

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



**КОЛЕСНИК ЄВГЕН ВАЛЕРІЙОВИЧ**

**УДК 669.15-192.017:621.357.7**

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ІНЖЕНЕРІЇ ПОВЕРХНІ  
ПРИ ФОРМУВАННІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ  
НА ОСНОВІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА РІЗНИХ КОМПОНЕНТНИХ ГРУП**

**Спеціальність 05.02.01 “Матеріалознавство”**

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

**Київ – 2018**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України та Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” МОН 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,  
старший науковий співробітник  
**ВЕРХОВЛЮК Анатолій Михайлович**,  
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів  
НАН України, заступник директора з наукової  
роботи;

доктор технічних наук, професор  
**СМИРНОВ Ігор Володимирович**,  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря  
Сікорського" МОН України, завідувач кафедри  
інженерії поверхні;

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

Захист відбудеться “16” квітня 2018 р. о 14<sup>00</sup> 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 “13” березня 2018 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 порівняно дешевих електрокристалізованих залізних покриттів з використанням екологічно безпечних електролітів залізнення забезпечує не тільки відновлення розмірів, але й поверхневе зміцнення деталей, які покриваються, що є особливо актуальним для низько- та середньовуглецевих сталей з відносно невисокою твердістю.

Для підвищення експлуатаційних характеристик електрокристалізованого заліза здійснюється його легування різними елементами (хромом, нікелем, марганцем та іншими) з утворенням сплавів на його основі. Окремо слід відзначити сплави системи Fe-Zn, які широко застосовують в якості корозійностійких покриттів 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, зокрема щодо впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення. 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 особливий науковий інтерес викликають дослідження, присвячені впливу різних схем легування на морфологію та кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів, особливості їх макро- та мікроструктури, а також ролі легуючих елементів в підвищенні фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів.

Вищенаведене обумовлює актуальність науково-технічної проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза шляхом встановлення закономірностей впливу легуючих елементів, зокрема хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова та міді на особливості структуроутворення, морфологію, фазовий склад, кристалографічну текстуру і основні властивості одержаних покриттів.

**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 морфології, фазового

складу та кристалографічної текстури 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 морфології, фазового та елементного складу, 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 структурних складових 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 морфологію, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні фізико-механічні та функціональні властивості електрокристалізованих сплавів на основі заліза;
- виявити взаємозв'язок між структурними параметрами 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;
- сформулювати науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп і 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 формування морфології, фазового складу, кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза, легуваних цинком, хромом, нікелем, марганцем, оловом, міддю.

**Предмет дослідження.** Вплив легуючих елементів на формування морфології, фазового складу та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза і взаємозв'язок морфології, 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), просвічувальна електронна мікроскопія (мікроскоп JEM-100CX), 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 елемента. При обробці електронно-мікроскопічних зображень морфології покриттів використано запропонований та розроблений автором метод автоматизованого визначення розміру структурних складових 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 макронапружень в покриттях з використанням модельного зразка за допомогою нового методу, запропонованого здобувачем і захищеного патентом України.

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

1. Розроблено науково-технологічні засади підвищення комплексу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів шляхом формування заданої морфології, структури, фазового складу та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза (зокрема Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn).

2. Вперше встановлено однотипність характеру залежностей показників мікротвердості та магнітного опору електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті, які мають суттєво немонотонний та нелінійний характер (з максимумом близько 20 г/л), що обумовлено переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується також високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

3. Показано суттєву відмінність впливу хрому та нікелю на кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза, яка проявляється в тому, що тоді як введення хрому в електроліт практично не змінює текстуру електрокристалізованого заліза, то присутність нікелю в складі покриття призводить 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. Встановлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елемента в шарі покриття від його концентрації в електроліті для електрокристалізованих сплавів систем Fe-Cr та Fe-Ni. Показано, що для залізо-нікелевих покриттів така залежність носить експоненційний характер, тоді як в разі використання хрому в якості легуючого елемента аналогічна залежність 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.

5. Встановлено, що використання нікелю в складі сульфатного електроліту залізнення та збільшення його концентрації в електроліті приводить до 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.

6. Експериментально встановлено факт одночасного існування в покриттях, отриманих при спільному електроосадженні заліза та цинку з сульфатного електроліту, двох фаз із суттєво різною концентрацією цинку – інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та твердого розчину  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , причому наявність фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  в електрокристалізованих покриттях системи Fe-Zn встановлена вперше.

7. Вперше показано, що саме наявність фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  з об'ємноцентрованою кубічною решіткою є причиною формування специфічної морфології електрокристалізованих сплавів системи 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.

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

**Практичне значення одержаних результатів** базується на результатах дослідно-промислової апробації та промислового впровадження розроблених в роботі електрокристалізованих сплавів Fe-Zn та Fe-Cr-Ni, що забезпечуються запропонованими за результатами роботи механізмами спрямованого керування процесами формування основних структурних параметрів та експлуатаційних властивостей покриттів шляхом вибору оптимальної концентрації легуючих елементів в електролітах та технологічних режимів електроосадження сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ni для конкретних умов їх експлуатації. 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 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 (з підшаром), при цьому досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття при відшаруванні.

3. На основі результатів випробувань механічних властивостей та дослідження морфології, кристалографічної текстури 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 структурних складових в електрокристалізованих матеріалах обробкою електронно-мікроскопічних зображень їх морфології знайшов практичне застосування для вимірювання середнього розміру структурних складових в покриттях електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі (Fe-Zn, Fe-Cr, Fe-Mn).

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 Дніпровського державного технічного університету (акт про впровадження у навчальний процес від 28 березня 2017 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 структурних складових в електрокристалізованих матеріалах та методу визначення залишкових макронапружень в електрокристалізованих матеріалах із застосуванням модельного зразка; самостійному здійсненні переважної більшості експериментальних структурних досліджень, вимірювань і розрахунків властивостей електрокристалізованих покриттів; обробці експериментальних результатів; формулюванні висновків та рекомендацій за результатами досліджень.

Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно. Роботи [4-6, 10, 13, 16, 20, 25, 26, 28, 30-32, 34, 36-38, 40, 42, 44, 46] підготовлені та

опубліковані здобувачем самостійно, без співавторів. Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві, полягає в наступному: [1-3, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 17, 19, 21-23, 27, 29, 33, 39, 41, 43] – формулювання теми, мети та задач дослідження, аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, формулювання висновків та рекомендацій; [9] – 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; [35] – постановка мети та задач дослідження, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків; [45] – ідея методу визначення залишкових напружень, постановка мети та задач дослідження, експериментальна реалізація методу, оформлення патентної заявки. Результати спільних робіт [9, 18, 35] використані також у дисертації співавтора А.В. Клименка “Технологія отримання покриттів на основі фенілону для виробів триботехнічного призначення” за спеціальністю 05.17.06 – Технологія полімерних та композиційних матеріалів (Дніпропетровськ, 2014).

**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.М. 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.М. 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.); “Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка” (Мінськ, Білорусь, Інститут порошкової металургії, 2016 р.); “Machines. Technologies. Materials” (Varna, Bulgaria, Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering, 2016); “Матеріали і покриття в екстремальних умовах: теоретичні і експериментальні основи технологій виготовлення” (Луцьк – о. Світязь, Луцький національний технічний університет, 2017 р.).



Робота доповідалась, обговорювалась, була схвалена і рекомендована до захисту на засіданнях наукових семінарів: Інституту хімічних технологій та аналітики Віденського технологічного університету (Відень, Австрія, 2015 р.) (лист від 14 лютого 2015 р.), кафедри технології металів та матеріалознавства Національного автомобільно-дорожнього університету (Харків, 2015 р.) (витяг з протоколу від 4 грудня 2015 р.), кафедри інженерії поверхні Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського” (Київ, 2017 р.) (витяг з протоколу від 29 червня 2017 р.). Додатково дисертація пройшла експертизу на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського” (Київ, 2017 р.) (висновок від 12 липня 2017 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 46 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 2 статті – в інших закордонних виданнях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Обсяг основного тексту – 12,4 авторських аркушів. Робота містить 196 рисунків та 17 таблиць. Список використаних джерел – 308 найменувань.

## 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 Ю.Н. Петрова, Г.В. Гурьянова, Ш.З. Закірова, М. Ізакі, Х. Матсущими, Т. Борцою, Д. Кройтору 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 двохкомпонентних 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. 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 Epiquant.

Морфологію 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 структурних складових в електрокристалізованих матеріалах (рис. 1), який містить наступні послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень:

- підвищення контрастності границь за допомогою полосно-пропускного фільтру, заснованого на швидкому перетворенні Фур'є, з експериментальним вибором рівнів частот, що відсікаються;
- розділення суміжних структурних складових з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму;
- перетворення зображення в плоску сітку границь за допомогою розбиття Вороного;
- подальше вимірювання і статистичну обробку розмірів структурних складових традиційними методами.

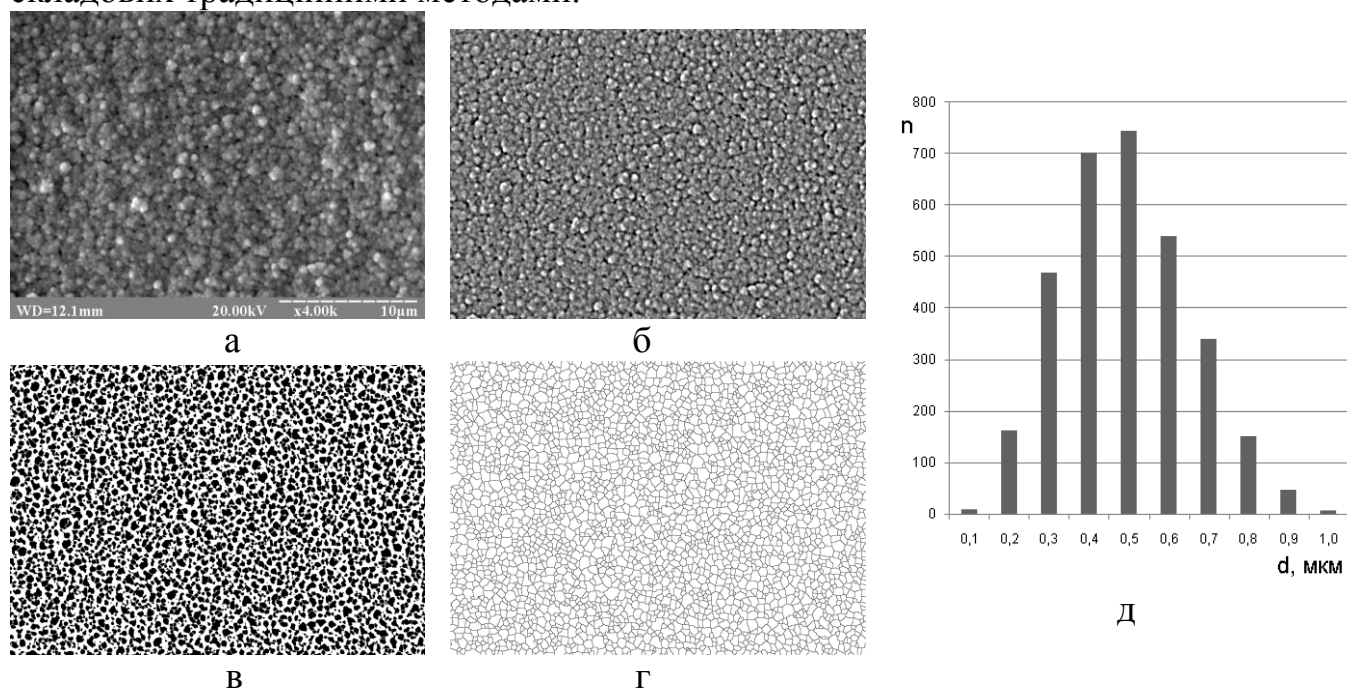


Рис. 1 Результати послідовної обробки електронно-мікроскопічних зображень поверхні електрокристалізованих покриттів сплавом Fe-Zn (90% Zn, 5 мкм): а – вихідне зображення (x4000); б – полосно-пропускний фільтр; в – бінаризація і Watershed-алгоритм; г – розбиття Вороного; д – статистичний розподіл розмірів

Мікроструктуру покриттів у поперечному перетині досліджували на мікроскопі РЕМ-106И після приготування стандартних мікрошліфів, травлених у розчині азотної кислоти в етиловому спирті. Мікроструктуру покриттів у поздовжньому перетині досліджували методами просвічувальної електронної мікроскопії на мікроскопі JEM-100CX (прискорююча напруга 100 кВ), одержуючи зображення структури у світлому та темному полі, а також результат мікродифракції. Зразки покриттів готували методом електрохімічного полірування.

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.

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 сталевієї підкладки 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 чотирьохгранної 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 отримання радіальних тріщин окремо здійснювали індентування поверхні покриттів на твердомірі Віккерса ИТ 5010 із значно вищим навантаженням на індентор, ніж при вимірюваннях мікротвердості (49 Н).

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 [45]), 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  $20^\circ\text{C}$  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 морфології, складу, кристалографічної текстури 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.

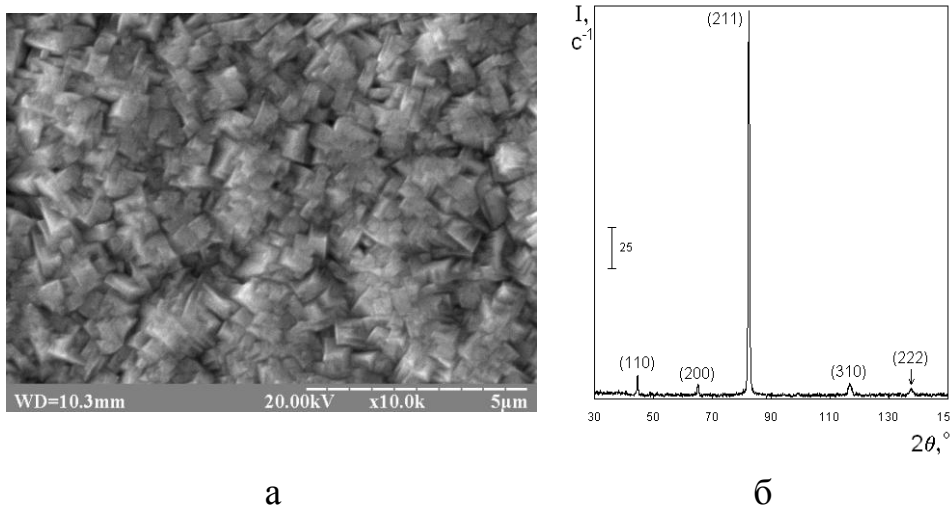


Рис. 2 Морфологія,  $\times 10000$  (а) та дифрактограма,  $\text{Cu-K}\alpha$  (б) електрокристалізованого заліза без легування, товщина 50 мкм

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 сталеві 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.

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 А/дм<sup>2</sup> при електроосадженні заліза приводить до зміни форми і розмірів структурних складових і збільшує їх розмірну неоднорідність. Так, для осадів завтовшки 15 мкм, одержаних при мінімальній щільності струму характерні досить рівновісні, компактно розташовані кристали з нечіткою огранюванням розмірами від 0,3 до 1,5 мкм, які утворюють порівняно однорідний рельєф поверхні. Зі збільшенням щільності струму до 10 А/дм<sup>2</sup> 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 А/дм<sup>2</sup> 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 А/дм<sup>2</sup>, 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 А/дм<sup>2</sup> 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  $\alpha$ -Fe.

Слід зазначити, що макроструктура електрокристалізованого заліза характеризується досить рівномірною матовою поверхнею зразків, одержаних при щільності струму 5 А/дм<sup>2</sup>, більш якісною і однорідною поверхнею – при 10 А/дм<sup>2</sup> 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 А/дм<sup>2</sup> 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.

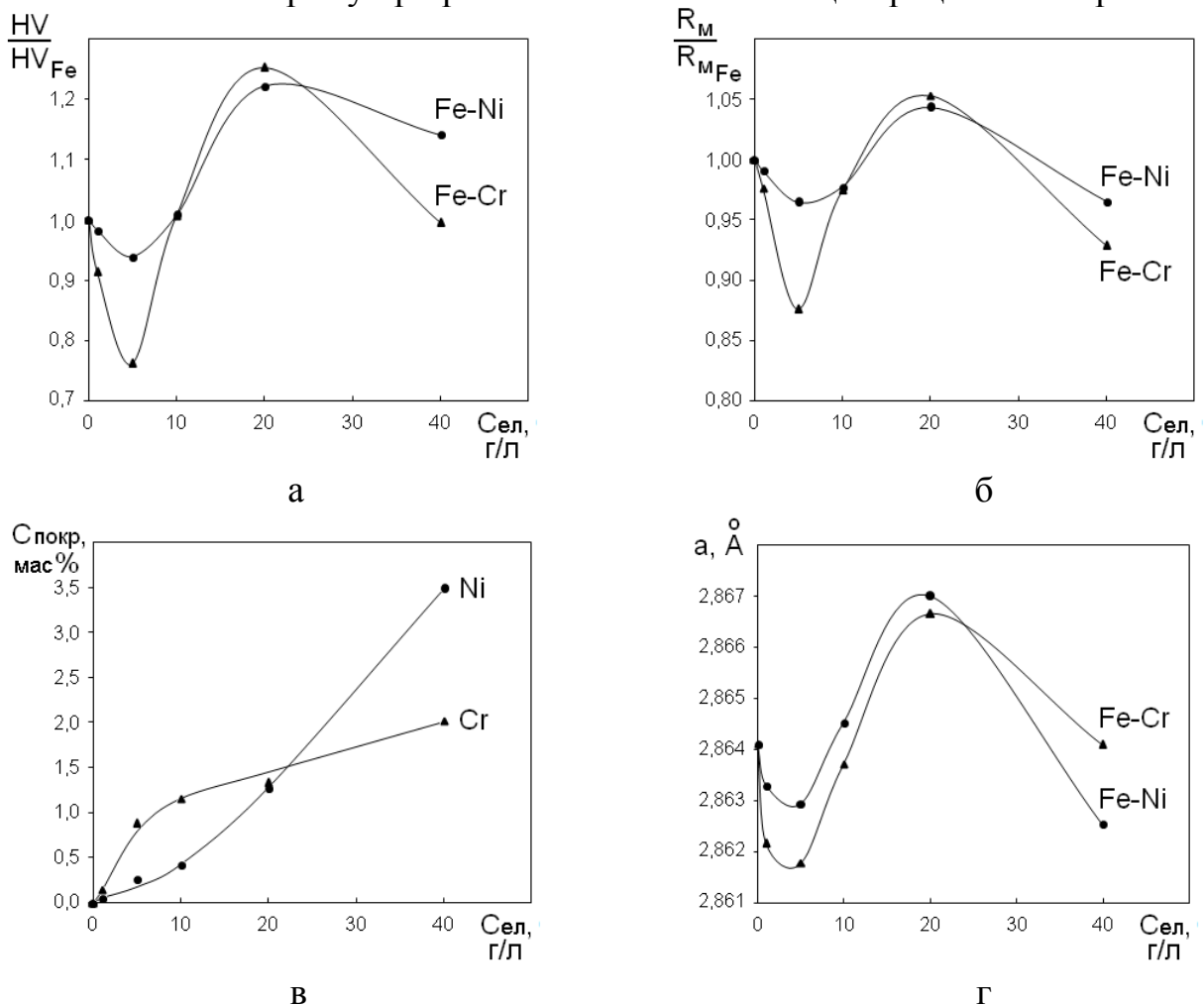


Рис. 3 Вплив концентрації легуючого елемента в електроліті на параметри сплавів Fe-Cr та Fe-Ni: а – мікротвердість HV 0,05; б – магнітний опір; в – вміст легуючого елемента; г – період кристалічної решітки

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.

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.

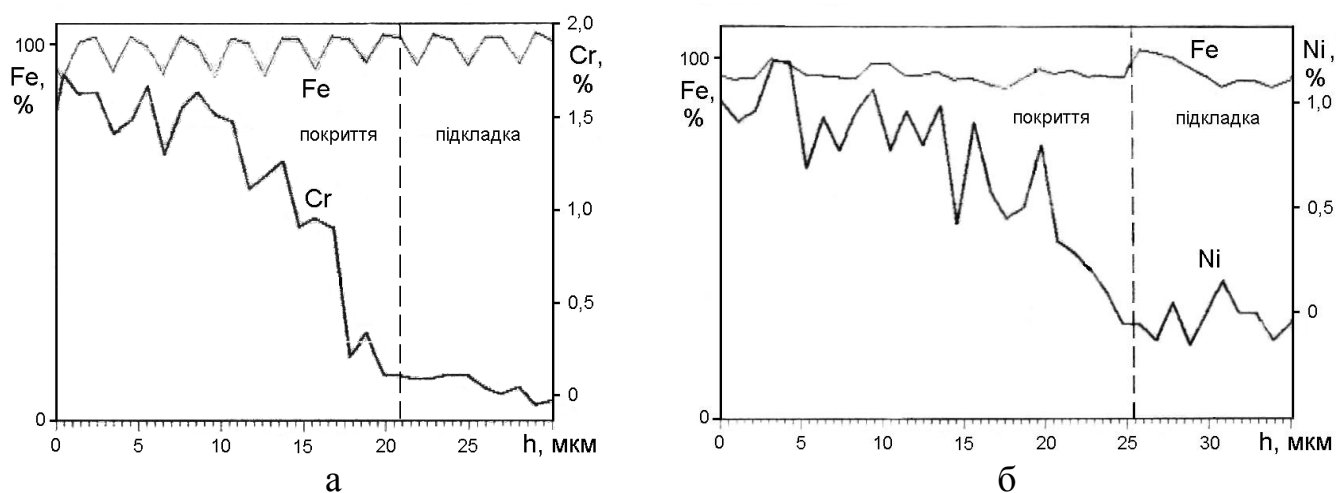


Рис. 4 Розподіл елементів у поперечному перетині покриттів Fe-Cr (а) та Fe-Ni (б)

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 формуванням 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).

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  |

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.

Для пошуку можливих причин виявленої нелінійної зміни мікротвердості електрокристалізованих сплавів від концентрації легуючих елементів в був перевірений можливий вплив водню, який утворюється на катоді при електроосадженні заліза та його сплавів в результаті побічної електрохімічної реакції і, як відомо з досвіду попередніх дослідників, може суттєво впливати на формування структури електрокристалізованих покриттів. Для оцінки інтенсивності виділення водню в процесі електролізу був розрахований вихід водню за струмом для процесів одержання досліджених електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni. Проте кореляція між виходом водню за струмом та мікротвердістю є слабкою, але характер нелінійної залежності мікротвердості електрокристалізованих покриттів від виходу водню за струмом є подібним до розглянутої вище залежності (рис. 3, а), що вказує на наявність певного впливу водню на властивості покриттів. Очевидно, виділення водню впливає на мікротвердість через зміну певних структурних параметрів, установлення яких становить науковий інтерес. Для з'ясування цього питання і пошуку можливих механізмів такого впливу були проведені додаткові дослідження.

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

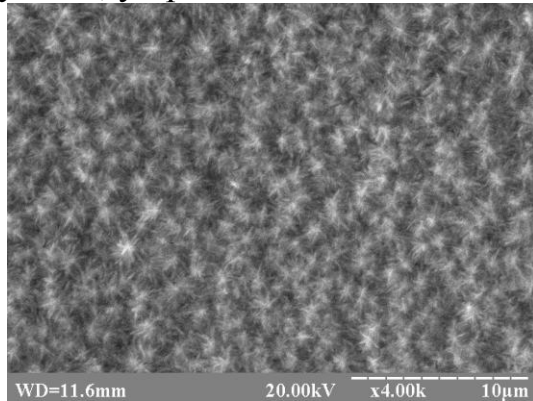
розраховували за методикою, описаною вище. Отримані залежності коригованого значення періоду решітки від концентрації легуючих елементів (рис. 3, г) показали їх добру відповідність аналогічним залежностям зміни мікротвердості (рис. 3, а) і магнітного опору (рис. 3, б), що вказує на вірогідність висловленої 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 і відповідну зміну періоду кристалічної решітки, які певною мірою зумовлені виділенням водню при електроосажденні покриттів.

Аналіз результатів електронно-мікроскопічних та рентгеноструктурних досліджень показав, що нелінійні зміни макронапружень та періоду кристалічної решітки пов'язані і з особливостями формування морфології та кристалографічної текстури покриттів. 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 різнорідні 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. Формування таких дисперсних структур в електрокристалізованих сплавах Fe-Cr та Fe-Ni, пов'язане з інтенсивним зниженням макронапружень у покриттях, що формуються, яке відбувається при введенні в електроліт легуючих елементів саме у концентрації 5 г/л.

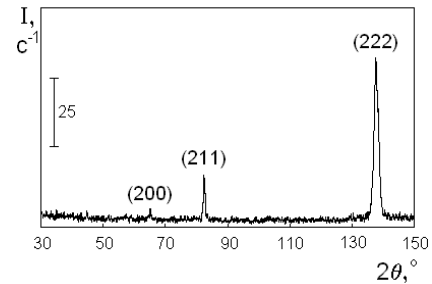
Подальше збільшення концентрації легуючих в електроліті до 20 г/л приводить до поступового росту рівня макронапружень, що пов'язане з укрупненням структурних складових покриттів. Так, у сплавах Fe-Ni дрібнодисперсні кристали формують агрегати радіально-променевої будови – сфероліти, які є однією з можливих 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 електроосадування металом.

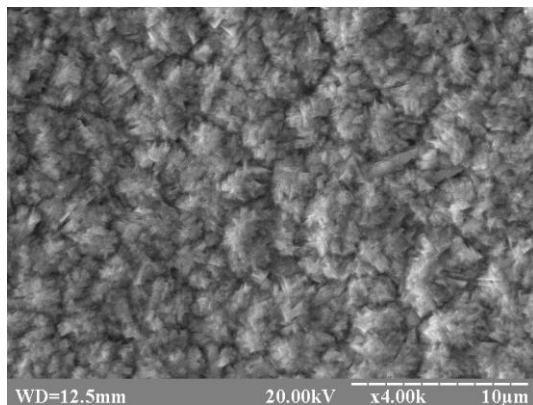


а

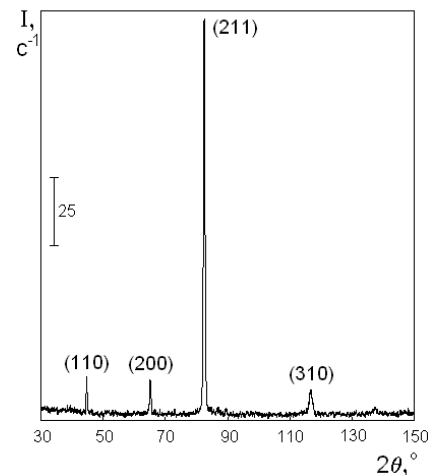


б

Рис. 5 Морфологія,  $\times 4000$  (а) та дифрактограма,  $\text{Cu-K}\alpha$  (б) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л



а



б

Рис. 6 Морфологія,  $\times 4000$  (а) та дифрактограма,  $\text{Cu-K}\alpha$  (б) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л

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.

У четвертому розділі наведені результати дослідження морфології, кристалографічної текстури 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<br>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  $\langle 111 \rangle$ .

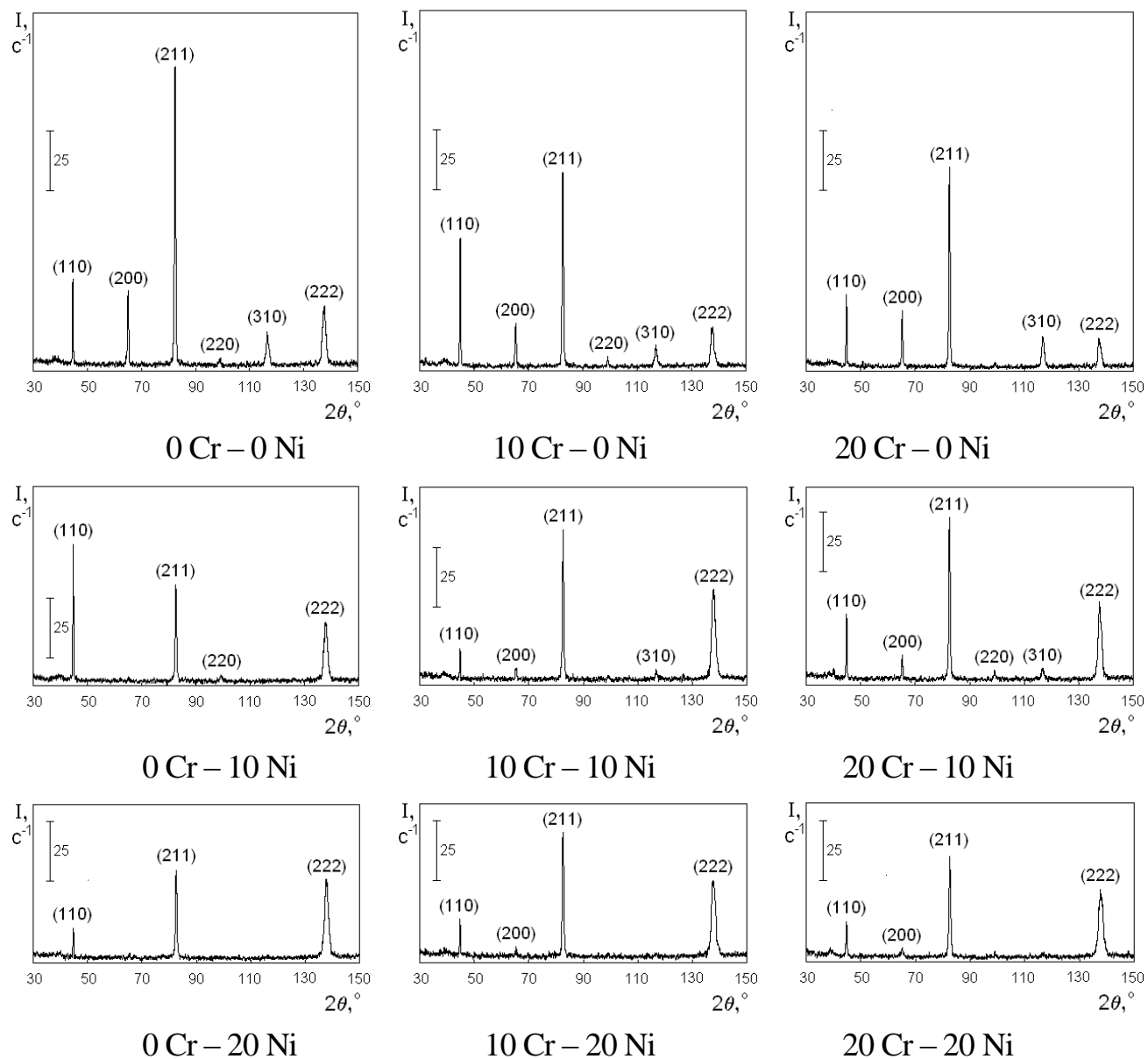


Рис. 7 Дифрактограми ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому та нікелю, г/л

Легуючі елементи також викликають помітні зміни у морфології електрокристалізованих сплавів, впливаючи на форму та розмір структурних складових, а також на рельєф поверхні досліджених покриттів (рис. 8). Але якщо введення нікелю в електроліт різко змінює тип структури покриттів з дрібнокристалічної на 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.

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.

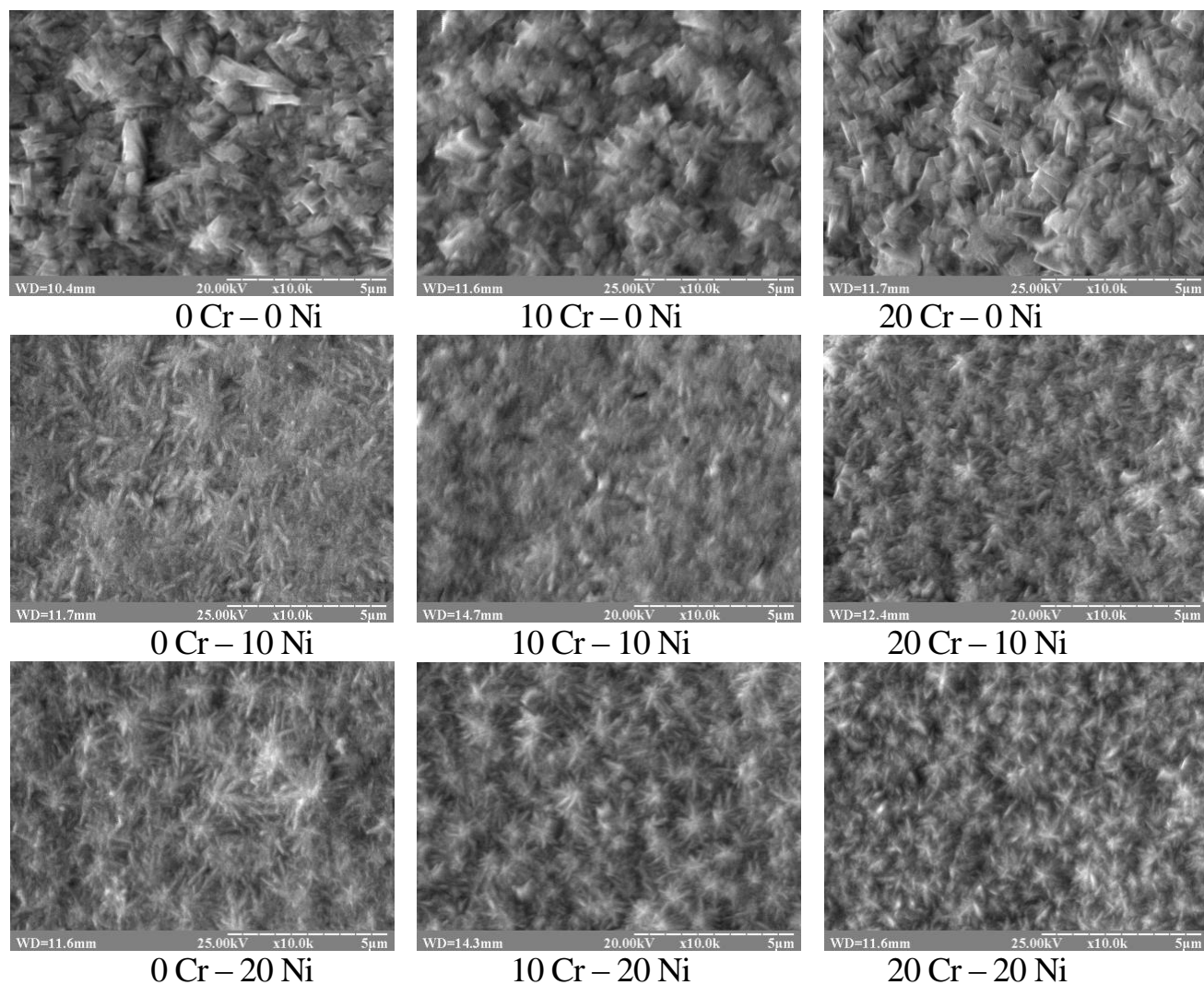


Рис. 8 Морфологія (x10000) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електродитів з різною концентрацією хрому та нікелю, г/л

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.

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

| Концентрація Ni<br>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.

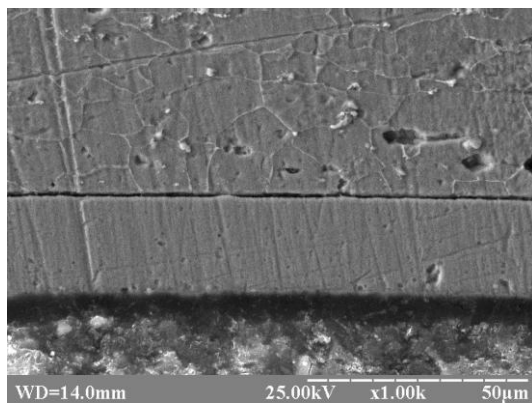
Подальші вимірювання мікротвердості покриттів сплавами Fe-Cr-Ni, одержаних з електролітів з близькими до цих значень концентраціями легуючих, які коригувались методом послідовного наближення, дозволили виявити локальний максимум із значенням мікротвердості 4,85 ГПа, який відповідає такій концентрації 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 (рис. 9). Так при товщині близько 10-12 мкм вміст хрому та нікелю в покриттях стабілізується, 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.

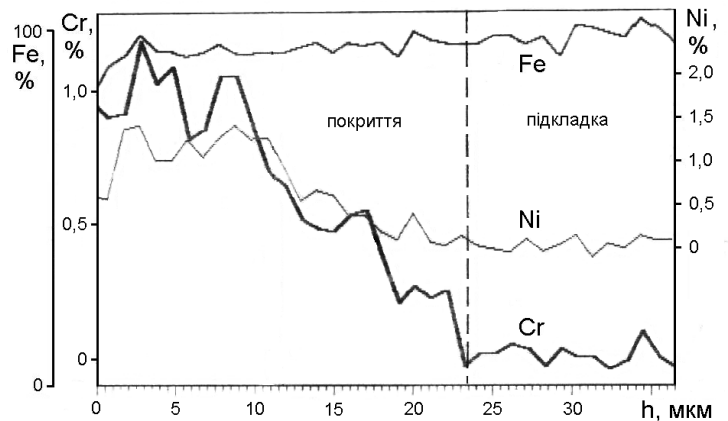
Для більш детального вивчення мікроструктури електрокристалізованих покриттів Fe-Cr-Ni була досліджена додаткова серія поперечних шліфів, які піддавались більш тривалому травленню, що дозволило добре спостерігати специфічну дрібнодисперсну структуру досліджених покриттів (рис. 10) і показати її суттєву відмінність від традиційної структури матеріалів, одержаних іншими



способами. Результат також підтверджується даними просвічувальної електронної мікроскопії у поздовжньому перетині покриттів (рис. 11).



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

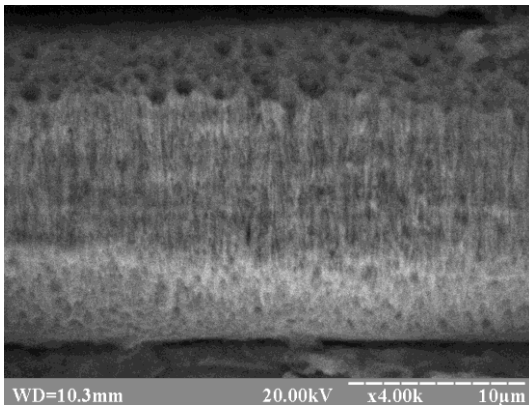


Рис. 10 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni, поперечний шліф, x4000

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 характеризується набагато більшими розмірами кристалів і більш грубим рельєфом поверхні, сферолітна структура не утворюється.

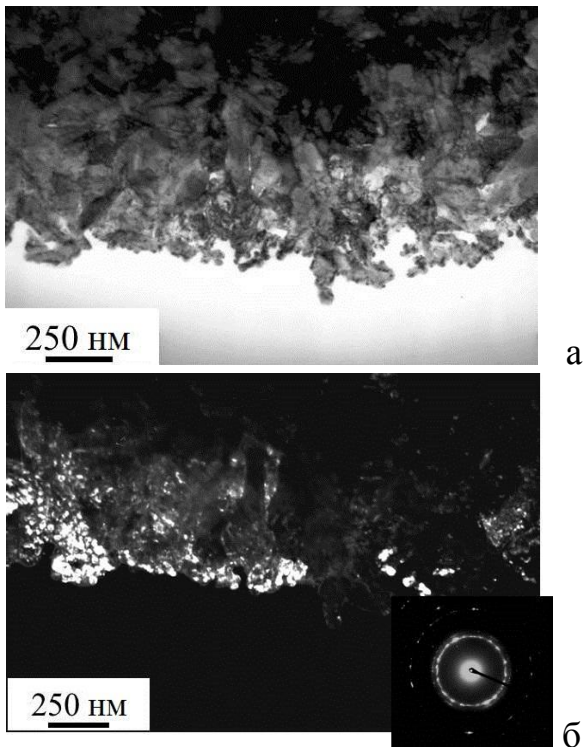


Рис. 11 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni, поздовжній перетин, просвічувальна електронна мікроскопія: а – режим світлого поля; б – режим темного поля та мікродифракція

Вплив температури електроліту на структуроутворення 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 структура 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).

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 сферолітної структури, що складається з більш дрібних кристалів, наявністю яскраво вираженої кристалографічної текстури  $\langle 111 \rangle$ , достатньо високим рівнем стискаючих залишкових макронапружень.

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<br>(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)<br>(для покриттів 15 мкм)   | 78,8                  | 24,5                  |
| Вихід за струмом, %   | 78                    | 62                    |
| Тип структури   | дрібнокристалічна     | сферолітна            |
| Кристалографічна текстура   | $\langle 211 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ |

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 сталеві підкладки, так і про задовільний рівень опору крихкому руйнуванню.

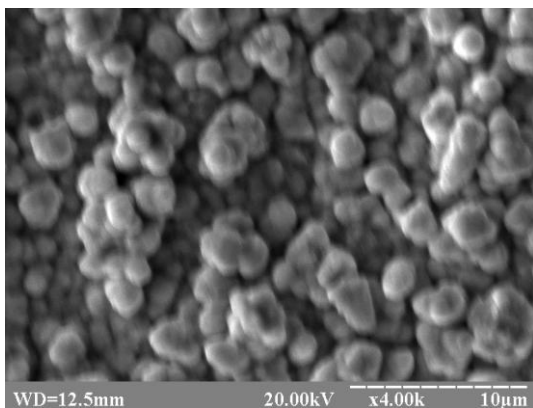
Таким чином, результати досліджень мікротвердості, зносостійкості, шорсткості поверхні, залишкових макронапружень, корозійних властивостей та інших параметрів показали цілком задовільний рівень властивостей запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni і доцільність його практичного використання як покриття для відновлення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

У п'ятому розділі наведені результати досліджень впливу марганцю, олова та міді на структуроутворення 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

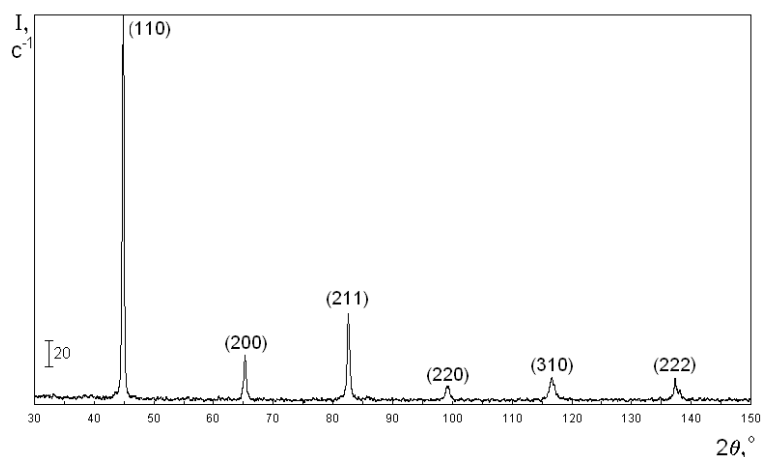
науковий інтерес для розширення уявлень щодо закономірностей структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза.

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. 12).



а



б

Рис. 12 Морфологія,  $\times 4000$  (а) і дифрактограма,  $\text{Cu-K}_\alpha$  (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  $\text{FeSn}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ . 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. Спільною рисою впливу олова та міді є утворення рівновісних кристалів у початковому шарі покриттів.

У шостому розділі наведені результати дослідження морфології, фазового складу та властивостей 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).

Таблиця 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. 13).

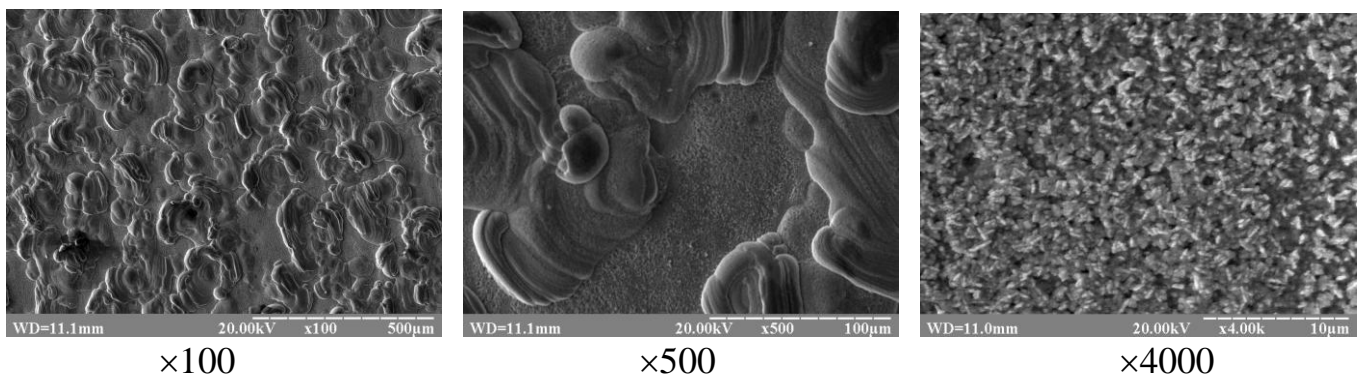


Рис. 13 Морфологія сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 5 г/л цинку

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. 13). 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 розташуванням кристалів у рельєфних утвореннях у порівнянні з матрицею.

Результати дослідження фазового складу електроосаджених сплавів Fe-Zn (рис. 14) показали, що при малих концентраціях цинку в електроліті (1 г/л) в покриттях утворюється лише твердий розчин цинку в  $\alpha$ -Fe –  $\alpha$ -фаза (рис. 14, 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, вже при концентрації цинку 5 г/л після ретельного аналізу одержаних дифрактограм (рис. 14, б) у складі електрокристалізованих покриттів 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.

Оскільки про виявлення подібної фази в електро-кристалізованих 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  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ .

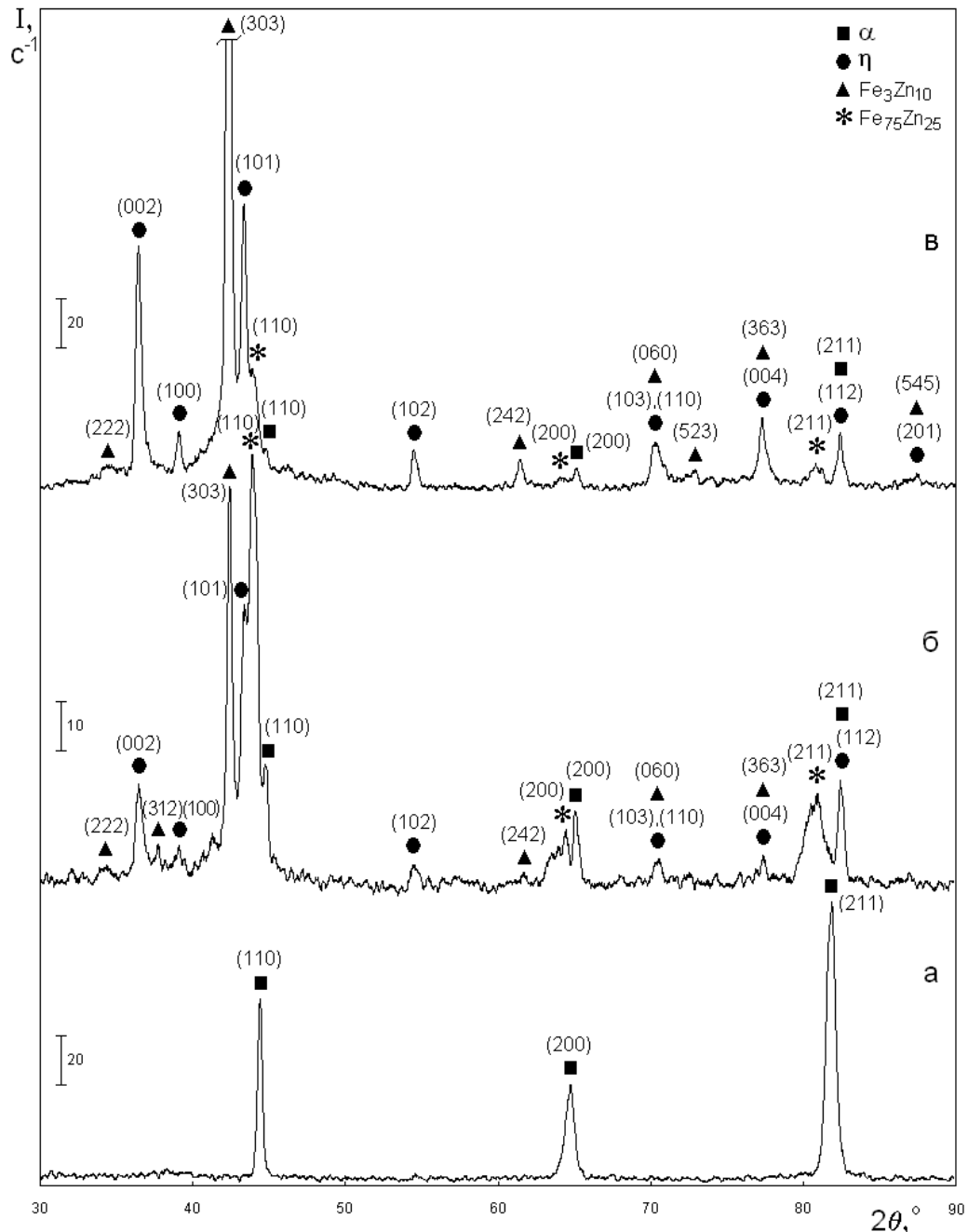


Рис. 14 Дифрактограми ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – 1 г/л; б – 5 г/л; в – 10 г/л

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. 14, 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. 15, де наведено фрагменти дифрактограм, представлених на рис. 14, в кутовому інтервалі  $40\text{-}46^\circ$ , куди потрапляють найбільш інтенсивні максимуми всіх виявлених фаз.

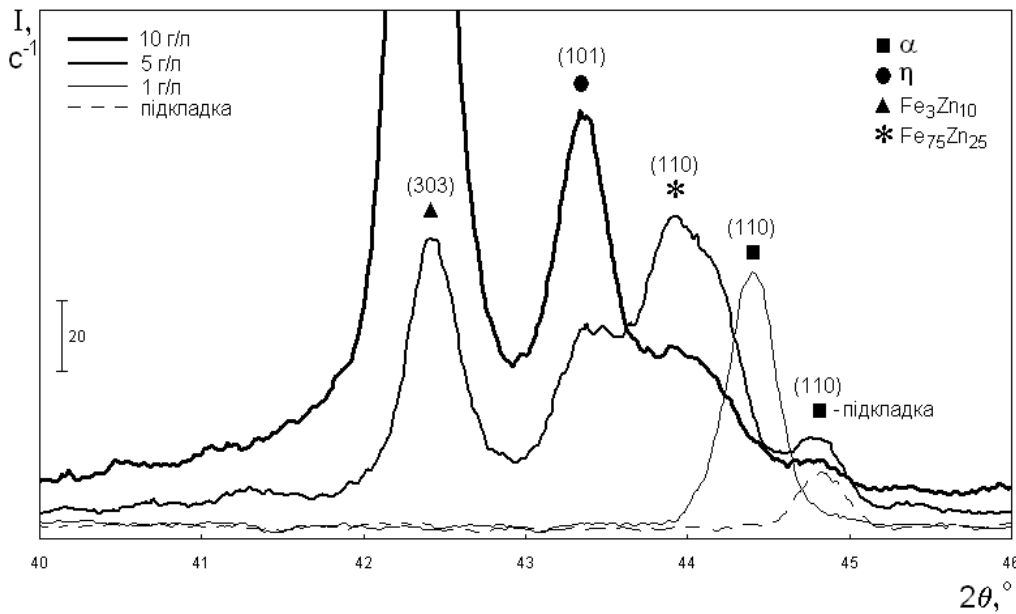


Рис. 15 Фрагменти дифрактограм ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку, що ілюструють зміну фазового складу покриттів

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  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , 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. 16 на фотографіях структури 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.

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  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  і  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  (масовий вміст заліза в яких становить 72,1% і 20,5% відповідно), причому частка фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ . 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).

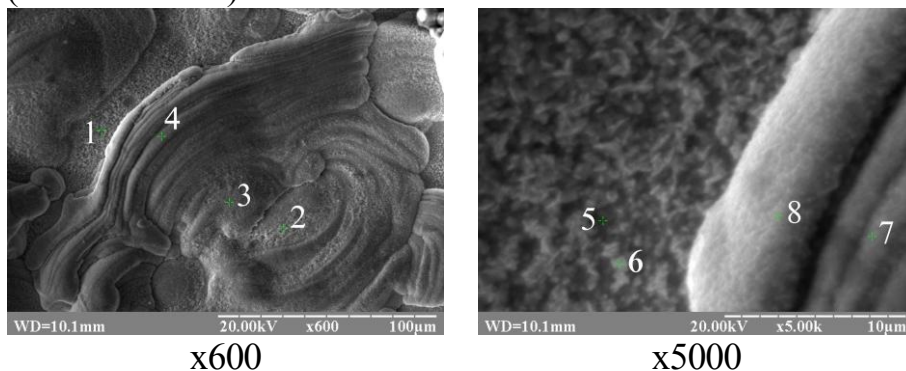


Рис. 16 Рентгено-спектральний мікроаналіз структурних складових сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту, що містить 5 г/л цинку (див. табл. 6)

Таблиця 6

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

| Номер положення зонду мікроаналізатора (рис. 15) | 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                       |

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 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 багатой 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 та границі текучості. 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.

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.

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 [46]), 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  $H_2SO_4$ ; 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. 17), 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. 17 Деталі вантажних автомобілів, відновлені шляхом нанесення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni: ведений (а) та проміжний (б) вали коробок передач

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. 18), 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.

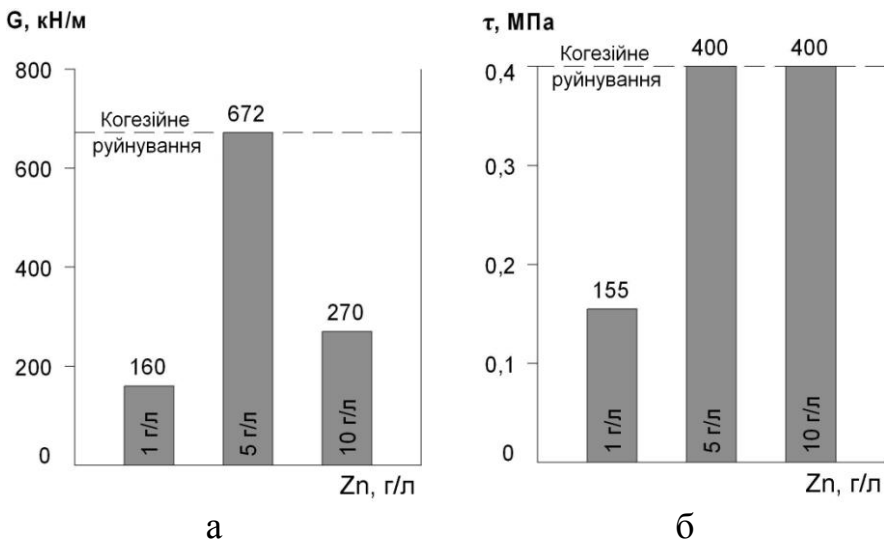


Рис. 18 Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні (а) та при зсуві (б) покриття полі-м-,п-фенілен-ізофталаміду на сталевій підкладці з підшаром сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку

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.

Таким чином, запропонований спосіб підготовки поверхні металовиробів шляхом попереднього нанесення підшару електрокристалізованого сплаву Fe-Zn з підвищеною шорсткістю і специфічною морфологією перед нанесенням покриттів підтвердив свою ефективність, зокрема, для підвищення адгезії полімерних покриттів до сталевих виробів, і був захищений патентом України [44].

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 покриттів на основі заліза шляхом встановлення закономірностей впливу легуючих елементів, зокрема хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова та міді на особливості структуроутворення, морфологію, фазовий склад, кристалографічну текстуру і основні властивості одержаних покриттів.

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 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, одержаних з обраного сульфатного, електроліту 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 однотипність характеру залежностей показників мікротвердості та магнітного опору електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті, які мають суттєво немонотонний та нелінійний характер (з максимумом близько 20 г/л), що обумовлено переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується також 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 сферолітної структури з аксіальною текстурою  $\langle 111 \rangle$ . При спільному легуванні електрокристалізованого сплаву хромом та нікелем відбувається формування сферолітної структури та кристалографічної текстури, притаманної саме нікельмісним сплавам, тобто аксіального орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$ , яке домінує над орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  у всіх досліджених зразках сплавів Fe-Cr-Ni.

5. Встановлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елемента 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 елемента 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-Ni показали доцільність практичного використання цього сплаву, що забезпечує, зокрема, підвищення мікротвердості на 47% у порівнянні із аналогічним залізним покриттям без легування та збільшення зносостійкості.

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 супроводжується утворенням крупних рівновісних кристалів.

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 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 (з підшаром). При цьому досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття, тобто вирішено задачу створення якісного адгезійного з'єднання полімеру з металом.

11. За сукупністю одержаних результатів сформовано науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп, які полягають у виборі ефективного легування покриттів з урахуванням установлених закономірностей впливу металевих легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів (зокрема, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn) і дозволяють спрямовано впливати на рівень їх основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

12. Розроблено та показано ефективність нового методу автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах, який включає послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних

зображень, а саме: підвищення контрастності границь за допомогою полосно-пропускнуго фільтру, заснованого на перетворенні Фур'є; розділення суміжних складових з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму; перетворення зображення в плоску сітку границь за допомогою розбиття Вороного і подальше вимірювання розмірів структурних складових та їх статистичну обробку.

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 Дніпровського державного технічного університету.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Колесник Є.В.** Особливості морфології електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп / **Є.В. Колесник**, Г.А. Баглюк // Наукові нотатки: міжвуз. зб. (“Технічні науки”). Вип. 58. – Луцьк: ЛНТУ, 2017. – С. 179-183.
2. **Kolesnyk Ie.V.** Regularities of influence of nickel and chromium on structure formation of electrodeposited iron / **Ie.V. Kolesnyk**, G.A. Bagliuk // *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. – 2016. – № 4. – P. 52-55.
3. **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.
4. **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. Проіндексовано у Scopus, <http://www.springer.com/journal/11987>
5. **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. Проіндексовано у Scopus, <http://mfint.imp.kiev.ua>
6. **Kolesnyk Ie.V.** Phase composition of electrodeposited Fe-Zn alloys / **Ie.V. Kolesnyk** // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 2. – С. 257-264. Проіндексовано у Scopus, <http://mfint.imp.kiev.ua>
7. **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.

8. **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.
9. 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. Проіндексовано у Scopus, <https://www.journals.elsevier.com/progress-in-organic-coatings>
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. – С. 121-125.
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. Проіндексовано у Scopus, <http://nv.nmu.org.ua>
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. Проіндексовано у Scopus, <http://mfint.imp.kiev.ua>
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.

#### Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

27. **Колесник Е.В.** Особенности морфологии и характер изменения элементного состава по толщине электроосажденных покрытий систем Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni / **Е.В. Колесник**, Г.А. Баглюк // Материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. “Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка” (25–27 мая 2016 г.). – Минск: Беларуская навука. – 2016. – С. 266-268. (форма участі – очна)
28. **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. (форма участі – заочна)
29. **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. (форма участі – очна)
30. **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. (форма участі – заочна)

31. **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. (матеріали конф. “Swiss Chemical Society Fall Meeting”, Lausanne, Switzerland, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 6 вересня 2013 р., форма участі – заочна)
32. **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. (форма участі – заочна)
33. **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. (форма участі – очна)
34. **Колесник Е.В.** Преимущественные ориентировки кристаллов в легированном электроосажденном железе / **Е.В. Колесник** // Матеріали Всеукр. конф. з міжнародн. участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (15-17 травня 2013 р.). – Київ: Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка. – 2013. – С. 40. (форма участі – заочна)
35. 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. (форма участі – очна)
36. **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. (форма участі – заочна)
37. **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. (форма участі – очна)
38. **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. (форма участі – заочна)
39. **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. (форма участі – очна)
40. **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. (форма участі – очна)
41. **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. форма участі – очна)
42. **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. (форма участі – очна)
43. 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. (форма участі – очна)

**Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

44. Пат. України на корисну модель 80586 U, МПК (2013.01) B05D3/14; H23N7/00; H23N7/34; 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.
45. Пат. України на корисну модель 80584 U, 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.
46. Пат. України на корисну модель 77252 U, 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.

## АНОТАЦІЯ

**Колесник Є.В. Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Дисертація спрямована на встановлення закономірностей впливу легуючих елементів (хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова, міді) на морфологію, фазовий склад та кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза, виявлення їх взаємозв'язку з властивостями сплавів і поліпшення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих сплавів на основі заліза за рахунок ефективного легування з використанням установлених закономірностей впливу легуючих елементів. Зокрема, розроблено науково-технологічні засади підвищення комплексу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів шляхом формування заданої морфології, структури, фазового складу та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза (Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn). Практичне значення одержаних результатів базується на результатах дослідно-промислової апробації та промислового впровадження розроблених сплавів Fe-Zn та Fe-Cr-Ni. Зокрема, запропоновано практичне застосування сплаву системи Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів і сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю та специфічною морфологією в якості підшару перед нанесенням полімерних або інших видів покриттів для підвищення міцності їх адгезійного з'єднання з металевими виробами.

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

## АННОТАЦИЯ

**Колесник Е.В. Научно-технологические основы инженерии поверхности при формировании электрокристаллизованных покрытий на основе сплавов железа различных компонентных групп. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (13 – Механическая инженерия). – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация направлена на установление закономерностей влияния легирующих элементов (хрома, никеля, марганца, цинка, олова, меди) на морфологию, фазовый состав и кристаллографическую текстуру электрокристаллизованных сплавов на основе железа, выявление их взаимосвязи со свойствами сплавов и повышение уровня основных физико-механических и

эксплуатационных свойств электрокристаллизованных сплавов на основе железа за счет эффективного легирования с использованием установленных закономерностей влияния легирующих элементов. В частности, разработаны научно-технологические основы повышения комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств покрытий путем формирования заданной морфологии, структуры, фазового состава и кристаллографической текстуры электрокристаллизованных сплавов на основе железа (Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn). Практическое значение полученных результатов базируется на результатах опытно-промышленной апробации и промышленного внедрения разработанных сплавов Fe-Zn и Fe-Cr-Ni. В частности, предложено практическое применение сплава системы Fe-Cr-Ni с повышенной микротвердостью и износостойкостью как покрытия для восстановления размеров и поверхностного упрочнения стальных изделий и применение сплавов системы Fe-Zn с повышенной нерегулярной шероховатостью и специфической морфологией в качестве подслоя перед нанесением полимерных или других видов покрытий для повышения прочности их адгезионного соединения с металлическими изделиями.

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

## ABSTRACT

**Kolesnyk Ie.V. Scientific and technological foundations of surface engineering at the formation of electrocrystallized coatings on the basis of iron alloys of different component groups. – Qualifying scientific work as a manuscript.**

Thesis for a doctor's degree in technical sciences by speciality 05.02.01 – Materials Science (13 – Mechanical Engineering). – I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation aims to elucidate the regularities of influence of alloying elements on morphology, phase composition and crystallographic texture of electrocrystallized iron-based alloys, to identify their interdependencies with properties of the alloys and to enhance the level of main physical-mechanical and operational properties of the electrocrystallized iron-based alloys by effective alloying using established regularities of influence of alloying elements. The scientific novelty of the obtained results is as follows:

1. The scientific and technological foundations of improvement of the complex of physical-mechanical and operational properties of the coatings by forming a given morphology, structure, phase composition and crystallographic texture of electrocrystallized iron-based alloys (in particular Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn) were developed.

2. For the first time it was established the uniformity of the character of the dependences of the parameters of microhardness and magnetic resistance of electrocrystallized Fe-Cr and Fe-Ni alloys on the concentration of the alloying elements in the sulfate electrolyte, which are essentially nonmonotonic and nonlinear (with a maximum close to 20 g/l), that is caused by the predominant influence of the change in the crystalline lattice parameter of the alloys, which is also confirmed by the high degree of

correlation of the character of these dependencies with the dependence of the lattice parameter on the concentration of Cr and Ni in the electrolyte.

3. A significant difference in the influence of chromium and nickel on crystallographic texture of electrocrystallized iron-based alloys is shown, which is manifested in the fact that while the insertion of chromium into the electrolyte practically does not change the texture of electrocrystallized iron, the presence of nickel in the coating leads to a sharp change in the preferential crystal orientation from  $\langle 211 \rangle$ , typical for iron coatings, to  $\langle 111 \rangle$ . At the co-alloying of the electrocrystallized alloy with chromium and nickel, the formation of crystallographic texture inherent in nickel-containing alloys occurs, i.e. the axial orientation of crystals  $\langle 111 \rangle$  dominating over the orientation  $\langle 211 \rangle$  in all investigated samples of Fe-Cr-Ni alloys.

4. A significant difference in the character of the dependence of the average amount of the alloying element in the coating layer on its concentration in the electrolyte for electrocrystallized Fe-Cr and Fe-Ni alloys was discovered. It was shown that for the iron-nickel coatings such dependence is exponential, whereas in the case of using chromium as an alloying element the same dependence changes its character and turns into a close to logarithmic one, which is caused by a significant difference in the rates of deposition of nickel and chromium at different values of their concentrations in the electrolyte.

5. It was established that the use of nickel in the sulfate iron-plating electrolyte and an increase of its concentration in the electrolyte lead to a change in the type of crystalline structure of the deposit: while at the concentration of nickel in the electrolyte being less than 5 g/l mainly fine needle crystals are present in the coating structure, the increase of its concentration up to 10 g/l leads to a significant increase of the fraction of spherulites in the structure of the electrocrystallized alloy, and the further increase of the concentration of the alloying element up to 20 g/l is accompanied by the formation of completely spherulite structure with the pronounced axial texture  $\langle 111 \rangle$  without noticeable appearance of other forms of crystal growth.

6. The fact of simultaneous existence of the two phases with a significantly different concentration of zinc – intermetallide  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  and solid solution  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  in the coatings obtained by joint electrodeposition of iron and zinc from a sulfate electrolyte was experimentally established, and the presence of the  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  phase in the electrocrystallized coatings of the Fe-Zn system was discovered for the first time.

7. For the first time it was shown that the presence of the  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  phase with a body-centered cubic lattice is the reason for the formation of a specific morphology of the electrocrystallized Fe-Zn alloys with an abnormally high roughness, and the fraction of the  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  phase increases along the cross-section of the coating layer from the foot to the top of the formations with a gradual decrease of the fraction of other phases.

8. A new method for automated determination of the size of structural components in electrocrystallized materials is developed, which includes consecutive operations of digital processing of scanning electron microscopy images, namely: increasing the contrast of the boundaries using bandpass filter based on the Fourier transformation; separating adjacent components with unclear boundaries using the Watershed algorithm; transforming the image into a flat mesh of boundaries using the Voronoi partition and further measuring structural components and their statistical processing.

The main practical importance of the obtained results is based on the results of experimental-industrial approbation and industrial implementation of the electrocrystallized Fe-Zn and Fe-Cr-Ni alloys developed in the work, which is provided by the suggested, as a result of the work, mechanisms of directional control of the processes of formation of the main structural parameters and operational properties of the coatings by the choice of optimal concentration of the alloying elements in electrolytes and technological modes of electrodeposition of the Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ni alloys for specific conditions of their exploitation.

In particular, the practical application of an electrocrystallized alloy of the Fe-Cr-Ni system with increased microhardness and wear resistance as a coating for size restoration and surface hardening of steel items was suggested, as well as the practical application of alloys of the Fe-Zn system with increased irregular roughness and specific morphology as a substrate before applying polymer, metal, composite or other types of coatings was suggested to increase the strength of their adhesive joint with metal items. The optimal concentration of zinc in the electrolyte was chosen to provide the maximum adhesion strength of a polymer coating with the electrocrystallized sublayer.

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