 2012. – С. 172.
41. **Колесник Е.В.** Кристаллографическая текстура железа, электроосажденного из хлоридного электролита / **Е.В. Колесник**, Т.К. Епанешников // Тези доповідей V Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (20-22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2011. – С. 388.
42. **Колесник Е.В.** Изменение совершенства кристаллографической текстуры по толщине электроосажденных железных покрытий / **Е.В. Колесник** // Тези II Всеукр. конф. молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (16-18 листопада 2011 р.). – Київ: Ін-т металофізики ім. Г.В. Курдюмова. – 2011. – С. 74.

43. **Колесник Е.В.** Рентгенографическое определение макронапряжений в электроосажденном железе / **Е.В. Колесник**, А.В. Шпатакова // Тези доповідей V Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (20-22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”. – 2011. – С. 389.
44. **Колесник Е.В.** Усовершенствование технологии электрохимического железнения стальных изделий путем введения в электролит ионов металлов / **Е.В. Колесник** // Материалы Всеукр. научн. конф. с международн. участием “Инженерные средства и методы оптимизации химических производств” (17-19 мая 2011 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”. – 2011. – С. 34-35.
45. Сокол К.Н. Скорость растворения стальной жести марки 08кп в серной кислоте К.Н. Сокол, **Е.В. Колесник** // Тези доповідей IV Міжнародної наук.-техн. конф. студ., асп. та молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (22-24 квітня 2009 р.). – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”. – 2009. – С. 291.

### АНОТАЦІЯ

**Колесник Є.В. Закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 2016.

Дисертація спрямована на встановлення закономірностей впливу легуючих елементів (цинку, хрому, нікелю, марганцю, олова, міді) на структуру, фазовий склад та кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза і виявлення їх взаємозв'язку з властивостями сплавів.

Зокрема, з'ясовано причини спільного характеру залежностей показників механічних та магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Ni та Fe-Cr від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті. Виявлено сферолітну структуру в електрокристалізованих нікельвмісних сплавах на основі заліза та показані її відмінні риси. Визначено вплив сумісного легування електрокристалізованого заліза хромом та нікелем на структуру і властивості покриттів. Установлено причини формування специфічної морфології поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn з аномально високою шорсткістю і вперше виявлено фазу Fe<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> в їх складі.

Запропоновано застосування сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів і застосування сплавів Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю як підшару перед нанесенням полімерних покриттів для підвищення міцності адгезійного з'єднання з металевими виробами.

Ключові слова: електрокристалізовані сплави, залізо, покриття, легуючі елементи, структура, фазовий склад, кристалографічна текстура, морфологія поверхні, властивості, мікротвердість.

## АННОТАЦИЯ

**Колесник Е.В. Закономерности влияния легирующих элементов на структурообразование электрокристаллизованных сплавов на основе железа. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев, 2016.

Диссертация направлена на установление закономерностей влияния легирующих элементов (цинка, хрома, никеля, марганца, олова, меди) на структуру, фазовый состав и кристаллографическую текстуру электрокристаллизованных сплавов на основе железа и выявление их взаимосвязи со свойствами сплавов.

Предложены и разработаны метод автоматизированного определения размера кристаллов в электрокристаллизованных материалах по электронно-микроскопическим изображением морфологии их поверхности и метод определения уровня остаточных макронапряжений в покрытиях с использованием модельного образца.

На начальном этапе выполнено комплексное исследование влияния толщины покрытий, плотности тока, температуры электролита на морфологию поверхности, кристаллографическую текстуру и свойства электрокристаллизованного железа.

Показано влияние концентрации легирующих элементов в сульфатном электролите на фазовый и элементный состав, морфологию поверхности, кристаллографическую текстуру и микротвердость покрытий сплавами Fe-Cr и Fe-Ni, характерными особенностями которых является формирование аксиальной текстуры  $\langle 211 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  соответственно. Впервые обнаружен общий характер зависимостей показателей механических и магнитных свойств сплавов Fe-Cr и Fe-Ni от концентрации легирующих элементов в сульфатном электролите, которые носят нелинейный характер и обусловлены изменением уровня остаточных макронапряжений в покрытиях. На основе полученных результатов определена оптимальная концентрация ионов легирующих элементов в сульфатных электролитах для получения электрокристаллизованных сплавов Fe-Cr и Fe-Ni, что позволило повысить их микротвердость на 22-25%.

Показано влияние совместного легирования электрокристаллизованного железа хромом и никелем на фазовый и элементный состав, морфологию поверхности, кристаллографическую текстуру и микротвердость покрытий. По результатам исследований предложен оптимальный состав электролита для осаждения экономнолегированного сплава Fe-Cr-Ni с максимальной микротвердостью. Показано влияние плотности тока и температуры электролита на структурообразование сплава Fe-Cr-Ni. Проведены сравнительные измерения микротвердости, скорости износа, коэффициента коррозии, остаточных макронапряжений, шероховатости поверхности, а также расчетное определение предела текучести и вязкости разрушения электрокристаллизованного железа и сплава Fe-Cr-Ni, по результатам которых предложено практическое применение данного сплава в качестве покрытия для восстановления размеров и поверхностного упрочнения стальных изделий.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности электрокристаллизованных сплавов Fe-Ni и Fe-Cr-Ni показали наличие сферолитной структуры и выявили ее отличительные особенности. Совместными исследованиями кристаллографической текстуры и морфологии поверхности установлено, что формирование сферолитов в структуре электрокристаллизованных сплавов Fe-Ni и Fe-Cr-Ni с объемно-центрированной кубической решеткой сопровождается образованием аксиальной текстуры  $\langle 111 \rangle$ .

Методами рентгеновского анализа установлено, что наличие малых концентраций меди в сульфатном электролите железнения препятствует формированию характерной для электрокристаллизованного железа аксиальной текстуры  $\langle 211 \rangle$ , что также сопровождается изменением формы и размеров кристаллов.

Методом рентгеновского фазового анализа с прецизионным определением периода кристаллической решетки твердого раствора и последующим вычислением его концентрации с учетом величины упругой деформации решетки железа, обусловленной наличием растворенных атомов цинка, впервые экспериментально обнаружено образование фазы  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  с объемно-центрированной кубической решеткой при совместном электроосаждении железа и цинка из сульфатного электролита. Впервые установлено, что причиной формирования специфической морфологии поверхности покрытий Fe-Zn с аномально высокой шероховатостью является именно образование фазы  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ . Предложено практическое применение сплавов Fe-Zn с повышенной нерегулярной шероховатостью в качестве подслоя перед нанесением полимерных покрытий для повышения прочности адгезионного соединения с металлическими изделиями.

Ключевые слова: электрокристаллизованные сплавы, железо, покрытия, легирующие элементы, структура, фазовый состав, кристаллографическая текстура, морфология поверхности, свойства, микротвердость.

## SUMMARY

**Kolesnyk Ie.V. Regularities of influence of alloying elements on structure formation of electrocrystallized iron-based alloys. – Manuscript.**

Thesis for a doctor's degree by speciality 05.02.01 – materials science. – I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

The dissertation aims to elucidate the regularities of influence of alloying elements (zinc, chromium, nickel, manganese, tin, copper) on structure, phase composition and crystallographic texture of electrocrystallized iron-based alloys and to identify their interdependencies with properties of the alloys.

In particular, the reasons for the common nature of the dependencies of mechanical and magnetic properties of electrocrystallized Fe-Ni and Fe-Cr alloys on concentration of the alloying elements in the sulfate electrolyte were determined. The spherulite structure was found in electrocrystallized iron-based alloys containing nickel and their distinctive features were shown. The influence of joint alloying of electrocrystallized iron by chromium and nickel on structure and properties of the coatings was determined. The

causes of formation of the specific surface morphology of electrocrystallized Fe-Zn alloys with abnormally high roughness were established and for the first time the Fe<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub> phase was discovered in their composition.

Both application of the Fe-Cr-Ni alloy with high microhardness and wear resistance as a coating for size restoration and surface hardening of steel machine-parts and application of the Fe-Zn alloys with high irregular roughness as a sublayer before applying polymer coatings for improvement of the strength of adhesion joint with metal items were suggested.

Key words: electrocrystallized alloys, iron, coatings, alloying elements, structure, phase composition, crystallographic texture, surface morphology, properties, microhardness.