

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОЛЕСНИК ЄВГЕН ВАЛЕРІЙОВИЧ**

УДК 669.15-192.017:621.357.7

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

05.02.01 – Матеріалознавство

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Колесник Є.В.

Науковий консультант: **БАГЛЮК Геннадій Анатолійович**, д.т.н., с.н.с.

Київ – 2017

## 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, 2017.

Дисертація спрямована на встановлення закономірностей впливу легуючих елементів 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.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

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 елементу 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 елементу 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-пропускного 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.

За сукупністю одержаних результатів в роботі сформовано науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп, які полягають у виборі ефективного легування покриттів електрокристалізованими сплавами на основі заліза (зокрема, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn).

Головне 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, 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. Результат роботи впроваджено у виробничий процес ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів” для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різного призначення та типорозмірів.

Запропоновано практичне 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. 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.

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%.

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

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

#### Список публікацій здобувача

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 // *Металлофізика 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 // *Металлофізика 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 // *Металлознавство 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 // *Металлознавство 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

## 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, 2017.

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).

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.

On the basis of the overall results obtained in the work the scientific and technological foundations of surface engineering at the formation of electrocrystallized coatings on the basis of iron alloys of different component groups were made up, which comprise the selection of effective alloying of iron-based electrocrystallized coatings (in particular Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn).

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. The optimal concentration of the alloying elements in the electrolyte for obtaining the economically alloyed Fe-Cr-Ni alloy with the maximum microhardness was determined. The result of the work was implemented into production process of JSC "Drogobych Truck Crane Plant" for size restoration and surface hardening of worn steel shafts of various functions and dimension-types.

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. The suggested Fe-Zn alloys were used to increase the strength of adhesive joint of poly (m, p-phenylene isophthalamide) coatings with steel items – from 230 (without the sublayer) to 670 kN/m (with the sublayer), at that the level of cohesive failure of the polymer coating was reached at peeling.

Based on the results of the tests of mechanical properties and the study of morphology, crystallographic texture and composition of the obtained coatings the optimal concentration of the alloying elements in the electrolytes for production of the electrocrystallized Fe-Cr and Fe-Ni alloys was chosen, which led to increase of their microhardness by 22-25%.

The suggested method of automated determination of the size of structural components in electrocrystallized materials by the processing of electron microscopy images of their morphology was practically applied for measuring the average size of structural components in the coatings by electrocrystallized iron and iron-based alloys. The suggested method for determination of the level of residual macrostresses in coatings using a model sample has been practically applied for reliable measurements of macrostresses in electrocrystallized iron and a Fe-Cr-Ni alloy.



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

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	34
1.1. Загальна характеристика, області застосування і особливості одержання покриттів електрокристалізованим залізом.....	34
1.2. Особливості процесів структуроутворення електро- кристалізованого заліза.....	38
1.2.1. Структура та властивості покриттів електрокристалізованим залізом.....	38
1.2.2. Сферолітна структура електрокристалізованих матеріалів і передумови її дослідження в електрокристалізованому залізі та сплавах на його основі.....	41
1.2.3. Керування кристалографічною текстурою як перспективний напрямок поліпшення якості електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі.....	44
1.3. Особливості процесу електроосадження сплавів на основі заліза.....	47
1.4. Електрокристалізовані покриття легованими сплавами на основі заліза.....	58
1.4.1. Електрокристалізовані сплави Fe-Zn.....	60
1.4.2. Електрокристалізовані сплави Fe-Cr.....	62
1.4.3. Електрокристалізовані сплави Fe-Ni.....	64
1.4.4. Електрокристалізовані сплави Fe-Cr-Ni.....	67
1.4.5. Електрокристалізовані сплави Fe-Mn.....	69
1.4.6. Електрокристалізовані сплави Fe-Cu.....	70
1.4.7. Електрокристалізовані сплави Fe-Sn.....	72
1.5. Вибір напрямку і постановка задач дослідження.....	74

	19
РОЗДІЛ 2 ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА І ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	78
2.1. Загальна методика дослідження. Технологічні методи одержання покриттів.....	78
2.2. Методи дослідження структури та складу електрокристалізованих покриттів.....	81
2.3. Розрахунковий метод визначення концентрації твердих розчинів за величиною пружної деформації кристалічної решітки розчинника..	90
2.4. Розробка методу автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах.....	93
2.5. Розробка методу визначення залишкових макронапружень в електрокристалізованих покриттях із застосуванням модельного зразка.....	100
2.6. Методи дослідження властивостей електрокристалізованих покриттів.....	107
2.6.1. Мікротвердість.....	108
2.6.2. Границя текучості.....	109
2.6.3. В'язкість руйнування.....	110
2.6.4. Зносостійкість.....	116
2.6.5. Магнітний опір.....	117
2.6.6. Міцність адгезійного з'єднання металевого покриття з підкладкою.....	119
2.6.7. Міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з металевим покриттям.....	120
2.6.8. Корозійна стійкість.....	123
2.7. Висновки з розділу.....	124
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ХРОМУ ТА НІКЕЛЮ НА ОСОБЛИВОСТІ МОРФОЛОГІЇ, КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ТЕКСТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ....	127

	20
3.1. Морфологія, кристалографічна текстура та властивості електрокристалізованих залізних покриттів, що не містять легуючих елементів.....	127
3.1.1. Структурні зміни в електрокристалізованому залізі зі збільшенням товщини покриття.....	127
3.1.2. Вплив щільності струму на морфологію та кристалографічну текстуру електрокристалізованого заліза.....	140
3.1.3. Особливості структуроутворення електрокристалізованого заліза, осадженого з хлоридного електроліту.....	146
3.2. Порівняльний аналіз впливу хрому та нікелю на особливості структуроутворення електрокристалізованого заліза.....	153
3.3. Вплив легуючих елементів на властивості електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni. Взаємозв'язок між механічними та магнітними властивостями покриттів.....	171
3.4. Аналіз взаємозв'язку нелінійної зміни рівня макронапружень і особливостей структуроутворення сплавів Fe-Cr та Fe-Ni.....	187
3.5. Висновки з розділу.....	201
РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ ВПЛИВУ СПІЛЬНОГО ЛЕГУВАННЯ ХРОМОМ ТА НІКЕЛЕМ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ.....	204
4.1. Особливості спільного легування хромом та нікелем на структуроутворення і властивості електрокристалізованих сплавів на основі заліза.....	204
4.2. Вплив технологічних параметрів на структуроутворення електрокристалізованого покриття сплавом Fe-Cr-Ni.....	226
4.3. Порівняльна характеристика властивостей електрокристалізованого заліза та сплаву Fe-Cr-Ni.....	234
4.4. Висновки з розділу.....	243

	21
РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ МАРГАНЦЮ, ОЛОВА, МІДІ НА ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНОГО ЗАЛІЗА.....	245
5.1. Вплив марганцю на структуроутворення електрокристалізованого заліза.....	246
5.2. Вплив міді на структуроутворення електрокристалізованого заліза..	258
5.3. Особливості морфології і фазового складу електрокристалізованих сплавів Fe-Sn.....	263
5.4. Висновки з розділу.....	270
РОЗДІЛ 6 МОРФОЛОГІЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИМИ СПЛАВАМИ СИСТЕМИ Fe-Zn.....	272
6.1. Особливості структуроутворення електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з сульфатного електроліту.....	272
6.2. Особливості структуроутворення електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з хлоридного електроліту.....	297
6.3. Висновки з розділу.....	301
РОЗДІЛ 7 РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ.....	303
7.1. Застосування електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих деталей машин.....	303
7.2. Застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn як підшару перед нанесенням полімерних покриттів на сталеві вироби.....	307
7.3. Висновки з розділу.....	317
ВИСНОВКИ.....	319
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	324
Додаток А Акт впровадження результатів роботи у промислове виробництво ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів”.....	358

	22
Додаток Б Акт впровадження результатів дисертації у навчальний процес Дніпровського державного технічного університету.....	359
Додаток В Довідка про апробацію результатів роботи на науковому семінарі Віденського технологічного університету.....	360
Додаток Г Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію її результатів.....	361

## ВСТУП

**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 поверхнєве 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;

– сформувані 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, легованих 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 РЭМ-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 макропружень 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 елементу 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 елементу 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 електроосажденні 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-пропускного 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) [47].

**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.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 1.1. Загальна характеристика, області застосування і особливості одержання покриттів електрокристалізованим залізом

Електрокристалізоване залізо застосовують в промисловості, зокрема, у вигляді покриттів для відновлення розмірів зношених в процесі експлуатації сталевих деталей машин різного призначення [48-51]. Для електрокристалізованих покриттів характерна підвищена твердість у порівнянні з аналогічними матеріалами, одержаними металургійним способом [52, 53]. Тому застосування електрокристалізованих залізних покриттів забезпечує не тільки відновлення розмірів, але й поверхнєве зміцнення деталей, які покриваються [51, 54, 55], що є особливо актуальним для низько- та середньовуглецевих сталей з відносно невисокою твердістю у зв'язку з порівняною дешевизною та екологічною безпекою електролітів залізнення.

Залізо можна віднести до одного з перших елементів, з яких розпочався інтерес до електроосадження металів, через відносно простий склад електролітів, що можуть застосовуватись з цією метою, доступність необхідних хімічних речовин і такі умови електролізу, що легко практично реалізуються. Тому в літературі на теперішній час накопичений досить великий матеріал як щодо особливостей одержання, так і стосовно результатів досліджень електрокристалізованого заліза. Цим питанням присвячені достатньо відомі роботи В.П. Ревякіна [58], Ю.Н. Петрова [51, 57, 58], М.П. Мєлкова [59, 60], Ш.З. Закірова [54, 61, 62], Г.В. Гурьянова [63], М. Изаки [64], С. Троуп-Пекмена [65] та інших фахівців [66-68]. Крім того, підсумки численних досліджень щодо визначення оптимальних умов електролізу і складу електролітів традиційно наводяться у вітчизняних та зарубіжних довідкових виданнях з електроосадження металів [55, 65, 69, 70].

Процес електрохімічного одержання залізних покриттів відрізняється відносною простотою. За даними зазначених вище літературних джерел найбільш поширеними електролітами для електроосадження залізних покриттів є сульфатний та хлоридний, які в залежності від робочої температури розділяють на холодні (які працюють при кімнатній температурі) та гарячі (де температура може сягати 80°C).

Кожен з електролітів має певний ряд переваг та недоліків. Вибір складу та типу електроліту, а також концентрації солі заліза (яка відповідно до обраного електроліту варіюється в досить широкому діапазоні – звичайно від 150 до 500 г/л) здійснюється, виходячи з конкретних умов роботи деталі, відповідно до необхідною твердості покриттів, рівня залишкових напружень, зносостійкості, шорсткості поверхні, припустимості або неприпустимості наявності мікротріщин та їх граничних розмірів.

Кожен з електролітів має свою оптимальну робочу щільність струму, яка зумовлює продуктивність процесу електроосадження, тому цей фактор теж треба враховувати при виборі електроліту, виходячи з товщини осаджуваних залізних покриттів. Для процесу електроосадження звичайно застосовують розчинні залізні аноди. Для підвищення технологічних характеристик процесу та властивостей покриттів, електроліти, окрім солей заліза, можуть додатково містити допоміжні речовини. Наприклад, в якості буферних речовин в сульфатних електролітах часто застосовують сульфат амонію або сульфат алюмінію, в хлоридних електролітах – хлорид натрію [55]. Прикладом застосування органічних речовин може бути використання в сульфатному електроліті домішок мурашиної, лимонної або аміноуксусної кислот для підвищення стабільності електролізу, а також янтарної або аскорбінової кислот для підвищення припустимої щільності струму [55].

Окрім згаданих хлоридного та сульфатного електролітів, а також мішаного хлоридно-сульфатного, звісно, можуть використовуватись й інші розчини, наприклад, на основі органічних сульфокислот [48, 55], фторборатні

[51], кремнефтористі [51] та інші. Використання органічних домішок також відрізняється величезною різноманітністю.

Серед простих електролітів з достатньо високою продуктивністю процесу і якістю одержуваних покриттів слід відзначити гарячий сульфатний електроліт залізнення, який містить 400 г/л сульфату заліза (II), 100 г/л сульфату алюмінію (III),  $pH = 2-3$ , рекомендована температура електролізу  $57^{\circ}C$ , щільність струму  $12 \text{ A/дм}^2$  [55].

Незважаючи на давню історію використання і дослідження, чимала увага електрокристалізованим залізним покриттям приділяється і в сучасних літературних джерелах.

Так, в роботах [48, 71] для електроосадження залізних покриттів застосований метісульфатно-хлоридний електроліт, досліджено вплив щільності струму на швидкість осадження покриттів. В роботі [71] досліджено міцність зчеплення одержаних залізних покриттів із сталями 45, 40Х, 15ХГН2Т і чавунами СЧ 24-44, ВЧ 50 в залежності від режиму електроосадження.

В роботі [72] запропоновано наносити залізне покриття не єдиним шаром, а послідовними шарами по 10-30 мкм, змінюючи щільність струму їх електроосадження з 60-100 до  $10 \text{ A/дм}^2$ , що дозволяє одержувати композиційні покриття гомогенного складу проте структурно неоднорідні. Так, твердість осаджених шарів такого покриття складає 50-55 та 7-12 НРС відповідно. За результатами випробувань зносостійкість таких шаруватих покриттів на 30% перевищувала аналогічні гомогенні залізні покриття, одержані традиційним способом.

Авторами роботи [50] виконані масштабні прикладні дослідження з нанесення композиційних покриттів на основі електрокристалізованого заліза на зношені деталі різного призначення, зокрема, на дзеркало циліндрів поршневих двигунів. Покриття на основі заліза осаджували з електролітів-суспензій, що складаються з розчину електроліту і частинок дисперсної фази розмірами від 0,1 до 100 мкм, в якості якої використовували карбіди, нітриди,

оксиди, полімери, тверді мастильні матеріали, що забезпечило можливість змінювати властивості покриттів в широкому діапазоні.

В роботі [73] досліджені залишкові напруження в залізних покриттях одержаних з хлоридного та кремнефтористо-хлоридного електролітів залізнення. Одержані залежності величини залишкових напружень від товщини покриття, які показали зменшення цього параметру з товщиною для обох типів електролітів, проте така залежність більш виражена для хлоридного електроліту, ніж для мішаного.

Автор роботи [74] досліджував зносостійкість композиційних покриттів на основі електрокристалізованого заліза, які додатково містили частки оксиду алюмінію різної зернистості. Випробування проводились методом малоциклового втомного зношування при терті ковзанням з одержанням залежностей зносостійкості від величини навантаження на зразок.

В роботі [49] обговорюється досвід використання асиметричного струму при електроосадженні залізних покриттів з холодного хлоридного електроліту для відновлення зношених деталей автомобілів і тракторів, а також наведені операції технологічного процесу.

В сучасних літературних джерелах, присвячених електрокристалізованому залізу, можна також виділити ряд робіт, спрямованих на розробку і промислове впровадження процесів електроосадження залізних покриттів на конкретні металеві деталі різного призначення, зокрема – деталі автомобільного транспорту [75], сільськогосподарської техніки [76], залізничних електровозів [77], волочильних станів [78] тощо.

Слід зазначити, що іншим видом застосування електрокристалізованого заліза є його використання у вигляді тонких плівок з особливими магнітними властивостями у радіоелектронній галузі промисловості. Товщина плівок зазвичай складає близько 100-200 нм. Одержанню та дослідженню таких плівок присвячені, наприклад, роботи [79-82]. Однак, в даному літературному огляді детально ці джерела не розглядатимуться через той факт, що структура і властивості тонких плівок істотно відрізняються від відповідних параметрів

більш масивних об'єктів, якими є покриття завтовшки 1-150 мкм, що досліджуються в даній роботі. Крім того, для тонких плівок дуже важливою є природа та структура підкладки, а також операції підготовки її поверхні перед нанесенням таких плівок, що зумовлене процесами епітаксіального росту, які яскраво виражені на малих товщинах шарів металу, що осаджується. Таким чином, подальший огляд структурних досліджень електрокристалізованого заліза, виконаних попередніми дослідниками, буде зроблено стосовно результатів вивчення відносно товстих покриттів, що потенційно можуть бути використані для відновлення розмірів металовиробів та їх поверхневого зміцнення.

## **1.2. Особливості процесів структуроутворення електрокристалізованого заліза**

Як відомо, експлуатаційні та технологічні властивості електрокристалізованих покриттів визначаються їх структурою і фазовим складом, які часто відрізняються від рівноважних і істотно залежать від складу електроліту і умов електролізу [52, 53, 83]. Тому у більшості літературних джерел, присвячених дослідженню електрокристалізованого заліза, структурним параметрам покриттів приділяється, принаймні, деяка увага, хоча, як і для багатьох інших електрокристалізованих металів, основний акцент в таких роботах, як правило, зроблено на електрохімічні аспекти одержання покриттів.

**1.2.1. Структура та властивості покриттів електрокристалізованим залізом.** Звісно, в ранніх роботах структурним дослідженням не приділялась значна увага суто з об'єктивних причин, пов'язаних з обмеженням на той час колом методів структурних досліджень. Проте, незважаючи на відсутність або малий обсяг експериментальних даних, одержаних, наприклад, методами рентгенівського дифрактометричного аналізу та електронної мікроскопії, в таких роботах слід відзначити масштабність досліджень і одержані великі

масиви даних щодо властивостей електрокристалізованих покриттів, наведених, зокрема, у джерелах [56, 57]. Використання таких даних поряд з сучасними результатами структурних досліджень суттєво доповнює існуючі уявлення щодо процесів електрокристалізації металів і, зокрема, заліза.

Так, в роботі [57] ретельно вивчено вплив складу хлоридного електроліту залізнення (включаючи наявність деяких органічних домішок) і параметрів процесу електролізу на твердість електрокристалізованих покриттів, вихід заліза за струмом, внутрішні напруження, міцність адгезійного з'єднання з підкладкою, зносостійкість та інші параметри.

В наступних роботах, присвячених електрокристалізованому залізу, структурним дослідженням приділяється більша увага, проте їх масштаби зазвичай поступаються електрохімічним дослідженням і випробуванням властивостей. Серед відносно великої кількості робіт, накопичених у науково-технічній літературі з цього питання, слід звернути увагу на одну з достатньо повних праць з проблеми вивчення електрокристалізованих залізних покриттів – монографію [51], яка поряд з електрохімічними аспектами торкається, в тому числі, і питань структуроутворення заліза. Зокрема, слід відзначити виконані авторами дослідження дефектів кристалічної будови електрокристалізованого заліза в цій роботі, де авторами визначались розміри блоків, мікроспотворення кристалічної решітки та їх взаємозв'язок як з умовами електроосадження, так і з показниками механічних властивостей покриттів. Проте, мікроскопічні зображення структури покриттів, за винятком декількох фотографій, в роботі не наведені.

Серед інших робіт, які певною мірою торкаються питань структуроутворення електрокристалізованого заліза, слід звернути увагу на наступні праці.

В роботі [84] виконано структурні дослідження нанокристалічних електрокристалізованих залізних покриттів, одержаних з мішаного сульфатно-хлоридного електроліту способом імпульсного електролізу. Розмір кристалів заліза, визначений рентгенівським дифрактометричним методом, становив

близько 45 нм, проте електронно-мікроскопічних зображень для підтвердження достовірності одержаного результату в роботі не наведено.

В роботі [71] виконані металографічні дослідження поперечних шліфів залізних покриттів, осаджених з метилсульфатно-хлоридного електроліту на сталі та чавуни, з вивченням структури шарів, що прилягають до підкладки. Встановлено, що при щільності струму 2-5 А/дм<sup>2</sup> відбувається зрощення покриття з матеріалом деталі. При цьому кристали залізного покриття є продовженням фази цементитної фази сталі, а на феритних зернах – відрізняються більш вираженим ростом з утворенням волокнистої або зернистої структури. На зразках, одержаних при більш високій щільності струму (7 А/дм<sup>2</sup>), на травлених шліфах виявляється тонкий темний перехідний шар, а подальший шар покриття має досить досконалу структуру. Дослідженнями [71] також встановлено, що початковий шар осаду має міцний зв'язок із сталеву підкладкою.

В роботі [73] при дослідженні залишкових напружень в залізних покриттях, одержаних з хлоридного та кремнефтористо-хлоридного електролітів залізнення, розглянута також мікроструктура покриттів із застосуванням металографічного методу. Встановлено, що осади, одержані з хлоридного електроліту мають майже вдвічі більшу кількість тріщин, ніж зразки, електроосаджені з мішаного електроліту.

Розглядаючи джерела, присвячені структурним дослідженням електрокристалізованого заліза, окремо слід, принаймні, згадати роботи, в яких досліджувався вплив магнітного поля на процеси структуроутворення залізних покриттів [85-87] та тонких плівок [88-89]. Використання магнітного поля як фактору впливу на формування структури електрокристалізованого заліза протягом багатьох років привертає увагу дослідників через яскраво виражені феромагнітні властивості заліза і є основою окремої досить широкої області експериментальних і теоретичних досліджень, проте детальний розгляд цих робіт виходить за межі даного огляду.



Вцілому, огляд літературних джерел показав, що структура електрокристалізованого заліза розглянута достатньо повно попередніми дослідниками. Проте, структурні параметри залізних покриттів досить сильно залежать від умов електроосадження та електроліту, що застосовується, а також інших факторів, вплив яких досить складно прогнозувати. Слід також враховувати відомий факт зміни структури електрокристалізованих покриттів із зростанням їх товщини [52], що може бути зумовлене процесами розвитку осадів, поступово зменшуваним впливом підкладки на їх структуроутворення, а також неминучими змінами умов електролізу з часом, наприклад – поступовим залуженням прикатодного шару електроліту, його насиченням бульбашками водню, що формуються на катоді, розігрівом електроліту та іншими факторами. Тому для вивчення закономірностей структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза на попередньому етапі дослідження потрібно ретельно визначити основні структурні параметри заліза, що електроосаджується за обраних умов електролізу з обраного базового електроліту, щоб в подальшому достовірно відрізнити вплив легуючих елементів на ці структурні параметри від дії інших можливих факторів, таких як, наприклад, щільність струму, температура електроліту, структурний стан підкладки тощо.

**1.2.2. Сферолітна структура електрокристалізованих матеріалів і передумови її дослідження в електрокристалізованому залізі та сплавах на його основі.** Слід зазначити, що процес електроосадження металів відбувається у термодинамічно нерівноважних умовах [52, 90, 91], що приводить до формування дуже своєрідної структури осадів, яка часто відрізняється від структури металевих матеріалів, одержуваних іншими способами. Крім того, відомо, що істотний вплив на структуроутворення електроосаджених металів і сплавів мають склад електроліту і параметри процесу осаження – щільність струму і температура [52, 83], у зв'язку з чим одержувані структури відрізняються значним розмаїттям. У роботах [52, 91] наведено варіанти сучасної класифікації основних типів структури електроосаджених металевих

матеріалів. Причому, та або інша структура в чистому вигляді при електрокристалізації зустрічається рідко. Зазвичай можна спостерігати утворення складної структури, в якій одночасно представлені декілька її типів, але один з них превалує [91].

Однією зі своєрідних форм росту кристалів в електрокристалізованих металевих матеріалах є сфероліти – агрегати кристалів радіально-променевої будови, які складаються з ядра і периферійної частини [52, 92]. Така сферолітна структура, на думку автора роботи [91], відноситься до квазікристалічної структури. У такій структурі окремі кристали – елементи сферолітів – є дрібнодисперсними, в той час як розміри самих агрегатів можуть сягати десятків мкм.

Взагалі, у літературних джерелах широко відома сферолітна форма кристалізації металевих матеріалів з розплавів, яка спостерігається при їх швидкому охолодженні [93-97]. Випадки формування сферолітів відомі також для багатьох інших матеріалів (оксидів, мінералів, рідких кристалів, полімерів, а також біологічних молекул) [93, 98]. Загальною умовою формування сферолітів є вкрай нерівноважні умови кристалізації [93, 98, 99]. Незважаючи на наявність різних теорій сферолітної кристалізації [98-100], на думку фахівців цієї області [93] загальноновизнаної концепції сферолітної кристалізації з розплавів на теперішній час не існує.

Щодо електрокристалізованих покриттів, формування сферолітів неодноразово спостерігали на початкових стадіях електроосадження металів з гранецентрованою кубічною решіткою – міді [101-104], нікелю [92, 103], кобальту [92, 103, 104], свинцю [104] – на індиферентні підкладки. У цьому випадку утворення сферолітів можна пояснити тим фактом [52], що на поверхні пасивних підкладок знаходиться обмежена кількість активних центрів кристалізації, тому в початковий період електроосадження локальна щільність струму є дуже високою і швидкість зародження кристалів перевищує швидкість росту. В результаті на окремих ділянках підкладки виникають конгломерати дрібних розорієнтованих кристалів – ядра сферолітів. При подальшому

розростанні ядер локальна щільність струму зменшується і утворюється радіально-променева периферія сфероліта. Надалі зрощення сферолітів приводить до формування суцільного покриття [52]. У роботі [103] запропоновано схему утворення сферолітів, виходячи з дисклинаційних уявлень. Слід зазначити, що в роботах [92, 101, 102, 104] спостерігали наявність сферолітів у тонких (до 100 нм) шарах покриттів, що безпосередньо прилягають до індиферентної підкладки. Однак, автори роботи [105] спостерігали крупні сфероліти на поверхні електроосадженого нікелевого покриття.

Широкі дослідження, проведені для електроосаджених металів з гексагональною щільноупакованою решіткою – цинку і кадмію – не виявили сферолітів у покриттях при жодних досліджених умовах електролізу [92].

Щодо металів з об'ємноцентрованою кубічною решіткою, у роботі [106] виявлене утворення сферолітів на початкових стадіях електроосадження заліза з сульфатного електроліту на індиферентні підкладки з полірованого титану й нержавіючої сталі в діапазоні перенапружень катоду від -850 мВ до -950 мВ.

Таким чином, на даний момент утворення сферолітів в електроосаджених металах з гранецентрованою кубічною решіткою вивчено досить повно, проте питання їхнього формування в металах з об'ємноцентрованою кубічною решіткою потребують додаткових досліджень. Крім того, у більшості літературних джерел обговорюється сферолітна форма росту кристалів при електроосадженні чистих металів, а особливості утворення сферолітів у електроосаджених сплавах залишаються практично не розкритими.

У зв'язку з цим для розширення існуючих уявлень щодо структуроутворення металевих матеріалів становить певний науковий інтерес виявлення характерних особливостей утворення сферолітів в електрокристалізованому залізі і сплавах на його основі, оскільки за даними [106] є підтвердження їх наявності в електрокристалізованих залізних покриттях.

**1.2.3. Керування кристалографічною текстурою як перспективний напрямок поліпшення якості електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі.** Аналіз перспективних можливостей подальшого поліпшення якості покриттів електрокристалізованим залізом надає підстави звернути увагу на кристалографічну текстуру електрокристалізованих матеріалів як суттєвий фактор впливу на властивості матеріалів.

Відомо, що істотний вплив на властивості металевих матеріалів має наявність в їх структурі переважного орієнтування зерен – кристалографічної текстури [107-109]. Цілеспрямовано формуючи текстуру матеріалів, можна досягти зміни їх властивостей в потрібному напрямку. Це особливо актуально для тонких плівок і покриттів, способи одержання яких вже обумовлюють наявність в них певної текстури, що зумовлене яскраво вираженим спрямованим впливом на об'єкт, що формується. Зокрема, при електрокристалізації металів таким спрямованим впливом є потік іонів осаджуваних елементів в напрямку катода, де відбувається їх відновлення і формування осаду. Тому наявність текстури, як правило, характерне для багатьох електрокристалізованих матеріалів [110-112].

Утворення тієї або іншої текстури в електрокристалізованих покриттях визначається, крім природи осаджуваного матеріалу, параметрами процесу електроосадження (щільністю струму і температурою), а також – складом електроліту [52, 113], варіюючи які можливо формувати певну текстуру покриттів або, навпаки, перешкоджати формуванню небажаних переважних орієнтувань кристалів.

На утворення певної кристалографічної текстури покриттів також може впливати структура підкладки, на яку відбувається осадження. Очевидно, що вплив підкладки найбільш яскраво виражений на початкових стадіях електроосадження і надалі поступово слабшає із зростанням осаду, що утворюється під час електролізу. При високих щільностях струму вплив підкладки може бути незначним, або швидко припинитися з ростом товщини покриттів. Оскільки на теперішній час чіткі закономірності щодо впливу

підкладки не сформульовані, для кожного конкретного виду покриттів і умов осадження становить інтерес експериментальне дослідження кристалографічної текстури електрокристалізованих покриттів різної товщини і виявлення характеру змін її досконалості.

Питанням текстуроутворення в електрокристалізованих матеріалах, зокрема, приділяється увага в роботах С.М. Кочергіна [113], Дж. Шпунара з співавторами [114-117], І.М. Ковенського та В.В. Поветкіна [52, 90], О.Б. Гіріна [118-122] та інших дослідників, а також у кандидатській дисертації здобувача [123].

Істотний вплив кристалографічної текстури на властивості електрокристалізованих металевих покриттів відмічається, наприклад, в роботах [123-126].

Для залізних покриттів вплив складу електроліту, щільності струму і температури на формування кристалографічної текстури досліджувався, наприклад, в роботах [127, 128]. Однак, у наведених в літературі даних є деякі суперечності. Так в покриттях, одержаних з хлоридного електроліту залізнення при 20°C і щільності струму 20 А/дм<sup>2</sup>, автори [127] виявили яскраво виражену аксіальне орієнтування  $\langle 111 \rangle$ , в той час як в роботі [128] при тих самих умовах електролізу – орієнтування  $\langle 211 \rangle$ . В роботі [127] при більш високих щільностях струму і температурах виявлені різні орієнтування, серед яких присутні  $\langle 311 \rangle$ ,  $\langle 511 \rangle$  та інші, в той час як автори [128] стабільно виявляли текстуру  $\langle 211 \rangle$  незалежно від умов електроосадження (табл. 1.1).

У покриттях, одержаних з сульфатного електроліту залізнення, автори роботи [128] показують наявність, в основному, аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$  в широкому діапазоні щільностей струму і температур (табл. 1.1). В роботі [129] в покриттях різної товщини виявлені орієнтування  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 211 \rangle$ .

В роботі [130] досліджено вплив перенапруження катоду на формування переважних орієнтувань в залізних покриттях. Одержані результати пояснюються з точки зору теорії переважних орієнтувань кристалів в електроосаджених металах, розробленої на основі розрахунку величини роботи,

необхідної для утворення двовимірних зародків кристалів. Також вперше виявлена аксіальна текстура  $\langle 310 \rangle$  в електрокристалізованому залізі.

Таблиця 1.1

Вплив складу електроліту та технологічних параметрів на кристалографічну текстуру покриттів (за даними [128])

Щільність струму, А/дм <sup>2</sup>	Температура, °С	Текстура
Сульфатний електроліт: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 415 г/л, рН = 1,5		
5-10	50	$\langle 111 \rangle$
20-30	50	–
5	20-40	–
5	50-60	$\langle 111 \rangle$
5	70	$\langle 211 \rangle$
5	80-90	–
Хлоридний електроліт: FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 600 г/л, рН = 1,0.		
5-20	40	$\langle 211 \rangle$
40-80	40	–
20	20-30	–
20	40-80	$\langle 211 \rangle$
Мішаний електроліт: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 220 г/л, FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 200 г/л, рН = 1,4.		
5-10	60	$\langle 211 \rangle$
20	60	$\langle 111 \rangle$
30-50	60	–
10	20-50	–
10	60	$\langle 211 \rangle$
10	70-80	$\langle 111 \rangle$
10	90	–

В роботі [131] показано вплив параметрів електролізу на формування кристалографічної текстури заліза при осадженні з хлоридного електроліту. Встановлено, що підвищення температури електроліту і його величини рН при зменшенні щільності струму приводять до формування переважного орієнтування кристалів  $\langle 110 \rangle$  у покриттях, пов'язаного з меншою твердістю осадів у порівнянні із зразками з переважним орієнтуванням кристалів  $\langle 211 \rangle$ , які осаджуються при меншій температурі електроліту і величині рН.

У виданні [52] зазначається, що характер і ступінь досконалості текстури електрокристалізованих покриттів переважно визначаються величиною перенапруження катоду в процесі електроосадження металів. Послідовність зміни осі текстури зі збільшенням перенапруження катоду є однаковою для металів з тим самим типом кристалічної структури. Так, для  $\alpha$ -заліза з об'ємноцентрованою кубічною решіткою вісь текстури змінюється у такій послідовності:  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 310 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ .

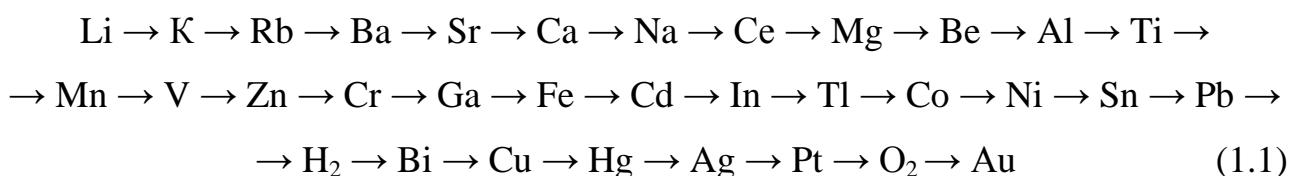
Таким чином, аналіз літературних джерел показав суттєву залежність кристалографічної текстури електрокристалізованого заліза від умов електролізу, що ще раз підтверджує необхідність попереднього ретельного дослідження залізних покриттів без легування (одержаних з обраного для виконання даного дослідження електроліту) перед вивченням впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза.

### **1.3. Особливості процесу електроосадження сплавів на основі заліза**

Взагалі, одержання електрокристалізованих сплавів істотно розширює потенційні можливості способу електрохімічного осадження матеріалів і область його застосування [132].

Одним з можливих шляхів підвищення комплексу властивостей електрокристалізованого заліза є його електрохімічне легування різними елементами з утворення електрокристалізованих сплавів.

Розглядаючи можливість одержання сплавів на основі заліза способом електроосадження з водних розчинів, перш за все слід звернути увагу на широко відомий електрохімічний ряд напружень металів [133], згідно з яким в порядку збільшення стандартних електродних потенціалів елементи розташовані таким чином:



При цьому з практичного досвіду, а також з теоретичної літератури щодо електроосадження металів (наприклад [134]) відомі наступні закономірності. Метали, розташовані в ряді (1.1) до марганцю (не включно), з водних розчинів солей не осаджуються через повне домінування на катоді реакції виділення водню, що утворюється через електроліз наявної у складі електроліту води. Для подальших елементів ряду вплив цієї реакції поступово зменшується, приводячи до збільшення виходу металу за струмом і відповідно – до зменшення виходу водню за струмом, хоча електроосадження марганцю з водних розчинів, ще пов'язане з певними труднощами.

Таким чином, метали розташовані ліворуч від марганцю, мають бути виключені з розгляду в якості легуючих елементів електрокристалізованого заліза в даному дослідженні через практичну неможливість їх осаження з водних розчинів.

Крім того, з огляду на вартість легуючих елементів, з одного боку, і основну область застосування електрокристалізованого заліза як покриття для відновлення і поверхневого зміцнення деталей машин, з іншого боку, звісно, слід виключити з розгляду такі потенційно можливі (за спроможністю осаджуватись з водних розчинів) елементи, як кобальт, індій, галій, вісмут, благородні метали.



Враховуючі екологічну безпеку виробництва, у даному дослідженні не будуть розглядатися такі елементи, як кадмій, талій, ванадій. У випадку ванадію слід зазначити, що хоча його використання в якості легуючого елементу у сплавах металургійного походження є широко відомим, проте для електроосадження цього металу використовують вкрай небезпечні для людини речовини (деякі солі та оксиди), що в межах даного дослідження не можна вважати виправданим.

Таким чином, враховуючи як потенційну можливість електроосадження, так і практичну доцільність, для даного дослідження в якості легуючих елементів електрокристалізованого заліза слід обрати такі елементи (в порядку збільшення стандартного електродного потенціалу): марганець, цинк, хром, нікель, олово, мідь.

Використання цинку, хрому, нікелю, марганцю в якості легуючих елементів заліза є добре відомим для сплавів різного способу одержання. Використання олова та міді є менш поширеним, однак, для розширення існуючих уявлень щодо закономірностей структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза дослідження впливу цих легуючих елементів також можна вважати достатньо актуальними. Світовий досвід використання обраних легуючих елементів в сплавах на основі заліза, одержаних способом електроосадження наведений в наступному підрозділі 1.4.

Також, аналізуючи взаємне розташування елементів в ряді (1.1) можна, принаймні наближено, оцінити швидкості їх осадження. Так, при сумісному осадженні двох металів у загальному випадку більш ймовірним буде переважне осадження металу з більшим значенням електродного потенціалу, тобто розташованого праворуч від іншого. В табл. 1.2 наведені числові значення стандартних електродних потенціалів заліза і обраних для даного дослідження металів, які будуть використовуватись як легуючі елементи заліза. При цьому слід зазначити, що в залежності від складу електроліту, що використовується, відбувається певна зміна значень електродних потенціалів хімічних елементів відносно їх стандартних значень, що може привести до певних змін у характері

співосадження металів з конкретних електролітів. Кількість осадженого на катоді металу при співосадженні двох або більшої кількості елементів також залежить від співвідношення їх концентрацій в електроліті.

Таблиця 1.2

Стандартні електродні потенціали ( $E_0$ ) і електрохімічні еквіваленти ( $q$ )  
обраних металів та водню [52]

Хімічний елемент	Електрохімічний процес	$E_0$ , В	$q$ , г/А·ч
Mn	$Mn^{2+}/Mn$	-1,180	1,025
Zn	$Zn^{2+}/Zn$	-0,763	1,220
Cr	$Cr^{3+}/Cr$	-0,744	0,647
Fe	$Fe^{2+}/Fe$	-0,440	1,042
Ni	$Ni^{2+}/Ni$	-0,250	1,095
Sn	$Sn^{2+}/Sn$	-0,136	2,214
H	$H^+/H_2$ , Pt	0,000	0,038
Cu	$Cu^{2+}/Cu$	+0,337	1,186

Крім того, з літературних джерел відомі випадки так званого аномального співосадження металів, коли більш електронегативний елемент осаджується на катоді переважно у порівнянні з більш електропозитивним. Так, для заліза випадками аномального співосадження є сумісне осадження з цинком або нікелем. Цинк, розташований ліворуч від заліза, має значно менший електродний потенціал, але у порівнянні з залізом електроосаджується переважно [135, 136]. Нікель, навпаки, маючи більш високий потенціал, поступається залізу у швидкості осадження [137, 138]. Хоча явища такого аномального співосадження заліза добре відомі дослідникам, проте його причини на теперішній час достовірно не відомі. За даними роботи [138] зміна характеру електрокристалізації з нормального на аномальний може бути пов'язана з формуванням в електроліті гідроксидів елементів, що

співосаджуються, зокрема – заліза та нікелю, що змінює електрохімічні умови відновлення металів на катоді.

Виходячи з положення заліза в електрохімічному ряді напружень металів, слід зазначити що його осадження з водних розчинів солей, супроводжується достатньо значним виділенням водню на катоді, що є недоліком даного способу одержання покриттів. Звісно, це також відноситься і до електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Водень, виділяється на катоді як в молекулярній (з формуванням бульбашок), так і в атомарній формі (з утворенням твердого розчину проникнення водню у залізі). Останній факт, звісно, негативно впливає на експлуатаційні властивості покриттів, що добре відомо в спеціальній літературі, наприклад [51, 55]. Проте включення водню в покриття (при цьому його вміст може сягати 0,1% [55]) є неминучою особливістю даного способу їх одержання, яка, тим не менш, не заважає їх широкому практичному використанню через роботу переважно в умовах тертя та зношування. Особливості виділення водню в залежності від умов електролізу достатньо повно розглянуті в літературі. Так, наприклад в роботі [51] наведені як власні дослідження авторів з цього питання (в тому числі і для сульфатного електроліту залізнення), так і літературний огляд попередніх досліджень з водненасичення залізних покриттів. Оскільки в даній роботі планується використання відомого сульфатного електроліту залізнення, який підтвердив свою придатність для одержання достатньо якісних покриттів, незважаючи на включення в них значної кількості водню, додаткових досліджень в межах цієї роботи щодо водненасичення покриттів здійснюватись не буде, проте інтенсивність виділення водню при зміні складу електроліту буде контролюватись через вимірювання виходу водню за струмом при електроосадженні.

Виходячи з викладених особливостей сумісного осадження металів, слід відзначити значну роль експериментальних досліджень для вивчення процесів електрокристалізації сплавів через певні складнощі достовірного

прогнозування їх складу, оскільки концентрації елементів в електроліті і в покритті можуть суттєво відрізнятися через вплив багатьох факторів.

Відомо, що фазовий склад електрокристалізованих покриттів, які осаджуються зазвичай в умовах, далеких від термодинамічно рівноважних, може суттєво відрізнятися від діаграми стану, дані для побудови якої одержують в рівноважних умовах. Проте, перед проведенням експериментальних досліджень слід коротко звернутись до відповідних діаграм стану двохкомпонентних систем на основі заліза (рис. 1.1-1.6).

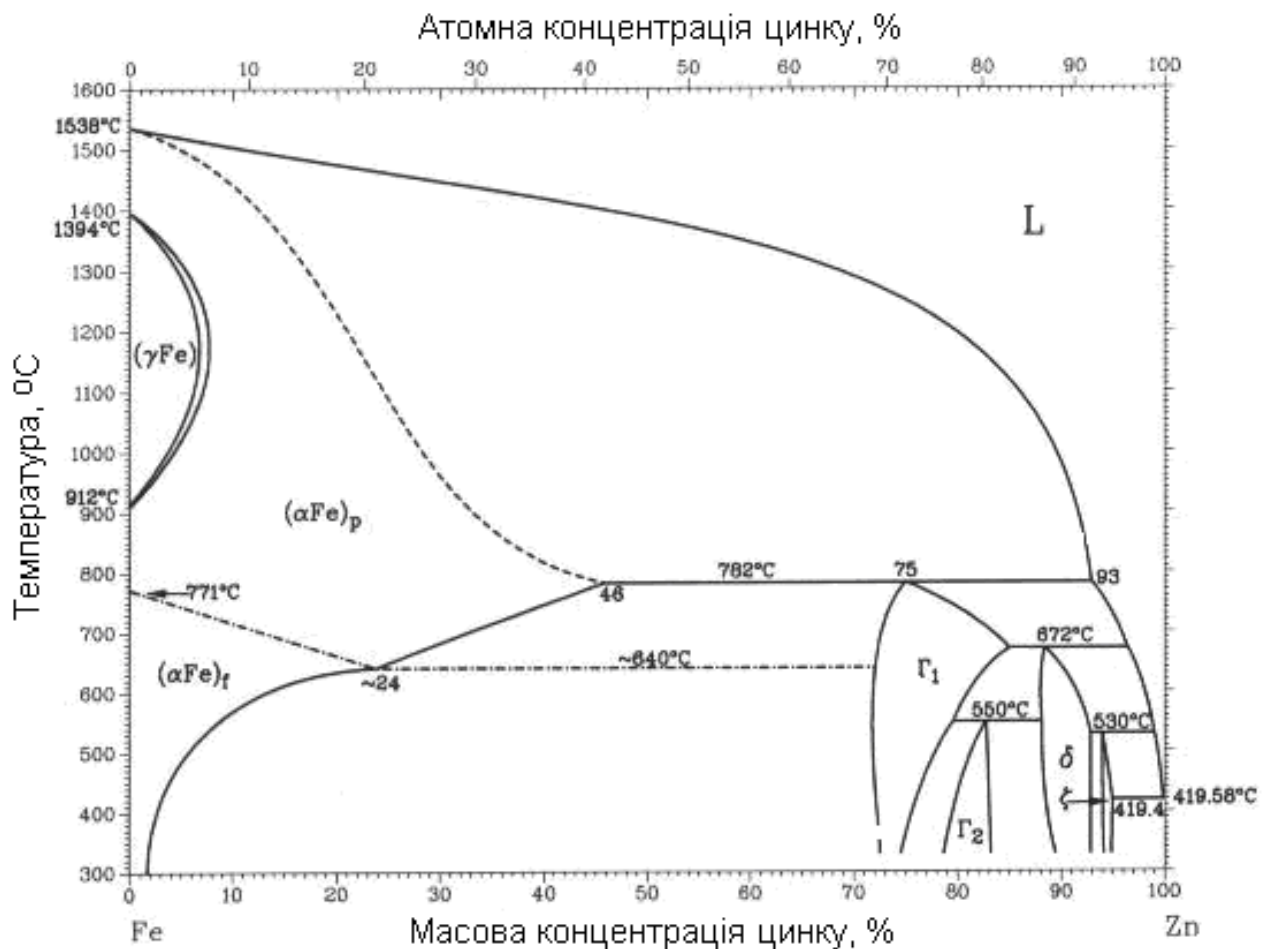


Рис. 1.1 Діаграма стану системи Fe-Zn [139]

Урахування особливостей діаграм стану є необхідним як для прогнозування потенційно можливих результатів щодо фазового складу зразків, так і для подальшого порівняння одержаних результатів з термодинамічно стабільними фазами, характерними для сплавів, що досліджуються.

Не повторюючи аналіз діаграм стану, наведений у численній спеціальній та довідковій літературі [139-141], в цьому огляді слід коротко відзначити лише деякі загальні та відмінні риси обраних для дослідження двокомпонентних систем на основі заліза.

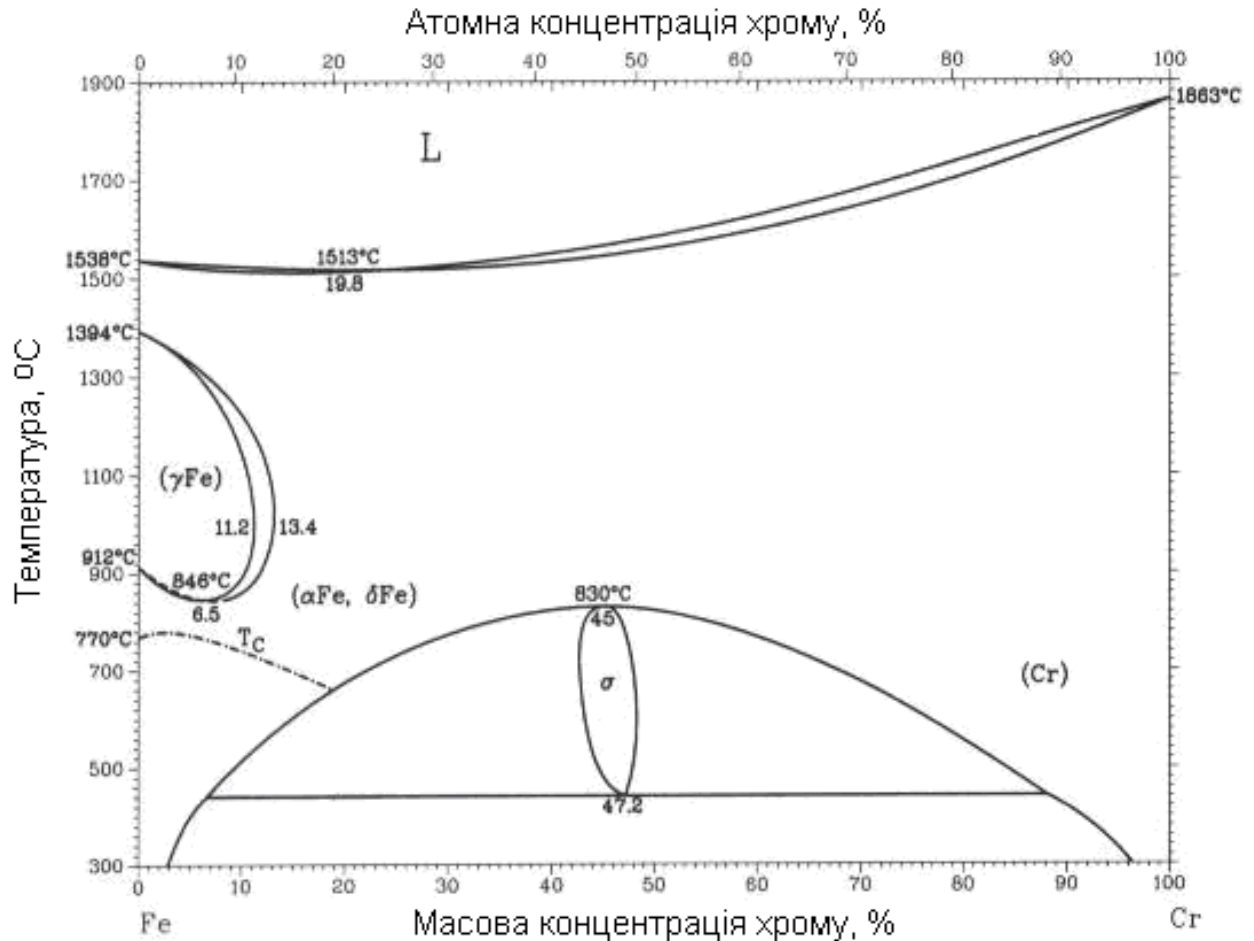


Рис. 1.2 Діаграма стану системи Fe-Cr [139]

Так, при температурах, близьких до кімнатної, максимально можлива рівноважна концентрація таких елементів, як цинку (рис. 1.1), хрому (рис. 1.2), нікелю (рис. 1.3), марганцю (рис. 1.4) в  $\alpha$ -фазі (тобто,  $\alpha$ -Fe з об'ємноцентрованою кубічною решіткою) є відносно високою і становить не менш ніж 1-3% (мас.) в залежності від елементу, в той час як розчинність міді (рис. 1.5) та олова (рис. 1.6) в  $\alpha$ -фазі при кімнатній температурі згідно з рівноважними діаграмами стану наближається до нуля.

Таким чином, формування при електроосаженні твердих розчинів на основі заліза слід очікувати в сплавах Fe-Zn, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mn. Хоча при електроосаженні концентрація твердих розчинів може суттєво збільшуватись у порівнянні з максимальною рівноважною, проте для систем Fe-Cu та Fe-Sn формування твердих розчинів на основі заліза, принаймні з концентраціями, які б помітно впливали на структуру та властивості  $\alpha$ -фази, слід вважати малоімовірним.

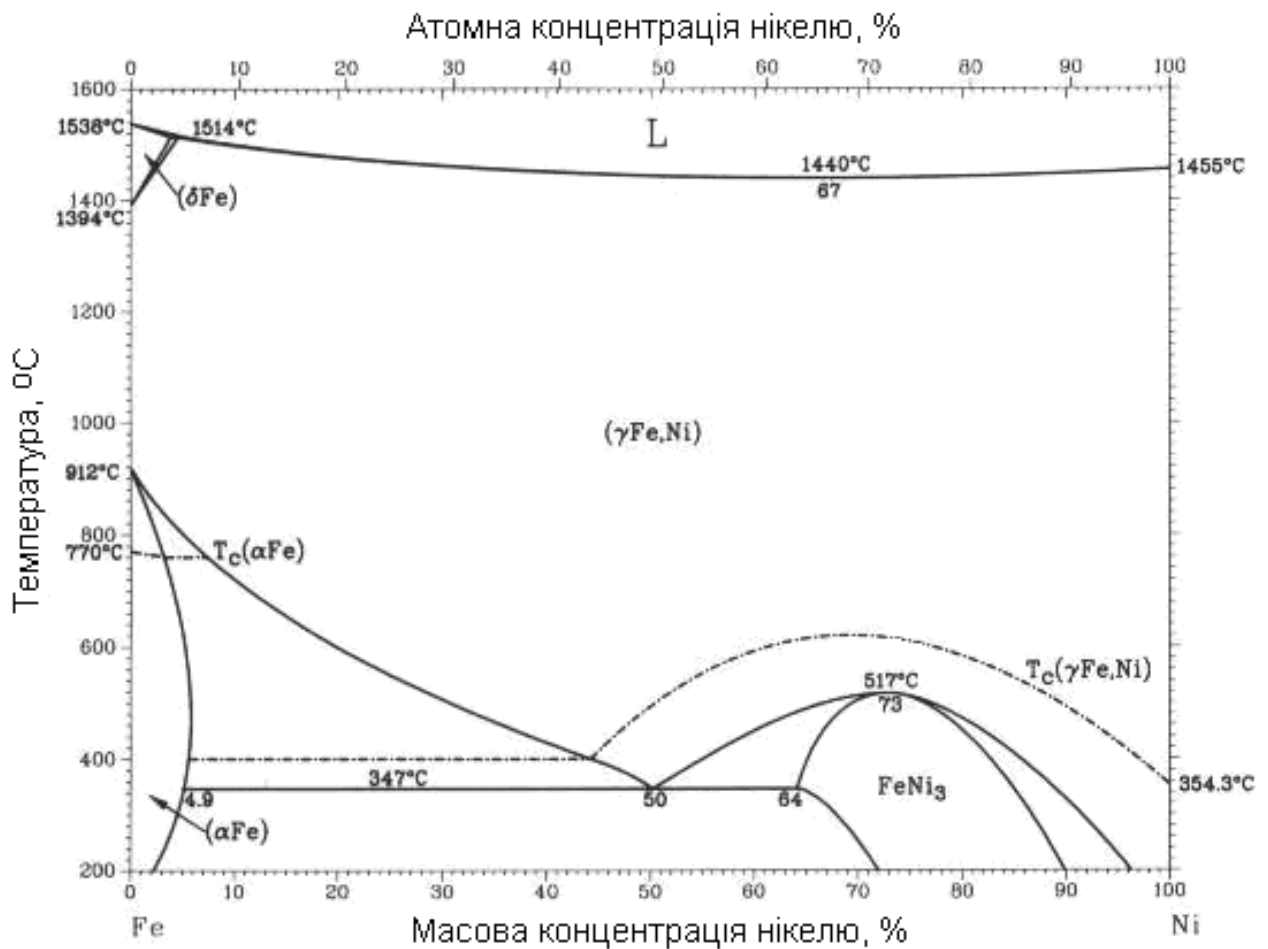


Рис. 1.3 Діаграма стану системи Fe-Ni [139]

Виходячи з рівноважних діаграм стану, наявність інтерметалідів або проміжних фаз буде цілком вірогідною для таких систем, як Fe-Zn та Fe-Sn, а також Fe-Ni.

При цьому діаграма стану Fe-Sn відрізняється від інших розглянутих систем наявністю інтерметалідів сталого елементного складу із стехіометричними формулами  $\text{FeSn}$  і  $\text{FeSn}_2$ , термодинамічно стабільними при кімнатній температурі, та інших інтерметалідів ( $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3$ ), стабільних при підвищених температурах, наявність яких у покриттях теж не можна заздалегідь виключати через зазвичай нерівноважні умови процесу електрохімічного осадження металевих покриттів з водних розчинів.

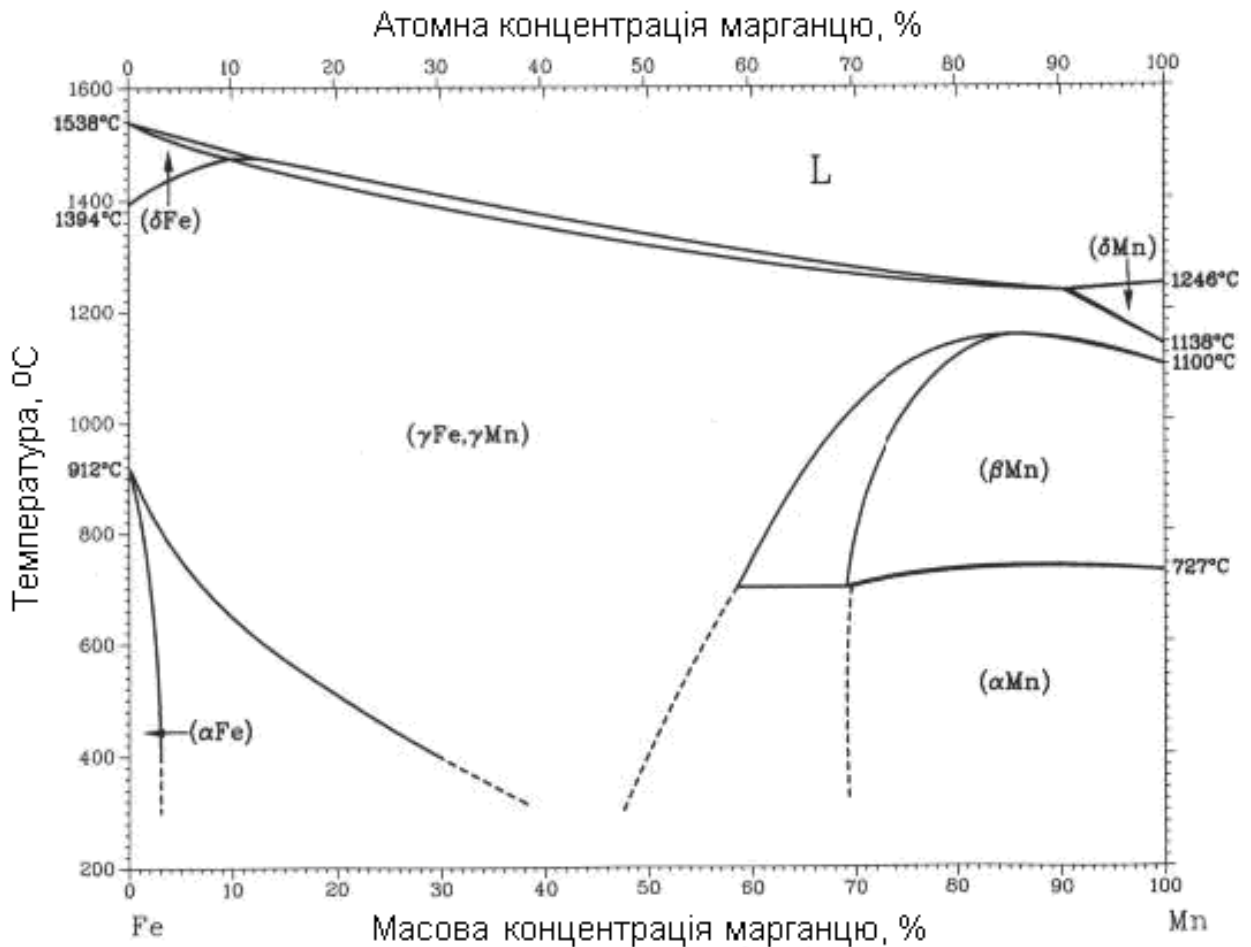


Рис. 1.4 Діаграма стану системи Fe-Mn [139]

В системі Fe-Ni наявний інтерметалід, склад якого наближений до  $\text{FeNi}_3$ , проте ця фаза має широку область гомогенності за концентрацією елементів. Згідно з [139] в цій системі також можливе утворення інтерметалідів  $\text{FeNi}$  та  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ .

Найбільшою різноманітністю фаз відрізняється діаграма стану системи Fe-Zn, на якій в області високих концентрацій цинку наявні декілька проміжних фаз та інтерметалідів, елементний склад та відповідні області гомогенності яких досі є предметом досліджень. За даними, наведеними в одному з найбільш авторитетних довідкових видань з діаграм стану та фазового складу металевих систем [139], у сплавах Fe-Zn, зокрема, наявні такі фази:  $\Gamma_1$  (з областю гомогенності 72-85% (мас.) Zn);  $\Gamma_2$  (78-83% Zn);  $\delta$  (89-93% Zn), яка близька за складом до стехіометричної формули  $\text{FeZn}_{10}$ , та  $\xi$  (94-95% Zn) або за стехіометричним складом –  $\text{FeZn}_{13}$ . Більш детально кристалографія фаз, наявних в системі Fe-Zn, розглядається в роботі [142].

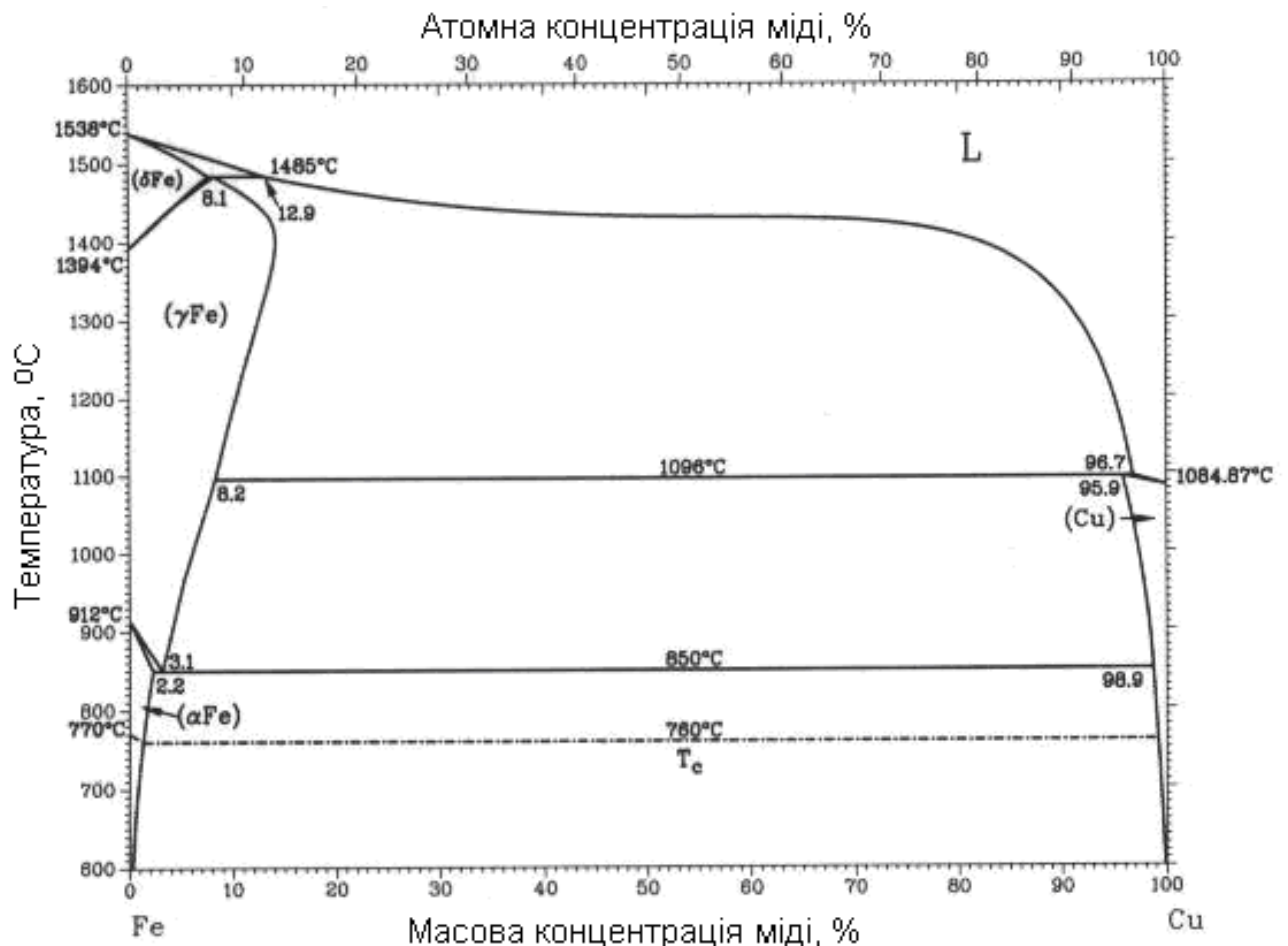


Рис. 1.5 Діаграма стану системи Fe-Cu [139]

Враховуючи факт аномального співосадження заліза та цинку, при якому швидкість осадження останнього є значно вищою, в



електрокристалізованих сплавах Fe-Zn слід очікувати наявність таких фаз навіть при невисокому вмісті цинку в електроліті. Досить щільне розташування проміжних фаз на діаграмі вказує на те, що їх наявність у покриттях може суттєво залежати від параметрів електролізу (щільності струму, температури, кислотності), сполучення яких будуть приводити до різного ступеня відхилення умов одержання покриттів від рівноважних.

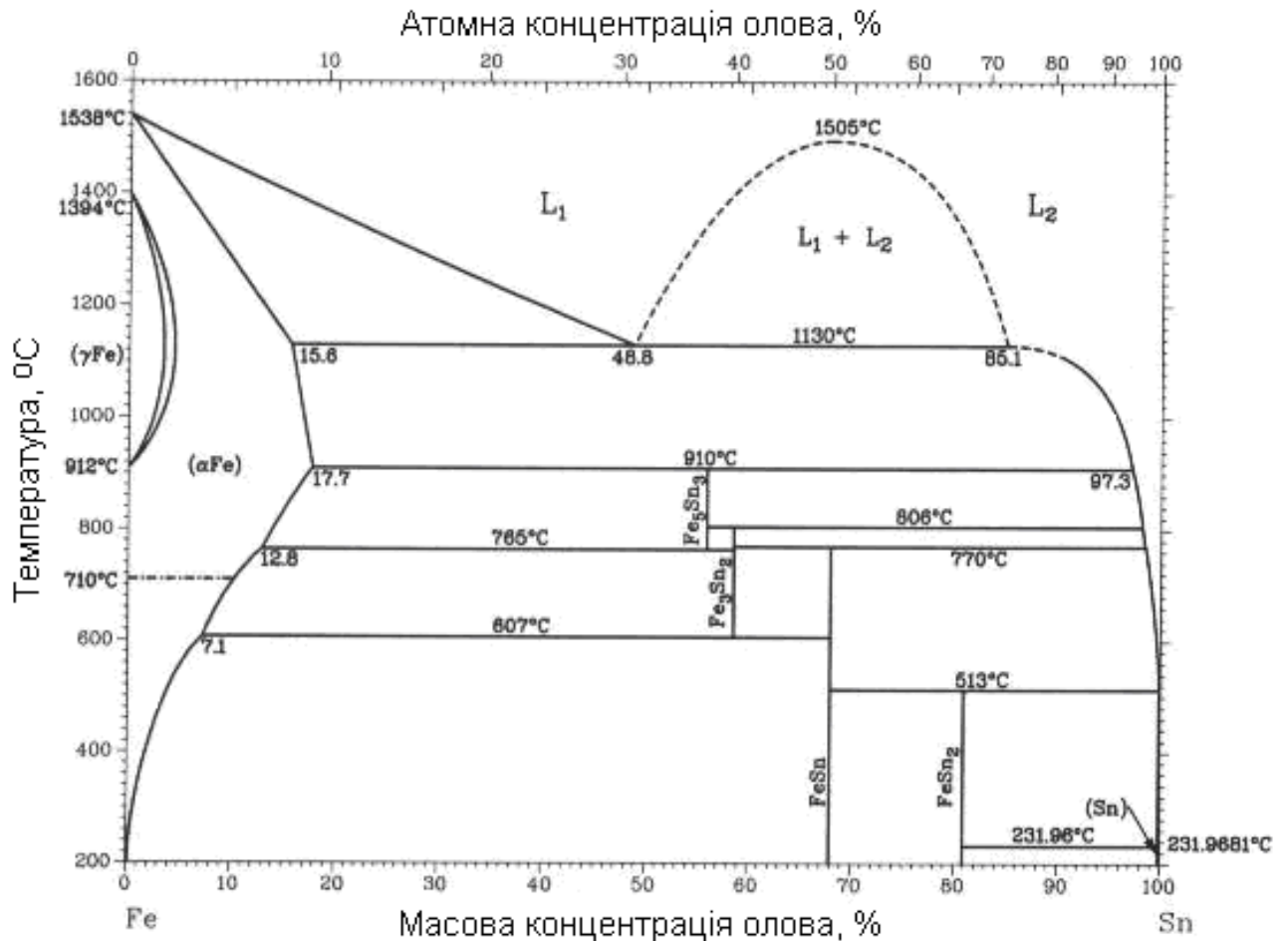


Рис. 1.6 Діаграма стану системи Fe-Sn [139]

Формування інтерметалідів в системах Fe-Mn та Fe-Cu, виходячи з їх діаграм стану, є маловірогідним.

#### **1.4. Електрокристалізовані покриття легованими сплавами на основі заліза**

Як показано вище, структуроутворення електрокристалізованого заліза, як і більшості інших чистих металів, що знайшли практичне застосування в якості електрокристалізованих покриттів, вивчено досить докладно. Але структурні дослідження сплавів на основі заліза не такі численні, що певною мірою можна пояснити відомими труднощами в одержанні сплавів електрохімічним способом, пов'язаними з необхідністю дотримання постійної концентрації в електроліті елементів, що співосаджуються з різними швидкостями.

Відомо, що істотний вплив на структуроутворення електрокристалізованих металів та сплавів мають технологічні параметри процесу осадження – щільність струму і температура електроліту [52, 83]. Для електрокристалізованого заліза вплив цих факторів на структуру покриттів вивчений досить докладно, проте очевидно, що процеси формування електрокристалізованих сплавів складніші, ніж чистих металів, і тому вимагають окремих експериментальних досліджень для кожної конкретної системи легування. На теперішній час дослідження процесів структуроутворення металевих матеріалів при електрокристалізації, які б привели до формування єдиної теорії, ще далекі від завершення, хоча і представлені значними роботами [52, 143-145]. У зв'язку з цим, аналіз експериментального досвіду попередніх дослідників становить великий науковий і практичний інтерес.

Слід зазначити, що як і для електрокристалізованого заліза, підвищення комплексу властивостей сплавів, одержаних способом електроосадження, може бути досягнуто не тільки за рахунок зміни фазового складу і характеристик мікроструктури електрокристалізованого матеріалу, але також і шляхом формування в них заданої кристалографічної текстури.

Так, аналіз літературних джерел показав, що одним із способів формування певної кристалографічної текстури електрокристалізованих металевих матеріалів може бути введення в електроліт мікродобавок іонів інших металів [144, 145]. Так, за даними цих робіт введення мікродобавок іонів  $\text{Sn}^{2+}$  в сульфатний електроліт для осадження сплаву Zn-Fe призвело до утворення в  $\eta$ -фазі покриттів досконалої аксіальної текстури  $\langle 00.1 \rangle$ , а інтенсивність відповідного текстурного максимуму більш ніж у 5 разів перевищувала інтенсивність неупорядкованого компонента. З урахуванням таких результатів дослідження кристалографічної текстури низьколегованих електрокристалізованих сплавів становить особливий інтерес.

Аналіз літературних джерел щодо електрокристалізованих сплавів на основі заліза показав, що з обраних для дослідження в даній роботі двокомпонентних систем, найбільшу увагу дослідників привертають сплави Fe-Zn – очевидно, у зв'язку з їх зростаючим застосуванням як корозійностійких покриттів сталевого листа [146-148]. Досить докладно досліджені електрокристалізовані сплави Fe-Cr та Fe-Ni, в той час як системам Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Sn приділяється значно менша увага. Слід зазначити зростаючий інтерес в літературних джерелах до потрійних сплавів Fe-Cr-Ni. В наступних підрозділах наводиться короткий аналіз найбільш цікавих літературних джерел, в яких наведені дані щодо структуроутворення електрокристалізованих сплавів обраних систем на основі заліза.

Серед досліджень інших електрокристалізованих сплавів на основі заліза (окрім обраних для даного дослідження) слід відзначити роботи В.В. Серебровського з співавторами, присвячені сплавам Fe-Mo [149-152] та Fe-W [149, 150, 152], а також дисертацію С.О. Богомолова [153], в якій як підсумок виконано комплексний аналіз впливу молібдену, вольфраму, титану та хрому на механізм та кінетику процесу електроосадження сплавів на основі заліза, їх структуру та механічні властивості. Безумовно, слід відзначити, факт одержання якісних сплавів Fe-Mo, Fe-W та Fe-Ti з водних розчинів, що стало можливим завдяки використанню в якості джерел відповідних легуючих

елементів таких специфічних речовин як молібдат амонію, вольфрамат натрію та тартрат титану. Проте, використання в хлоридному електроліті залізнення таких суттєво різних речовин, а також додатково – комплексоутворюючих речовин (лимонної кислоти для одержання сплавів Fe-Mo та Fe-W і сульфату амонію – для сплавів Fe-Ti) значно ускладнює відокремлення та порівняння впливу саме легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих покриттів через складність та різний характер реакцій та процесів, що відбуваються в електролітах різного складу.

**1.4.1. Електрокристалізовані сплави Fe-Zn.** Електрокристалізовані сплави системи Fe-Zn застосовуються переважно в якості корозійностійких покриттів сталевих листів [146, 148] і, з одного боку, відносяться до добре досліджених систем, проте з іншого, відрізняються важко прогнозованою різноманітністю. Також відомі випадки їх застосування і для відновлення розмірів зношених в процесі експлуатації деталей машин, наприклад – для відновлення посадочних місць корпусних деталей машин [154].

Аналіз численних літературних джерел показав, що сплави системи Fe-Zn, отримані з сульфатних [155-157], хлоридних [158-161], лужних [147, 162-164] електролітів вивчені досить докладно, хоча більшість робіт, як і для багатьох інших електрокристалізованих сплавів, присвячена переважно електрохімічним аспектам одержання покриттів, а структурним дослідженням не завжди приділяється достатньо уваги.

Слід зазначити, що фазовий склад сплавів системи Fe-Zn, як електрокристалізованих [135, 155, 160, 165], так і споріднених їм покриттів, одержаних шляхом відпалу гарячих цинкових покриттів на сталевій підкладці [166-168], вивчений досить докладно. В той же час, аналіз літературних джерел показав, що питанням дослідження фазового складу сплавів Fe-Zn з високим вмістом заліза присвячені тільки окремі роботи [156, 157, 159].

Фазовий склад покриттів Fe-Zn характеризується значною різноманітністю, відрізняється від рівноважного і сильно залежить від складу

електроліту та параметрів процесу електроосадження (щільності струму і температури).

В численних роботах [147, 148, 156, 158, 169] відзначаються ті або інші відмінності фазового складу електрокристалізованих покриттів Fe-Zn від рівноважної діаграми стану.

Так, в роботі [169] показано, що електрокристалізовані покриття двома сплавами Fe-Zn, які містять 11 та 18% (мас.) заліза, характеризується наявністю суміші  $\delta$  та  $\eta$ -фаз, які присутні на рівноважній діаграмі стану Fe-Zn, але у рівноважних умовах мають відповідати іншим концентраціям заліза. Згідно з діаграмою при вмісті заліза 11% у складі сплаву має бути наявна лише  $\delta$ -фаза, а при 18% – лише  $\eta$ -фаза. Тобто, фазовий склад досліджених сплавів не є рівноважним [169].

Автори дослідження [148] виявили, що у фазовому складі електрокристалізованих покриттів Fe-Zn із вмістом заліза 1,8 та 6% (мас.) містяться фази  $\eta$  та  $\delta_1$ , а у сплаві з 14% (мас.) заліза рентгенівський аналіз також виявив наявність фази  $\Gamma_1$ , що дещо відрізняється від рівноважного складу сплавів Fe-Zn згідно з діаграмою стану (див. рис.1.1).

В роботі [156] виявлена підвищена (у порівнянні з рівноважною) концентрація цинку в твердому розчині на основі  $\alpha$ -Fe.

Кристалографія і термодинаміка виявлених фаз системи Fe-Zn детально розглядаються в роботах [142] та [170] відповідно.

Крім того, для електрокристалізованих сплавів Fe-Zn ще раз слід відзначити так зване аномальне співосадження елементів [135, 136], при якому процес електроосадження більш електронегативного елементу (цинку) переважає над процесом осадження більш електропозитивного (заліза), причому за даними робіт [147, 162] в залежності від умов електролізу та складу електроліту характер співосадження може змінюватися на нормальний.

Слід також зазначити, що наведені в деяких роботах [135, 147] дифрактограми електрокристалізованих сплавів Fe-Zn вказують на складність

їх фазового складу і розшифровки дифрактограм (рис. 1.7), що в поєднанні з малою товщиною покриттів ускладнює повну ідентифікацію фаз.

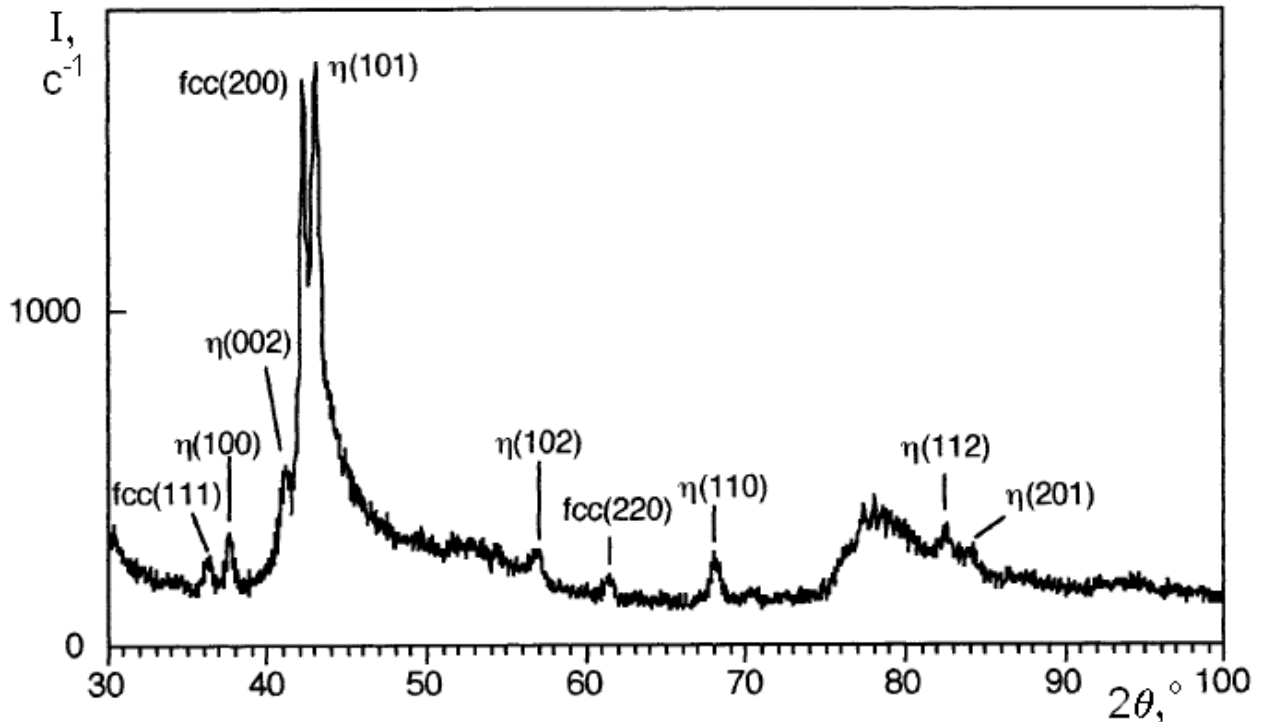


Рис. 1.7 Дифрактограма електрокристалізованого сплаву Fe-Zn, який містить 9% (мас.) Fe, осадженого з хлоридного електроліту [135]

**1.4.2. Електрокристалізовані сплави Fe-Cr.** Дві роботи [171, 172], які є частинами одного масштабного дослідження, спрямовані на вивчення складу, структури і магнітних властивостей електрокристалізованого сплаву Fe-Cr, осадженого з хлоридного електроліту із застосуванням гліцину як комплексоутворювача (рис. 1.8).

В цих роботах детально вивчено вплив таких параметрів, як щільність струму, кислотність та склад електроліту на склад покриттів. Привертає увагу використання в цих роботах широкого кола сучасних методів структурних досліджень – рентгенівської дифрактометрії, растрової та просвічуючої мікроскопії, спектрального аналізу. Результати досліджень, зокрема, показали, що при вмісті хрому 3,1% (ат.) у складі покриттів наявний твердий розчин на основі  $\alpha$ -Fe, в діапазоні від 4,5 до 22,4% (ат.) сплави містили метастабільну фазу, а покриття із вмістом хрому від 22,9 до 74,4% (ат.) характеризуються

наявністю аморфної фази. Одержані результати щодо фазового складу покриттів порівняні авторами з рівноважною діаграмою стану Fe-Cr, показано розбіжності, зумовлені термодинамічно нерівноважними умовами електроосадження покриттів.

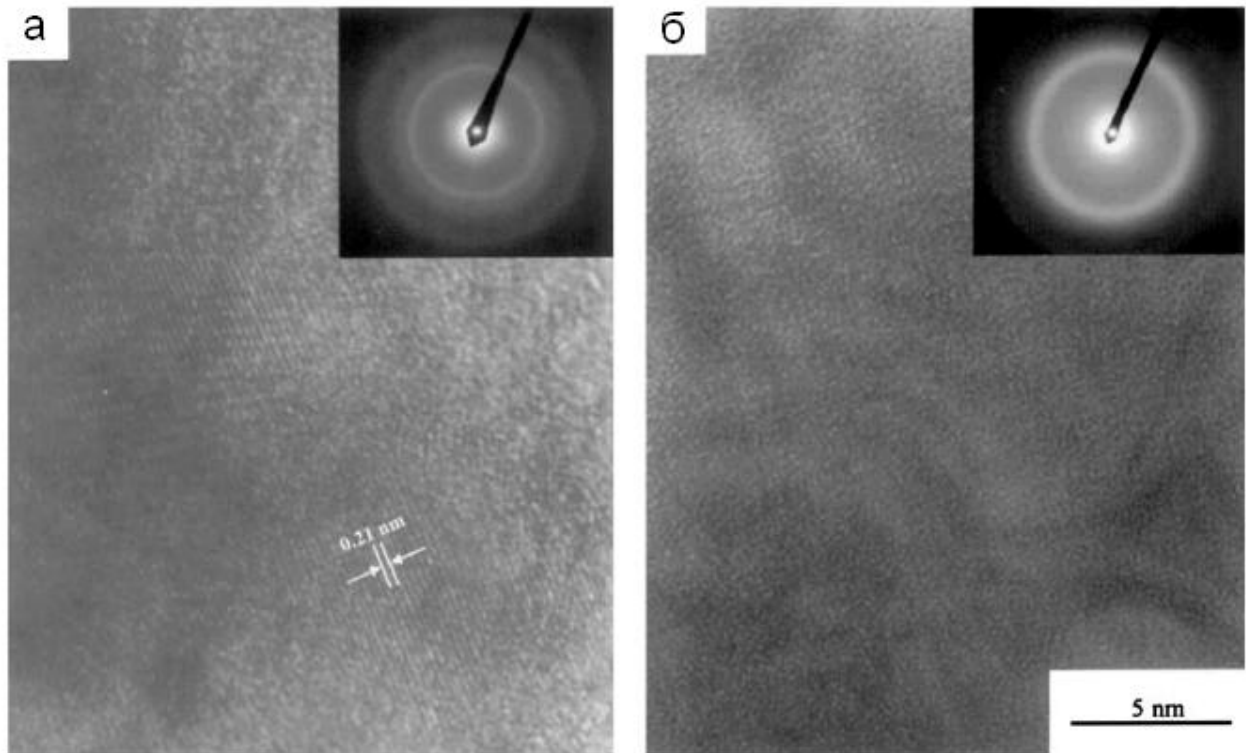


Рис. 1.8 Мікроструктура електрокристалізованих сплавів Fe-Cr, осаджених з хлоридного електроліту з домішкою гліцину, просвічуюча електронна мікроскопія, вміст хрому у покриттях, % (ат): а – 22,4; б – 74,4 [171]

На прикладі цих двох, безперечно, значних з точки зору структурних досліджень праць можна також звернути увагу на одну з об'єктивних складнощів у вивченні структури та властивостей електрокристалізованих матеріалів. Так, використання різних комплексоутворювачів та інших органічних речовин, приводить до істотних змін процесів структуроутворення, що дуже ускладнює порівняльний аналіз даних, одержаних різними дослідниками з використанням різних органічних домішок, оскільки буває досить складно з'ясувати, яким саме з факторів зумовлені певні зміни

структури – параметрами електролізу, типом та складом основних компонентів електроліту або ж органічними домішками.

Досвід електроосадження сплаву Fe-Cr з сульфатного електроліту із домішками аміноуксусної та хромової кислот описаний у виданні [55]. Одержані гладкі та блискучі покриття містили близько 30% хрому, мали підвищену корозійну стійкість і мікротвердість на рівні 6,0 ГПа.

В роботі [173] електрокристалізовані покриття сплавом Fe-Cr з вмістом хрому до 7% осаджували із застосуванням асиметричного змінного струму з сульфатного електроліту з додаванням азотистого хрому.

В цілому, слід відзначити малий обсяг літературних даних щодо структуроутворення і, взагалі, одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Cr у порівнянні, наприклад, з Fe-Zn та Fe-Ni, що очевидно пов'язане з відомими технологічними складнощами у осадженні хрому з електролітів, що містять іони тривалентного хрому.

**1.4.3. Електрокристалізовані сплави Fe-Ni.** Автори роботи [137] досліджували склад, структуру і механічні властивості електрокристалізованих сплавів Fe-Ni, осаджених як з сульфатного, так і з хлоридного електролітів. Досліджено вплив складу електроліту і параметрів електролізу на структурні параметри, виявлено істотну залежність складу покриттів від щільності струму. Показано, що введення нікелю в електроліт залізнення приводить до зміни текстурованої структури електрокристалізованого заліза на дрібнозернисту ламелярну. Аномальний характер співосадження нікелю з залізом, при якому більш електропозитивний нікель, тим не менш, поступається більш електронегативному залізу у швидкості осадження, спостерігався як для сульфатного, так і для хлоридного електролітів.

В роботі [174] досліджували нанокристалічні сплави Fe-Ni, електроосажені із застосуванням подрібнюючих домішок до електроліту, склад яких в роботі на наводиться. Показано, що сплави з малим вмістом нікелю мають об'ємноцентровану кубічну решітку, сплави з високим вмістом – гранецентровану кубічну, а при вмісті нікелю  $40 \pm 10\%$  (мас.) в складі покриттів



наявні обидві фази (рис. 1.9). В роботі також досліджені фізичні і механічні властивості сплавів Fe-Ni.

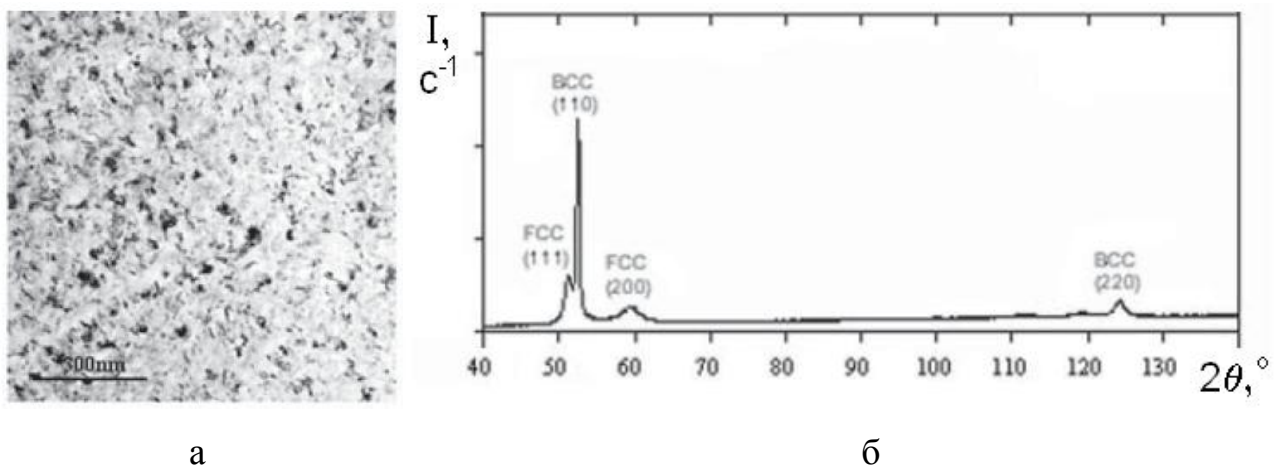


Рис. 1.9 Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) електрокристалізованого сплаву Fe-Ni, який містить 42% (мас.) Ni, осадженого імпульсним електролізом з електроліту з органічними домішками [174]

В роботі [175] досліджували електрокристалізований сплав Fe-Ni завтовшки 3 мкм, осаджений з сульфатно-хлоридного електроліту на підкладку з нержавіючою феритної сталі. Одержаний сплав містив 58% (мас.) нікелю. Автори виконали рентгенівський фазовий аналіз, констатували формування сплаву Fe-Ni і установили наявність переважних орієнтувань  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 200 \rangle$ , проте пояснення щодо складу виявленої фази в тексті відсутні, а коректність позначень на наведеній дифрактограмі викликають певні сумніви.

Автори роботи [84] одержували нанокристалічні електрокристалізовані покриття сплавом Fe-Ni з мішаного сульфатно-хлоридного електроліту із застосуванням імпульсного електролізу. Розмір кристалів в таких сплавах, який визначали тільки рентгенівським дифрактометричним методом, склав близько 10 нм. Проте підтвердження одержаного результату електронно-мікроскопічним методом авторами, очевидно, не здійснювалось.

В роботі [176] досліджували склад, морфологію і мікротвердість електрокристалізованих сплавів Fe-Ni, осаджених з сульфатного електроліту з

додаванням борної кислоти. Встановлено, що збільшення співвідношення концентрацій Ni/Fe в електроліті і щільності струму приводять до подрібнення зерен в осадах і підвищення їх мікротвердості.

Робота [177] присвячена дослідженню впливу сахарину на структуроутворення електрокристалізованого сплаву Fe-Ni, який містив 36% (мас.) нікелю і осаджувався з сульфатно-хлоридного електроліту методом імпульсного електролізу. Електроосадження без сахарину не давало можливості одержувати суцільні покриття через високий рівень внутрішніх напружень. При введенні сахарину в концентрації 3 г/л з даного електроліту осаджувались гладкі та блискучі покриття, до складу яких входили фази з об'ємноцентрованою та гранецентрованою кубічною решітками, причому остання складалась з нанорозмірних зерен з переважними орієнтуваннями  $\langle 111 \rangle$  та  $\langle 200 \rangle$ . При концентрації сахарину більш ніж 4,5 г/л поверхня покриттів ставала шорсткою та матовою, що пов'язане з формуванням аксіальної текстури  $\langle 100 \rangle$  у фазі з об'ємноцентрованою кубічною решіткою.

Роботи [178-180] присвячені розробці складу електролітів та іншим електрохімічним аспектам процесу одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Ni.

В результаті роботи [181] з сульфатно-сульфатного електроліту з домішками органічних речовин електроосаджено нанокристалічні покриття Fe-Ni, що містять 43-56% Ni. Досліджені сплави є однофазними з гранецентрованою кубічною решіткою та розмірами кристалів близько 15 нм і відрізняються підвищеною пластичністю.

Подібні результати одержані також авторами праці [182] при електроосадженні сплавів Fe-Ni, що містять 45-78% Ni, на кремнієву підкладку. Розмір кристалів склав 10-30 нм, а фазовий склад також представлений лише твердим розчином з гранецентрованою кубічною решіткою.

Автори праць [183] та [184] одержували способом електроосадження тонкі плівки сплавів Fe-Ni завтовшки 5-500 нм, які містили 50-58 та 19% Fe

відповідно. Показаний суттєвий вплив розміру кристалів та шорсткості поверхні на фізичні властивості сплавів.

Вцілому, аналіз літературних джерел показує, що електрокристалізовані сплави Fe-Ni можна віднести до порівняно добре досліджених систем, проте вивчення структурних параметрів покриттів та їх залежностей від вмісту нікелю, а також умов електроосадження не можна вважати завершеними через суттєвий вплив на ці параметри як складу електроліту, так і режиму процесу електроосадження.

**1.4.4. Електрокристалізовані сплави Fe-Cr-Ni.** Трикомпонентні сплави цієї системи слід згадати через досить великий інтерес дослідників, виявлений у літературних джерелах. Проте, осадження трикомпонентних сплавів електрохімічним способом пов'язане з певними складнощами у підтриманні сталої концентрації трьох металів в електроліті, які хоча й мають відносно близькі значення стандартних електродних потенціалів, однак осаджуються зазвичай із значно різними швидкостями. Тому в літературних джерелах, звісно, більша увага приділяється розробці електролітів і способів осадження таких сплавів, ніж їх структурним дослідженням. Дослідження одержаних покриттів більше спрямовані на аналіз властивостей і, зокрема, особливостей корозійної поведінки сплавів [185, 186].

Однак, поряд з роботами, присвяченими суто електрохімічним питанням [187] останнім часом з'являються окремі праці, в яких для аналізу зразків застосовують рентгенівську дифрактометрію [185, 188].

Так, в роботі [185] виконаний аналіз дифрактограм електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni, який осаджувався з хлоридного електроліту і містив близько 25% (ат.) хрому та 25% (ат.) нікелю, показав наявність дуже широкого дифракційного максимуму, що свідчило про формування аморфної структури сплаву (рис. 1.10).

В роботі [188] на дифрактограмах електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni, осадженого з хлоридного електроліту, також було виявлене поширення дифракційних максимумів, проте автори стверджують наявність

дрібнокристалічної  $\gamma$ -фази з гранецентрованою кубічною решіткою, а не аморфної структури, однак вихідні дифрактограми в публікації не наведені, що унеможливило порівняння з даними згаданої вище роботи [185].

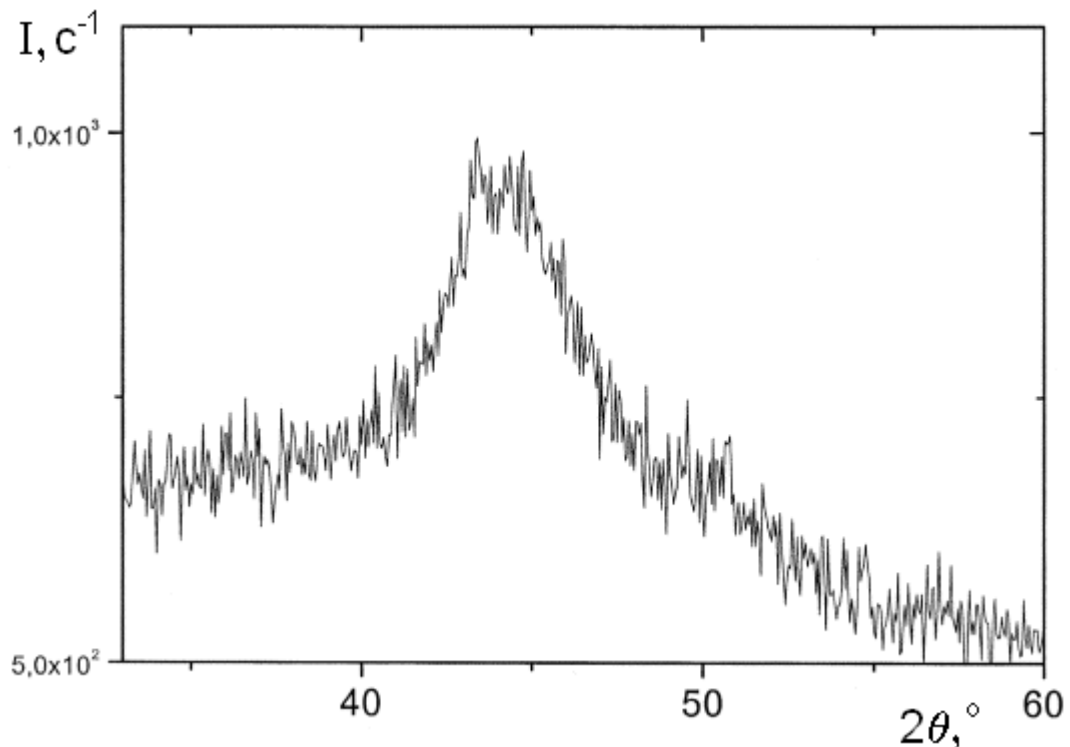


Рис. 1.10 Дифрактограма електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni, який містить 25% (ат.) Cr та 25% Ni, осадженого з хлоридного електроліту з домішкою борної кислоти [185]

Огляд більш ранніх літературних джерел з проблем одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni станом на початок 1970-х років наведений у роботі [189].

Слід зазначити, що електроосадження сплавів системи Fe-Cr-Ni здійснювалось з електролітів різного типу [189], проте в останні роки більше уваги приділяється одержанню таких покриттів з хлоридних електролітів [185, 186, 188].

Певний інтерес може становити осадження сплавів Fe-Cr-Ni з сульфатних електролітів і подальші структурні дослідження одержаних покриттів. Вцілому дослідження електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni,

безперечно, становлять науковий і практичний інтерес, хоча їх одержання пов'язане з певними труднощами.

**1.4.5. Електрокристалізовані сплави Fe-Mn.** Сплави системи Fe-Mn, одержані способом електроосадження, слід віднести до малодосліджених стосовно вивчення структурних особливостей. Певною мірою це пов'язане із складнощами електроосадження марганцю з водних розчинів, зумовлених значенням електронегативності цього металу.

В роботі [190] проведені певні дослідження структури та складу покриттів Fe-Mn, проте одержаних з хлоридного електроліту на основі диметилформаміду (тобто, з неводного розчину). Рентгенівський фазовий аналіз і растрова електронна мікроскопія одержаних покриттів, які містили до 72% (ат.) марганцю, показали, що вони мають гомогенну аморфну структуру, а морфологія характеризується наявністю сферичних утворень (рис. 1.11), на поверхні яких помічені ознаки нанорозмірних пор.

Робота [191] присвячена розробці електролітів для електроосадження покриттів сплавами залізо-марганець з підвищеним комплексом властивостей. Значна увага приділяється автором таким властивостям, як опору зносу та корозійній стійкості.

В роботі [192] одержували електрокристалізовані сплави Fe-Mn з сульфатного електроліту, проте дослідження було спрямоване лише на магнітні властивості покриттів без вивчення структурних особливостей сплавів.

В більш ранній роботі [56] успішно одержували покриття сплавом Fe-Mn задовільної якості з високим рівнем твердості і адгезії до підкладки. Такі покриття, одержані з сульфатного електроліту, містили 0,7-1,2% (мас.) марганцю, а з хлоридного електроліту – 0,4-0,6 % (мас.). Відмічено, що при вмісті марганцю в електрокристалізованих сплавах більш ніж 2% якість покриттів є незадовільною. Проте жодних результатів структурних досліджень таких сплавів в роботі не наведено.

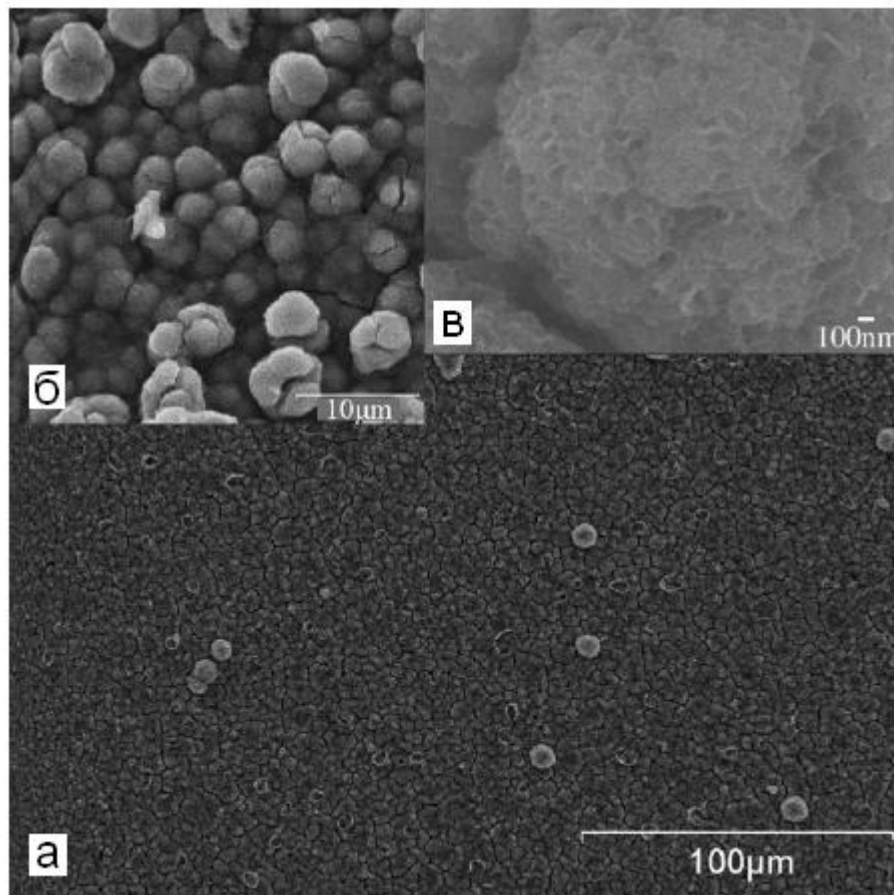


Рис. 1.11 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Mn, осадженого з хлоридного електроліту на основі диметилформаміду [190]

Таким, чином, електрокристалізовані сплави системи Fe-Mn, безперечно, слід віднести до таких сплавів на основі заліза, що потребують подальших структурних досліджень.

**1.4.6. Електрокристалізовані сплави Fe-Cu.** Питанням структуроутворення сплавів Fe-Cu присвячені лише декілька літературних джерел.

В роботі [193] одержували та досліджували електрокристалізовані покриття сплавами Fe-Cu завтовшки 4-40 мкм, призначені для роботи в умовах тертя на сталі та чавуні. Електроосадження здійснювали з хлоридно-аміакатного електроліту. Робота переважно присвячена електрохімічним аспектам процесу електроосадження, проте містить певні результати структурних досліджень. Зокрема, встановлено, що утворення сплаву Fe-Cu

супроводжується диспергуванням структурних елементів при співосадженні заліза з міддю. Ступінь диспергування зростає при збільшенні концентрації іонів міді в електроліті. Показано, що характер структурних елементів, динаміка їх зростання сильно залежить від тривалості електролізу і щільності струму. Результати дифрактометричного аналізу показали наявність у зразках твердих розчинів на основі міді та заліза, а також інтерметаліду міді із залізом, проте його стехіометрична формула в роботі не наведена.

В роботах [79, 194] досліджували надтонкі покриття Fe-Cu, електроосаджені з пірофосфатного електроліту. Поряд з результатами, одержаним методом вольтамперометрії та іншими електрохімічними методами, роботи містять також результати дослідження магнітних властивостей сплаву і певні дані щодо структурних досліджень. Зокрема, в осадах виявлені нанокристали міді, встановлено, що досліджений сплав залізо-мідь являє собою механічну суміш нанокристалів міді в залізній матриці.

Більш детальні структурні дослідження електрокристалізованих сплавів Fe-Cu з визначенням морфології (рис. 1.12), фазового складу, розміру зерен покриттів в залежності від щільності струму при електроосадженні проведені в роботі [195].

Покриття Fe-Cu в роботі [195] одержували з сульфатного електроліту з додаванням борної кислоти. Структура сплавів являє собою суміш кристалів міді та  $\alpha$ -Fe (рис. 1.12). Для цих двох фаз характерна підвищена інтенсивність дифракційних максимумів (111) та (110) відповідно. Збільшення щільності струму в діапазоні від 0,5 до 40 А/дм<sup>2</sup> приводить до збільшення вмісту заліза у покриттях і підвищення інтенсивності максимуму (110) на дифрактограмах. Проте, в роботі не наводяться дані щодо структури заліза, одержаного з такого електроліту без додавання міді, що дещо ускладнює виявлення саме впливу наявності міді в електроліті на структуроутворення електрокристалізованого заліза.

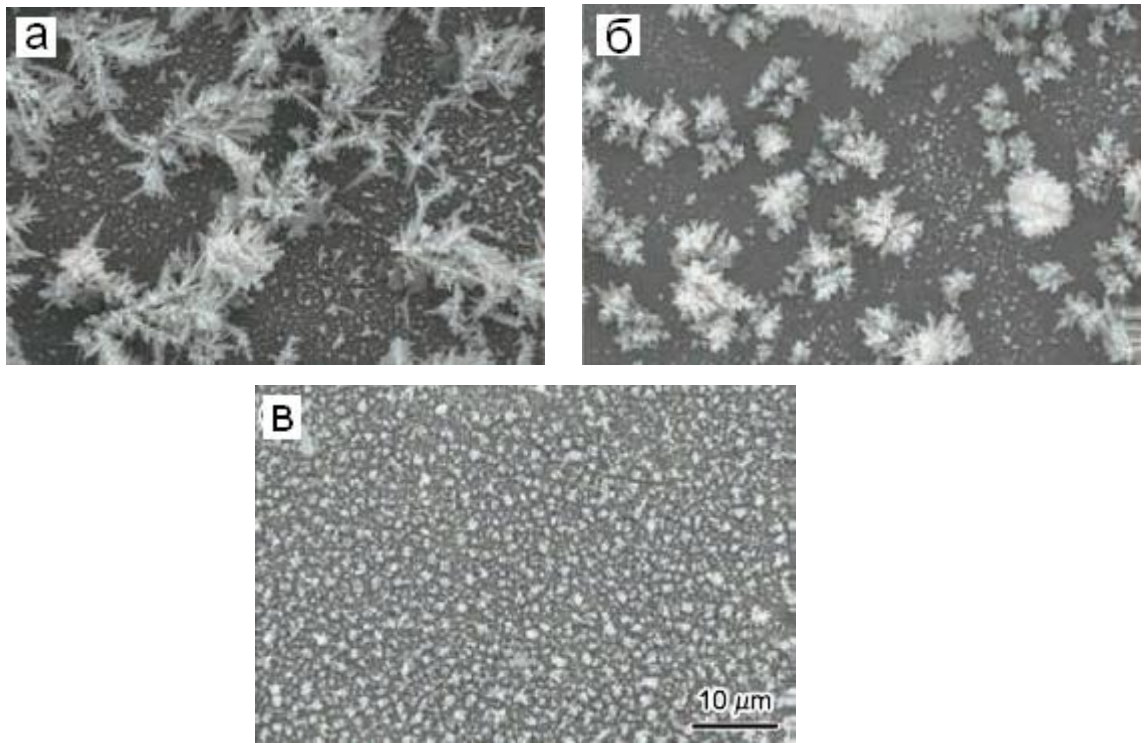


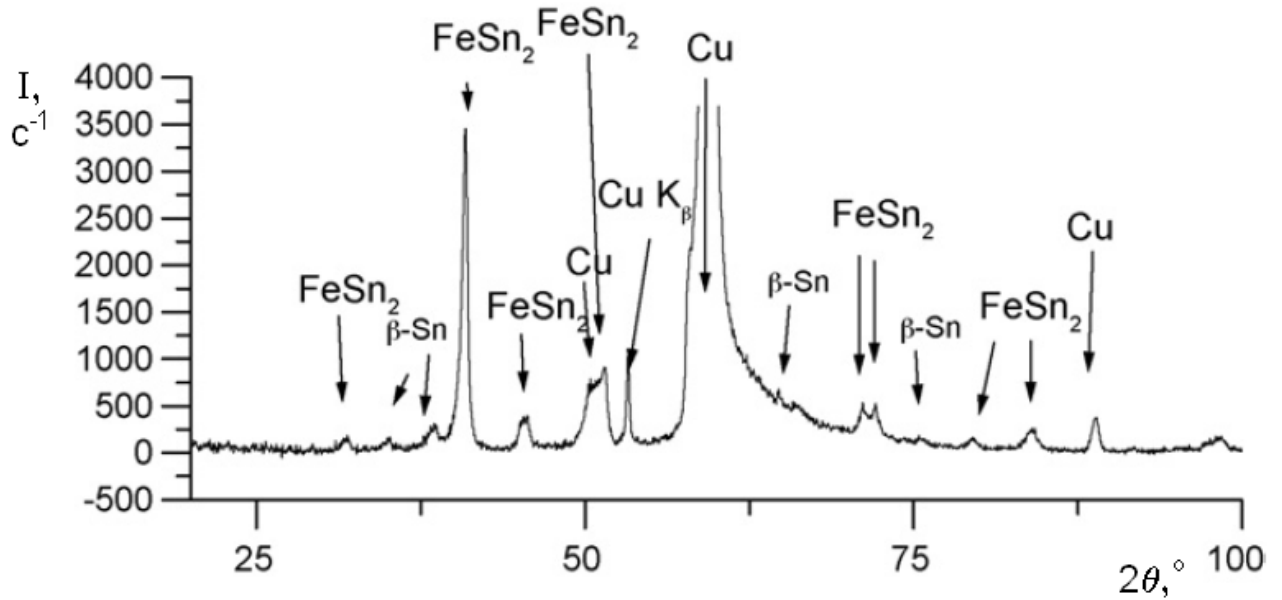
Рис. 1.12 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cu, осадженого з сульфатного електроліту з домішкою борної кислоти при різній щільності струму: а – 5 мА/см<sup>2</sup>; б – 20 мА/см<sup>2</sup>; в – 40 мА/см<sup>2</sup> [195]

**1.4.7. Електрокристалізовані сплави Fe-Sn.** Виконаний авторами роботи [196] пошук джерел щодо успішного електроосадження сплавів системи Fe-Sn станом на 2009 рік не показав наявності відповідних робіт. Проте в самій праці [196] розроблений глюконатний електроліт, придатний для одержання якісних покриттів сплавами цієї системи. Авторами цієї роботи для одержаних покриттів виконаний рентгенівський дифрактометричний та електрооно-мікроскопічний аналіз. Встановлено, що при щільності струму 0,5 А/дм<sup>2</sup> з розробленого електроліту осаджуються покриття, основною фазою яких є інтерметалід FeSn<sub>2</sub> (рис. 1.13, а), і додатково містять невелику кількість β-Sn. Зразки покриттів, електроосаджені при щільності струму 2 А/дм<sup>2</sup>, складаються переважно з нерівноважної аморфної фази і додатково містять невелику кількість інтерметаліду FeSn<sub>2</sub> (рис. 1.13, б).

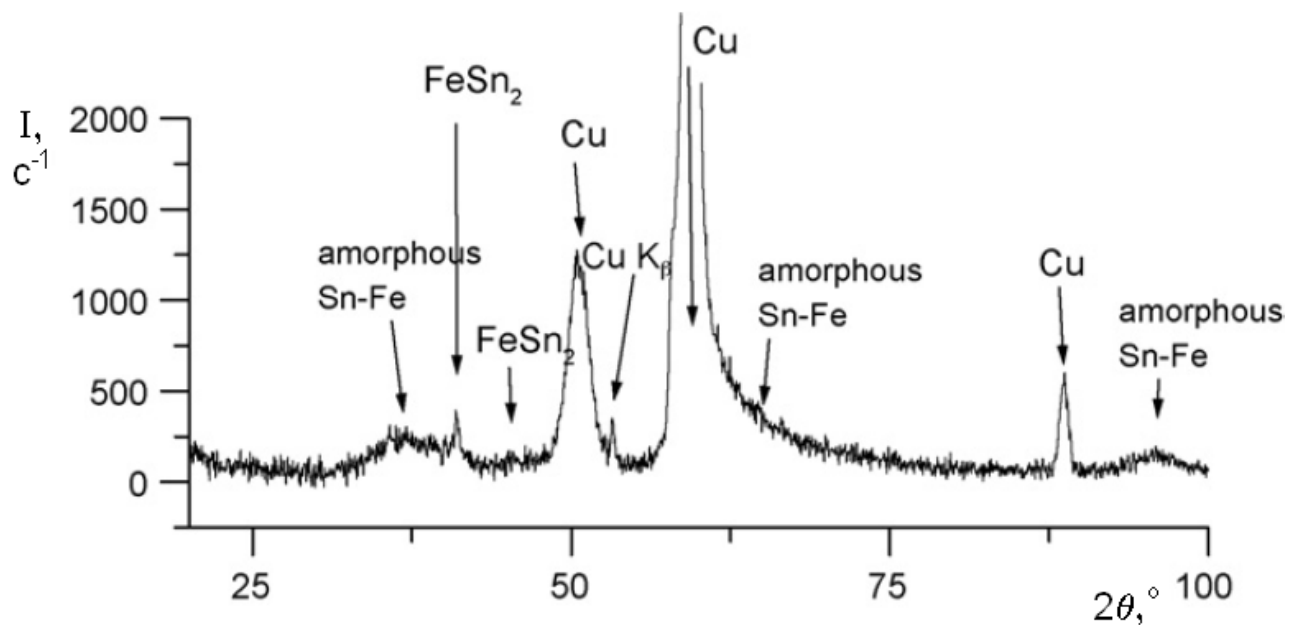
Слід згадати також виявлене в роботі [197] формування тонкого шару інтерметаліду FeSn<sub>2</sub> завтовшки менш ніж 0,01 мкм при електроосадженні олова



(без легуючих елементів) з сульфатного електроліту на сталеву підкладку, що підтверджує схильність олова, що електроосаджується, до формування інтерметаліду саме цього стехіометричного складу.



а



б

Рис. 1.13 Дифрактограми електрокристалізованих сплавів Fe-Sn, осаджених з глюконатного електроліту при різній щільності струму: а – 5 мА/см<sup>2</sup>; б – 20 мА/см<sup>2</sup> [196]

Виявлені факти формування інтерметалідів при електроосадженні, а також їх різноманітність на діаграмі стану системи Fe-Sn (див. рис. 1.6), безперечно, спонукають до подальших структурних досліджень таких сплавів, одержаних при інших умовах і складах електролітів.

### **1.5. Вибір напрямку і постановка задач дослідження**

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

Як показано вище, очевидно, що в якості легуючих елементів слід обрати метали, які можуть електроосаджуватись з водних розчинів їх солей, що зумовлене значеннями їх електродних потенціалів. Проте, з огляду на практичну доцільність, область застосування сплавів на основі заліза, екологічну безпеку виробництва і вартість легуючих елементів, в цьому дослідженні з розгляду мають бути виключені такі потенційно можливі метали, як наприклад, кобальт, кадмій, галій, індій, благородні метали тощо. Тому, в якості легуючих елементів електрокристалізованого заліза для даного дослідження обрано такі метали, як цинк, хром, нікель, марганець, мідь та олово.

Аналіз впливу легуючих елементів за літературними даними ускладнюється тим фактом, що розглянуті роботи, як правило стосуються якогось одного (лише інколи – двох-трьох) типу сплавів, а повноцінне порівняння даних структурних досліджень різних публікацій часто є

неможливим через суттєвий вплив складу електролітів, параметрів електроосадження, стану поверхні і операцій підготовки підкладки та інших факторів, які в роботах різних авторів можуть суттєво відрізнятись. Тому, експериментальні дослідження закономірностей впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення [42], безперечно, потребують подальшого розвитку, а дані щодо такого впливу підлягають узагальненню та систематизації.

Існуючі літературні дані з цього питання не можна вважати вичерпними. Так, наприклад, для відносно добре досліджених сплавів Fe-Ni, тим не менш, відносно мала увага приділяється кристалографічній текстурі електрокристалізованих покриттів. Дослідження такої поширеної системи як Fe-Zn також не можна вважати завершеними через різноманітність фаз, що утворюються в таких сплавах в залежності від обраного електроліту і умов електроосадження. Особливий інтерес становлять експериментальні дослідження сплавів Fe-Cr-Ni через складність спільного впливу хрому та нікелю на формування структури електрокристалізованих покриттів. Наведені в літературі дані щодо впливу на процеси електрокристалізації заліза таких елементів, як марганець, мідь, олово – зовсім малочисленні.

При вивченні впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення покриттів особливий інтерес викликає дослідження переважних орієнтувань кристалів – кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза, бо матеріали, одержані способом електроосадження, як правило, мають яскраво виражену текстуру, що зумовлене спрямованою дією іонів металів на матеріал, що формується в процесі електроосадження. Як відомо, наявність кристалографічної текстури має суттєвий вплив на властивості матеріалів. Проте, вплив легуючих елементів на процеси формування текстури електрокристалізованого заліза до цього часу системно не розглядався. Тому експериментальні й теоретичні дослідження в цій області є необхідними для подальшого розвитку уявлень про структуроутворення електрокристалізованих сплавів, а виявлення

закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза [42] є актуальною науковою проблемою.

Таким чином, метою даної 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.

Крім того, аналіз літературних джерел показав, що дослідження тонких електрокристалізованих металевих покриттів потребує застосування специфічних експериментальних методів. Описані в літературних джерелах [52, 53, 198] методики, хоча і охоплюють досить широке коло досліджуваних структурних параметрів і властивостей електроосаджених покриттів, проте на теперішній час не задовольняють повною мірою сучасних науково-дослідних потреб.

Зокрема, ретельний аналіз існуючих експериментальних методик виявив певні складнощі з автоматизацією і підвищенням продуктивності процесу визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах із застосуванням цифрової обробки електронно-мікроскопічних зображень, а також з достовірністю визначення залишкових напружень в зразках електрокристалізованих покриттів.

Так, цифрова обробка електронно-мікроскопічних зображень пов'язана з певними складнощами при автоматизованому виявленні границь структурних складових на зразках покриттів, які через малу товщину не піддаються операціям традиційної підготовки мікрошліфів. А певні труднощі при визначенні макронапружень пов'язані з використанням шару ізолюючого матеріалу на зворотному боці зразків, що негативно впливає на точність одержуваного результату. Більш детально необхідність розробки відповідних методів дослідження покриттів показана і обґрунтована в Розділі 2.

Таким чином на основі проведеного вище аналізу для досягнення сформульованої мети в роботі поставлені наступні задачі дослідження:

- 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.

## РОЗДІЛ 2

### ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА І ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### **2.1. Загальна методика дослідження. Технологічні методи одержання покриттів**

Загальна методика дослідження містить наступні послідовні етапи:

- одержання покриттів способом електроосадження з водних розчинів солей металів;
- дослідження структури та складу одержаних електрокристалізованих покриттів методами рентгенівського фазового та текстурного аналізів, оптичної та растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, профілографії та профілометрії поверхні тощо;
- випробування та розрахункове визначення показників властивостей покриттів;
- пошук взаємозв'язків між структурою та властивостями одержаних покриттів.

Для електроосадження покриттів було обрано один з найбільш простих та екологічно безпечних відомих в літературних джерелах [55, 67, 68] електролітів залізнення без органічних домішок, який містить сульфат заліза (II) та сульфат алюмінію (III) в якості допоміжної буферної речовини. Використання відносно простого сульфатного електроліту дозволило дещо зменшити кількість факторів, які впливають на процеси структуроутворення, зокрема, виключити важко прогнозований вплив органічних речовин, що сприяло одержанню більш достовірних результатів саме із впливу легуючих елементів на формування структури та складу електрокристалізованих сплавів на основі заліза.

Використання відомого електроліту також дозволило взяти за основу оптимізовані попередніми дослідниками параметри електролізу (щільність струму та температуру електроліту) й, таким чином, скоротити попередній

технологічний етап дослідження і зосередитись саме на структурних дослідженнях та впливі легуючих елементів на структуроутворення сплавів, оскільки дана робота присвячена не електрохімічним, а матеріалознавчим аспектам процесів формування покриттів.

Легуючі елементи вводилися в обраний сульфатний електроліт у вигляді іонів, тобто солей легуючих елементів, які дисоціюють у водному розчині на катіони металів та аніони кислотного залишку. Щоб запобігти небажаного для запланованого дослідження впливу та хімічної взаємодії аніонів різного типу, всі легуючі елементи вводилися в електроліт тільки у вигляді сульфатів.

Зокрема, метали, які обрані для даного дослідження в якості легуючих елементів через їх потенційну можливість електроосаджуватись з водних розчинів солей і практичну доцільність застосування у сплавах на основі заліза, вводилися в електроліт залізнення у вигляді таких сульфатів:

- цинк –  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- хром –  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- нікель –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- марганець –  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- мідь –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- олово –  $\text{SnSO}_4$ .

Максимальну концентрацію легуючих елементів з огляду на практичну доцільність було обмежено рівнем 40 г/л (в перерахунку на іони металу). При цьому концентрація іонів заліза в обраному електроліті постійно (для всіх експериментів) складала 80 г/л.

Досліджувану товщину покриттів було обрано, з одного боку – з точки зору практичної придатності електрокристалізованих сплавів, а з іншого боку – виходячи з потенційних можливостей наявного дослідницького обладнання і інтересу до вивчення покриттів без відділення від сталеві підкладки, оскільки будь-які операції відділення покриттів (механічні, хімічні, електрохімічні або інші) певною мірою впливають на структурний стан останніх, що в свою чергу впливає на достовірність одержуваних результатів.

Таким чином, покриття електрокристалізованим залізом та сплавами на його основі завтовшки від 1 до 150 мкм одержували в лабораторних умовах 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), обраного за рекомендаціями [56], 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 двократно знежирювали за допомогою оксиду магнію MgO, промивали у дистильованій воді і декапирували у 10% розчині сірчаної кислоти.

Електроліз здійснювали із застосуванням розчинного залізного анода. Площа поверхні одержуваних зразків основної серії складала 0,1 дм<sup>2</sup>, об'єм електроліту в стандартній електрохімічній комірці складав 0,5 дм<sup>3</sup>. Нанесення покриттів здійснювали з одного боку зразків, інший бік поверхні був ізольований від електроліту інертною полімерною плівкою. Після закінчення електролізу зразки промивали у дистильованій воді і сушили у струмені теплого повітря.

Первинний аналіз якості одержаних покриттів для оцінки придатності обраних параметрів режиму електроосадження для кожного із досліджуваних сплавів здійснювали візуально згідно з вимогами ГОСТ 9.302-88 [199].

Товщину одержаних покриттів визначали гравіметричним методом відповідно до ГОСТ 9.302-88 [199] гравіметричним методом, згідно з яким вимірювали масу зразків шляхом зважування на аналітичних вагах до та після нанесення покриттів. Точність визначення товщини покриттів гравіметричним методом складає не менше ±10%.



Вихід заліза за струмом для процесу нанесення електрокристалізованого заліза та сплавів з малим вмістом легуючих елементів (до 4% мас.) розраховували згідно з законом Фарадея за формулою [52]

$$BC = \frac{m}{q \cdot I \cdot t} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де  $m$  – маса покриття, визначена гравіметричним методом, г,

$q$  – електрохімічний еквівалент заліза (II), г · А / сек.,

$I$  – сила струму, А,

$\tau$  – тривалість електроосадження, сек.

Виходячи із розрахованого значення виходу заліза за струмом, додатково обчислювали вихід водню за струмом  $BC_{H_2} = 100\% - BC$  як характеристику інтенсивності побічної реакції виділення водню, що відбувається на катоді під час процесу електроосадження заліза та його сплавів.

## **2.2. Методи дослідження структури та складу електрокристалізованих покриттів**

Виходячи з обраної теми, мети та поставлених задач, основна увага в роботі приділялась структурним дослідженням електрокристалізованих сплавів на основі заліза, а також електрокристалізованого заліза без легування (для порівняння структурних параметрів). Застосовані методи дослідження структури та визначення складу одержаних покриттів зведені у табл. 2.1.

Первинний аналіз макроструктури і якості покриттів здійснювали візуально. При цьому особливу увагу звертали на прояви крайового ефекту, дендритоутворення, пригару, утворення матової поверхні та інших характерних дефектів електроосаджених покриттів. Більш детальний аналіз дефектів поверхні покриттів виконували методом оптичної мікроскопії на мікроскопі Eріquant.

## Основні методи структурних досліджень електрокристалізованих покриттів

Предмет дослідження	Метод дослідження і устаткування
макро- та мікро- дефекти будови	візуальний огляд та оптична мікроскопія (Epiquant)
шорсткість поверхні	профілометрія та профілографія (Профілограф-профілометр 252)
морфологія та мікроструктура	растрова електронна мікроскопія (РЭМ-106И), метод автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах
фазовий склад	рентгенівський фазовий аналіз (модернізований ДРОН-2)
елементний склад	енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз (РЭМ-106И)
концентрація твердих розчинів	розрахунковий метод Любарди
кристалографічна текстура	рентгенівський текстурний аналіз (модернізовані ДРОН-2, ДРОН-3)

Шорсткість поверхні сплавів досліджували на приладі Профілограф-профілометр 252 з побудовою профілограм і визначенням основних висотних параметрів шорсткості –  $R_a$  і  $R_{max}$ .

Морфологію електрокристалізованого заліза і сплавів на його основі досліджували стандартним методом растрової електронної мікроскопії в режимі вторинних електронів на мікроскопі РЭМ-106И при значенні прискорюючої напруги 20 кВ. При цьому поверхня зразка не піддавалась жодним підготовчим операціям, що дозволило безпосередньо спостерігати

форми росту кристалів, сформованих в процесі електроосадження, та відповідний мікрорельєф поверхні.

Мікроструктуру покриттів у поперечному перетині досліджували на мікроскопі РЭМ-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-100СХ (прискорююча напруга 100 кВ), одержуючи зображення структури у світлому та темному полі, а також результат мікродифракції. Зразки покриттів для цих досліджень готували методом електрохімічного полірування. Для цього поверхню досліджуваних зразків зі сторони поверхні покриття ізолювали тонкою тефлоною плівкою, а з боку підкладки здійснювали їх анодне розчинення в електроліті, рекомендованому авторами монографії [200], який містив 30 мл  $\text{HClO}_4$ , 175 мл n-бутанола, 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , при щільності струму  $0,1 \text{ A/cm}^2$  та напрузі 15 В. Полірування зразків припиняли при реєстрації факту проходження променя світла через тефлонову плівку. Після видалення плівки мікроструктуру покриття досліджували на краях отвору, що утворився в результаті електрохімічного полірування.

Фазовий склад покриттів визначали рентгенівським методом [201, 202] на модернізованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні міді способом “на відбиття” з використанням стандартного фокусування за Бреггом-Брентано на плоскому зразку (рис. 2.1) і розрахунком міжплощинних відстаней, виходячи із значень вимірюваних кутів дифракційних максимумів на одержаних рентгенівських дифрактограмах, з подальшим порівнянням одержаного набору експериментальних значень міжплощинних відстаней з відповідними довідковими значеннями фаз, наявність яких передбачається у досліджуваних зразках. При цьому визначення міжплощинних відстаней здійснюється за відомим рівнянням Вульфа-Бреггів [201]

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.2)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань, що відповідає певному максимуму на рентгенівській дифрактограмі;

$n$  – порядок відбиття рентгенівських променів;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, використаного для зйомки;

$\theta$  – кут максимуму на дифрактограмі.

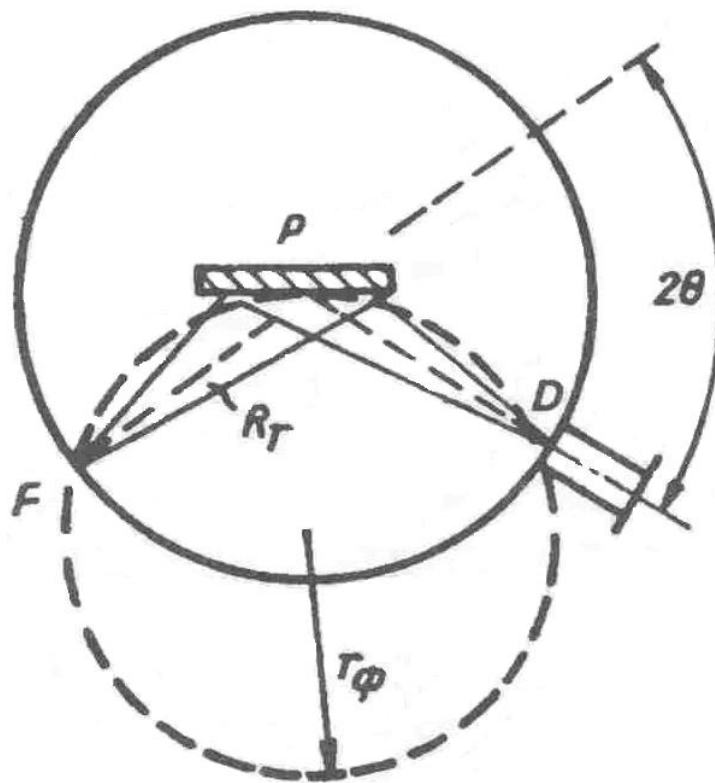


Рис. 2.1 Принципова схема зйомки дифрактограм при фокусуванні за Бреггом-Брентано (зображення у площині фокусування дифрактометра) [201]: F – фокус трубки; P – зразок; D – приймаюча щілина детектора рентгенівського випромінювання;  $R_G$  – радіус гоніометра;  $R_\phi$  – радіус фокусууючого кола;  $\theta$  – кут дифракції

Згідно з рекомендаціями [201] для ідентифікації певної фази в тонких покриттях достатньою можна вважати наявність, принаймні, двох-трьох найбільш інтенсивних максимумів передбачуваної фази на одержаній дифрактограмі.

При визначенні фазового складу зазначеним рентгенівським методом зразки покриттів завтовшки 15-150 нм досліджували без відділення від підкладки через їх достатню товщину, яка повною мірою виключала вплив матеріалу підкладки на результати аналізу. Так, за даними [201] при зйомці на дифрактометрах типу ДРОН при використанні звичайних анодів (в тому числі – мідного) інформація при рентгенівській дифракції усереднюється по глибині близько 10 мкм.

Елементний склад покриттів та їх структурних складових досліджували за допомогою системи енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу (мікроскоп РЭМ-106И). Прискорююча напруга становила 20 кВ.

Переважні орієнтування кристалів у покриттях первинно оцінювали за співвідношенням інтенсивностей дифракційних максимумів на дифрактограмах зразків відносно теоретичної дифрактограми заліза з абсолютно неупорядкованим розташуванням кристалів, побудованої з використанням програмного модуля Reflex (рис. 2.2).

Додатково для аналізу переважних орієнтувань кристалів на основі одержаних дифрактограм були побудовані зворотні полюсні фігури за відомою методикою Харріса [202, 203], згідно з якою для кожного полюсу з кристалографічним індексом ( $hkl$ ) на стандартній проекції кристалічної решітки розраховується полюсна щільність. При цьому для підвищення точності використовується нормування Вільсона [203], де полюсна щільність додатково зважується за фактором повторюваності для кожного кристалографічного індексу ( $hkl$ ). Додатково для підвищення точності було використано нормування полюсних щільностей відповідно до співвідношення інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів (табл. 2.2) на побудованій теоретичній дифрактограмі заліза.

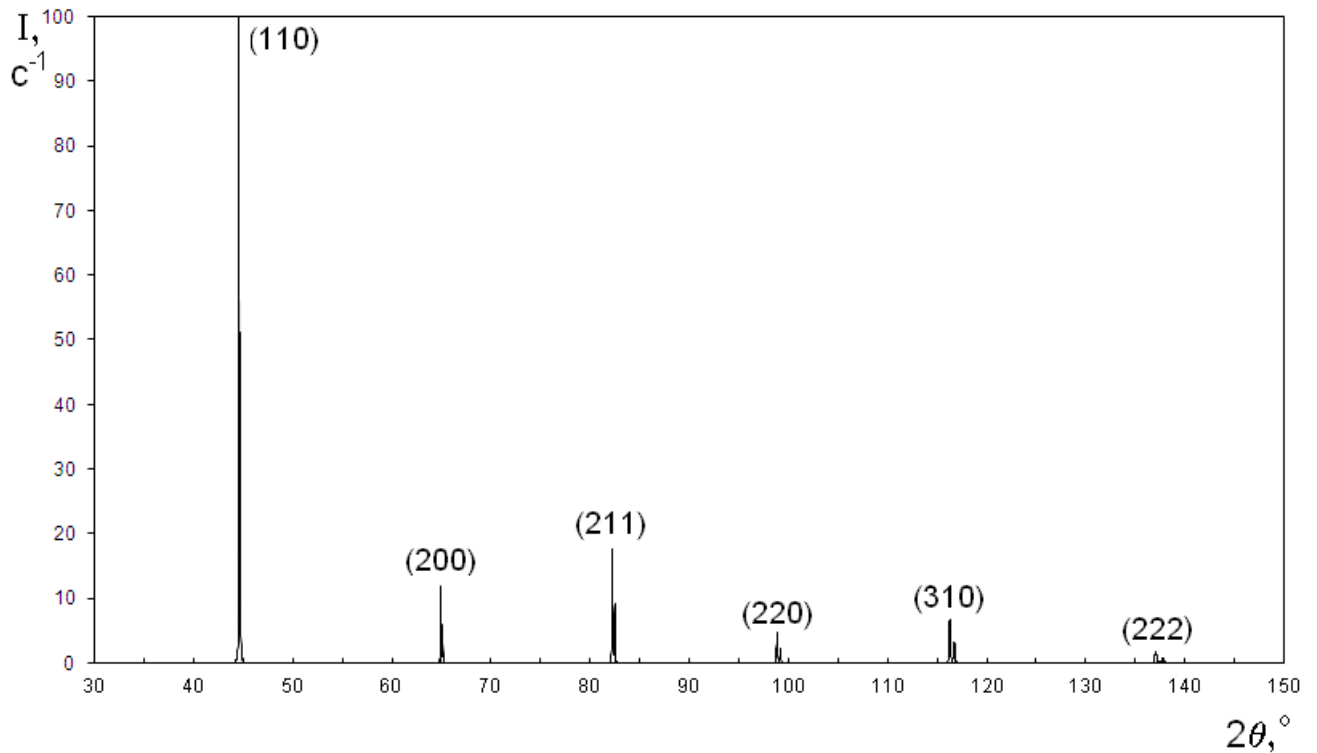


Рис. 2.2 Теоретична дифрактограма заліза з абсолютно невпорядкованим розташуванням кристалів,  $\text{Cu-K}_\alpha$

Таблиця 2.2

Інтегральні інтенсивності дифракційних максимумів  
на теоретичній дифрактограмі заліза,  $\text{Cu-K}_\alpha$

Кристаліграфічний індекс (hkl)	Інтегральна інтенсивність, $\text{c}^{-1}$
(110)	562
(200)	82
(211)	157
(220)	54
(310)	102
(222)	44

Подальше уточнення даних щодо кристаліграфічної текстури досліджених покриттів здійснювали методом рентгенівського текстурного

аналізу [201-203] з одержанням текстурних кривих на модернізованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні хрому. Дифрактометричну зйомку здійснювали “на відбиття” при фокусуванні за Бреггом-Брентано з нахилом зразка (метод Шульца) з використанням текстурної приставки ГП-2 до дифрактометра (рис. 2.3). Приставка забезпечує потрібний для обраного методу дискретний нахил зразка на кут до  $75^\circ$  навколо осі, яка знаходиться у площині зразка і розташована паралельно площині гоніометра, а також необхідне дискретне обертання зразка на кут  $360^\circ$  навколо нормалі до його поверхні.

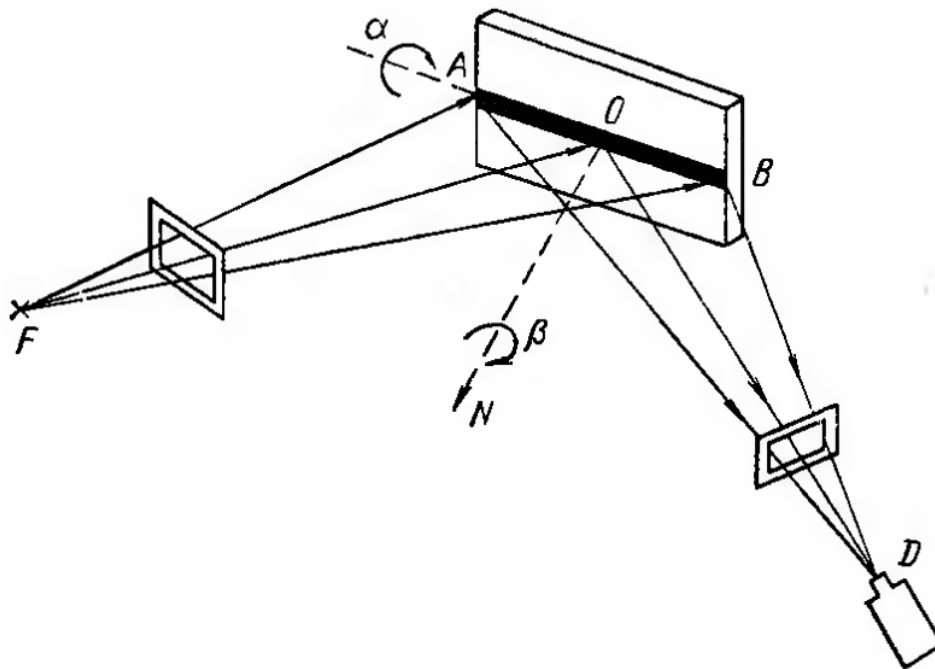


Рис. 2.3 Принципова схема зйомки для одержання текстурних кривих [202]: F – фокус трубки; O – зразок; D – детектор рентгенівського випромінювання; N – нормаль до площини зразка

Для урахування ефекту дефокусування при зйомці із збільшенням кута нахилу зразка [201], яке неминуче зумовлене геометрією зйомки обраного методу дослідження кристалографічної текстури в якості безтекстурного еталону було використано відпалений порошок заліза.

Для сталевій підкладки через заздалегідь прогнозовану наявність в ній типових компонентів обмеженої текстури, що виникають при обробці металів тиском, також були побудовані прямі полюсні фігури згідно з загально відомою методикою, викладеною, наприклад, в роботах [201, 203].

За допомогою прямих полюсних фігур, які є гномостереографічними проєкціями певної сукупності кристалографічних площин з індексами  $\{hkl\}$  всіх зерен досліджуваного зразка [201] якісно визначали наявність певних орієнтувань зерен у сталевій підкладці.

При дослідженні кристалографічної текстури електрокристалізованого заліза, сплавів на його основі, а також сталевій підкладки для зйомки текстурних кривих та побудови прямих полюсних фігур було обрано індекси інтерференції (110), оскільки згідно з рекомендаціями [201] індекси  $(hkl)$  дифракційних максимумів для достовірного дослідження кристалографічної текстури мають відповідати, по-перше, невеликому множнику повторюваності, що зумовлює меншу кількість можливих положень нормалей до площини  $(hkl)$  на площині проєкцій, і по-друге, малому куту дифракції, що зменшує розмиття максимумів.

За одержаними дифрактометричними даними додатково визначались статичні спотворення кристалічної будови відомі також як спотворення III роду, що зумовлені статичним зсувом атомів відносно їх рівноважних положень в кристалічній решітці [201, 204]. Такі спотворення виникають при наявності в кристалах різних дефектів (вакансій, дислокацій, примісних атомів впровадження), а також – при утворенні твердих розчинів заміщення при різниці атомних радіусів металів.

Оскільки для електросаджених матеріалів характерна насиченість дефектами кристалічної будови завдяки вкрай нерівноважним умовам електроосадження, становило чималий інтерес визначення рівня статичних спотворень як для електрокристалізованих сплавів на основі заліза так і для залізних покриттів без легування.



Зазначений зсув атомів відносно їх рівноважних положень зумовлює послаблення інтенсивностей дифракційних максимумів і може бути наближено розрахований за результатами вимірювань співвідношення інтенсивностей обраного дифракційного максимуму та лінії фону на дифрактограмах досліджуваного зразка та еталону без спотворень. Проте, для одержання більш достовірних результатів відповідно до рекомендацій [201, 204] слід вимірювати співвідношення інтенсивностей двох дифракційних максимумів.

Тоді середньоквадратичний статичний зсув атомів (тобто середній квадрат проекції амплітуди зсуву на напрямок дифракційного вектору) можна розрахувати за формулою [204]

$$U_{cm}^2 = \frac{3a^2 \ln \frac{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{\text{зразок}}}{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{\text{еталон}}}}{4\pi^2 ((h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2))}, \quad (2.3)$$

де  $a$  – період кристалічної решітки,

$I_1, I_2$  – інтенсивності обраних дифракційних максимумів,

$h, k, l$  – кристалографічні індекси обраних атомних площин.

Оскільки досліджувані покриття є текстурованими – як правило, з яскраво вираженою аксіальною текстурою, для розрахунку згідно з рекомендаціями [201] використовувались два дифракційних максимуми (110) та (220), які є відбиттями різних порядків від однієї системи кристалографічних площин ( $hkl$ ), що дозволило запобігти впливу переважних орієнтувань кристалів на результати вимірювань.

В якості еталону без статичних спотворень решітки були використані дані щодо співвідношення інтегральних інтенсивностей відповідних дифракційних максимумів (110) та (220) (див. табл. 2.2) теоретичної дифрактограми  $\alpha$ -Fe (див. рис. 2.2).

### **2.3. Розрахунковий метод визначення концентрації твердих розчинів за величиною пружної деформації кристалічної решітки розчинника**

Для однофазної структури, що являє собою твердий розчин, визначення концентрації такого розчину є тривіальною задачею і потребує лише визначення елементного складу матеріалу, наприклад, методом рентгеноспектрального мікроаналізу.

Для багатофазових матеріалів, особливо з дрібними структурними складовими, така задача є більш складною. В цьому випадку для визначення концентрації твердого розчину заміщення можна скористатись даними щодо її впливу на період решітки матеріалу. Такий емпіричний взаємозв'язок між концентрацією елементів і періодом решітки відомий в літературі досить давно як закон Вегарда (Vegard) [205] і являє собою досить приблизну лінійну залежність. У подальших дослідженнях наявність такої емпіричної залежності неодноразово підтверджувалась експериментальними даними. Наприклад в монографії [206] показана чітка лінійна залежність між періодом решітки сплавів на основі заліза від концентрації хрому та марганцю в твердому розчині. Незважаючи на актуальність емпіричного закону Вегарда і у теперішній час, з моменту його відкриття проводились численні дослідження щодо пошуку більш досконалої функціональної залежності, придатної для будь-яких твердих розчинів заміщення [207]. Проте, математичні методи та моделі, які б дозволяли досить точно прогнозувати зміну періоду решітки твердого розчину в залежності від концентрації легуючих елементів з'явилися відносно недавно, серед яких слід звернути окрему увагу на розрахункову методику Любарди (Lubarda) [208], яка враховує пружну деформацію решітки розчинника, що зумовлена розчиненими атомами другого компонента, і була застосована в даному дослідженні.

По-перше, для визначення концентрації виявлених твердих розчинів заміщення на основі заліза відомим рентгенівським методом [201] прецизійно визначали період їх кристалічної решітки за кутовим зсувом дифракційних

максимумів відносно відповідних максимумів електрокристалізованого заліза без легування. Враховуючи рекомендації обраної методики [201] щодо використання дифракційних максимумів з якомога більшими кутами дифракції ( $60-84^\circ$ ), для визначення періоду решітки використовували значення міжплощинної відстані для системи площин з кристалографічним індексом (222). При цьому період решітки розраховується за формулою

$$a^2 = \frac{d^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.4)$$

де  $h, k, l$  – кристалографічні індекси обраної атомної площини,  
 $d$  – міжплощинна відстань для системи площин ( $hkl$ ).

По-друге, виходячи з отриманих значень періоду решітки, чисельним методом визначали концентрацію твердих розчинів за згаданою вище методикою, запропонованою Любардою [208], 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. Згідно з цією методикою період решітки твердого розчину заміщення може бути точно розрахований за формулою

$$a = \left( a_1^3 + 4\pi R_1^3 x \frac{k_1}{\theta_1} \gamma C \right)^{1/3}, \quad (2.5)$$

де  $a_1$  – період решітки розчинника,

$R_1$  – радіус атома розчинника за Зейтцом (Seitz),

$x$  – атомна концентрація розчиненого елемента в частках одиниці,

$k_1$  і  $\theta_1$  – коефіцієнти, що характеризують тип решітки твердого розчину (для об'ємноцентрованою кубічної решітки коефіцієнти дорівнюють 2 і 1 відповідно);

$\gamma$  і  $C$  – параметри твердого розчину, що визначаються з урахуванням значень пружних констант матеріалів розчинника і розчиненого елемента за такими формулами [208, 209]

$$\gamma = 1 + \frac{4\mu_1}{3\kappa}, \quad (2.6)$$

$$C = \frac{1}{\gamma_2} \frac{R_2 - R_1}{R_1}, \quad (2.7)$$

$$\gamma_2 = 1 + \frac{4\mu_1}{3\kappa_2}, \quad (2.8)$$

де  $\mu_1$  – модуль зсуву розчинника,

$\kappa$  – об'ємний модуль пружності твердого розчину,

$\kappa_2$  – об'ємний модуль пружності матеріалу розчиненого елемента,

$R_2$  – радіус атома розчиненого елемента за Зейтцом.

При цьому певну складність представляє розрахунок об'ємного модулю пружності твердого розчину  $\kappa$ , який однак може бути виконаний за методом Хілла [208, 209] за формулою

$$\kappa = \left( \frac{1-x}{\kappa_1 + \frac{4}{3}\mu} + \frac{x}{\kappa_2 + \frac{4}{3}\mu} \right)^{-1} - \frac{4}{3}\mu, \quad (2.9)$$

де  $\kappa_1$  – об'ємний модуль пружності розчинника,

$\mu$  – модуль зсуву твердого розчину, який може бути визначений за рівнянням

$$\frac{1-x}{1+\frac{4\mu}{3\kappa_1}} + \frac{x}{1+\frac{4\mu}{3\kappa_2}} - 5 \left( \frac{1-x}{1-\frac{\mu}{\mu_2}} + \frac{x}{1-\frac{\mu}{\mu_1}} \right) + 2 = 0, \quad (2.10)$$

де  $\mu_2$  – модуль зсуву матеріалу розчиненого елемента.

Таким чином, сумісне рішення рівнянь (2.5)-(2.10) відносно  $x$  у формулі (2.5), що через складність розрахунку виконується чисельними методами з використанням ЕОМ, дозволяє з високою точністю обчислити атомну концентрацію розчиненого елемента в твердому розчині заміщення.

#### **2.4. Розробка методу автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах**

Одним з основних параметрів, що впливають на властивості металевих матеріалів, є розмір структурних складових. Тому достовірне визначення їх розміру залишається досить важливою і актуальною задачею. Застосування комп'ютерної техніки та сучасних програмних продуктів дозволяє підвищити ефективність і продуктивність вимірювань, а також в тій або іншій мірі автоматизувати цей процес, що дає можливість досліджувати велику площу зразків, підвищуючи тим самим достовірність результатів. Проте, незважаючи на наявність досить ефективних розробок [211-215], ряд питань у цій області вимагає додаткових досліджень. Так, певну складність при автоматизованій обробці зображень структури представляє виявлення границь структурних складових [211, 216, 217], що може бути зумовлене низькою якістю цифрового зображення (слабка освітленість, низький контраст, зашумленість тощо) [211], недостатньою глибиною різкості оптичної системи, а також вадами підготовки зразків [216].

Крім того, специфіка досліджуваного об'єкта часто вимагає спеціальної методики обробки зображення. Зокрема, електрокристалізовані металеві

матеріали, що застосовуються у вигляді покриттів металовиробів різного призначення, мають ряд особливостей, які необхідно враховувати при автоматизованій обробці зображень їх структури. Необхідність економії дорогих кольорових металів (особливо – хрому, нікелю, олова тощо), які широко застосовуються в якості покриттів або входять до їх складу як легуючі елементи, змушує постійно знижувати товщину покриттів, яка зазвичай вимірюється мікрометрами або навіть його частками. При дослідженні таких зразків у зв'язку з малою товщиною покриття шліфи не готуються, а визначення розмірів структурних складових часто проводиться методом растрової електронної мікроскопії, що не потребує спеціальної підготовки зразків. Однак, в цьому випадку автоматизоване вимірювання структурних складових ускладнюється, оскільки зображення структури є тривимірним і, як правило, не містить достатньо чітких і контрастних границь елементів структури, характерних, наприклад, для традиційних травлених металографічних шліфів.

Оскільки покриття, що електроосаджуються, формуються в умовах високоенергетичного впливу на матеріал (катодна щільність струму може сягати десятків А/дм<sup>2</sup> і більше), тобто в термодинамічно нерівноважних умовах, для яких характерна нерівноважна структура [52], то у цьому випадку використання в якості характеристики структури тільки середнього розміру структурних складових, очевидно, є не достатнім. Тому становить інтерес дослідження статистичного розподілу за розмірами, що підтверджує необхідність автоматизованої обробки зображень у зв'язку з трудомісткістю даного виду досліджень.

Сучасні графічні програмні пакети загального призначення пропонують широкий спектр вбудованих алгоритмів цифрової обробки зображень [218, 219], що з одного боку, створює широке поле діяльності для дослідника, але з іншого боку, дещо ускладнює вибір відповідної методики для конкретного об'єкта дослідження.

Таким чином, для продуктивного одержання достовірних даних щодо розмірів структурних складових в електрокристалізованих матеріалах виникла необхідність розробки методики автоматизованої обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень їх структури. Попередній досвід здобувача з дослідження структури електрокристалізованих матеріалів дозволив сформулювати основні завдання даної методики, зокрема:

- підвищення контрастності границь структурних складових;
- розділення суміжних складових з нечіткою границею розділу;
- перетворення тривимірного зображення в плоску сітку границь;
- подальше вимірювання і статистична обробку розмірів структурних складових.

Аналіз доступних алгоритмів обробки зображень сучасних програмних пакетів та їх практичне відпрацювання на структурах електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі дозволили виявити і запропонувати оптимальне поєднання операцій цифрової обробки електронно-мікроскопічних зображень електрокристалізованих матеріалів (рис. 2.4).

Вихідні фотографії поверхні були отримані на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И в режимі вторинних електронів з прискорюючою напругою 20 кВ (рис. 2.4, а).

Для підвищення контрастності границь кристалів пропонується використовувати полосно-пропускний (Bandpass) фільтр, який програмно реалізований, зокрема, в пакеті ImageJ [220] і використовує швидке перетворення Фур'є [221], що дозволяє видаляти як високі, так і низькі просторові частоти в зображенні. При цьому необхідно експериментально підібрати рівні частот, що відсікаються, які забезпечують найбільш контрастне зображення границь (рис. 2.4, б). У деяких випадках, для рівновісних кристалів з досить чіткими границями даний фільтр можна не використовувати, проте, як показала практика, переважна більшість досліджених структур потребують його застосування.

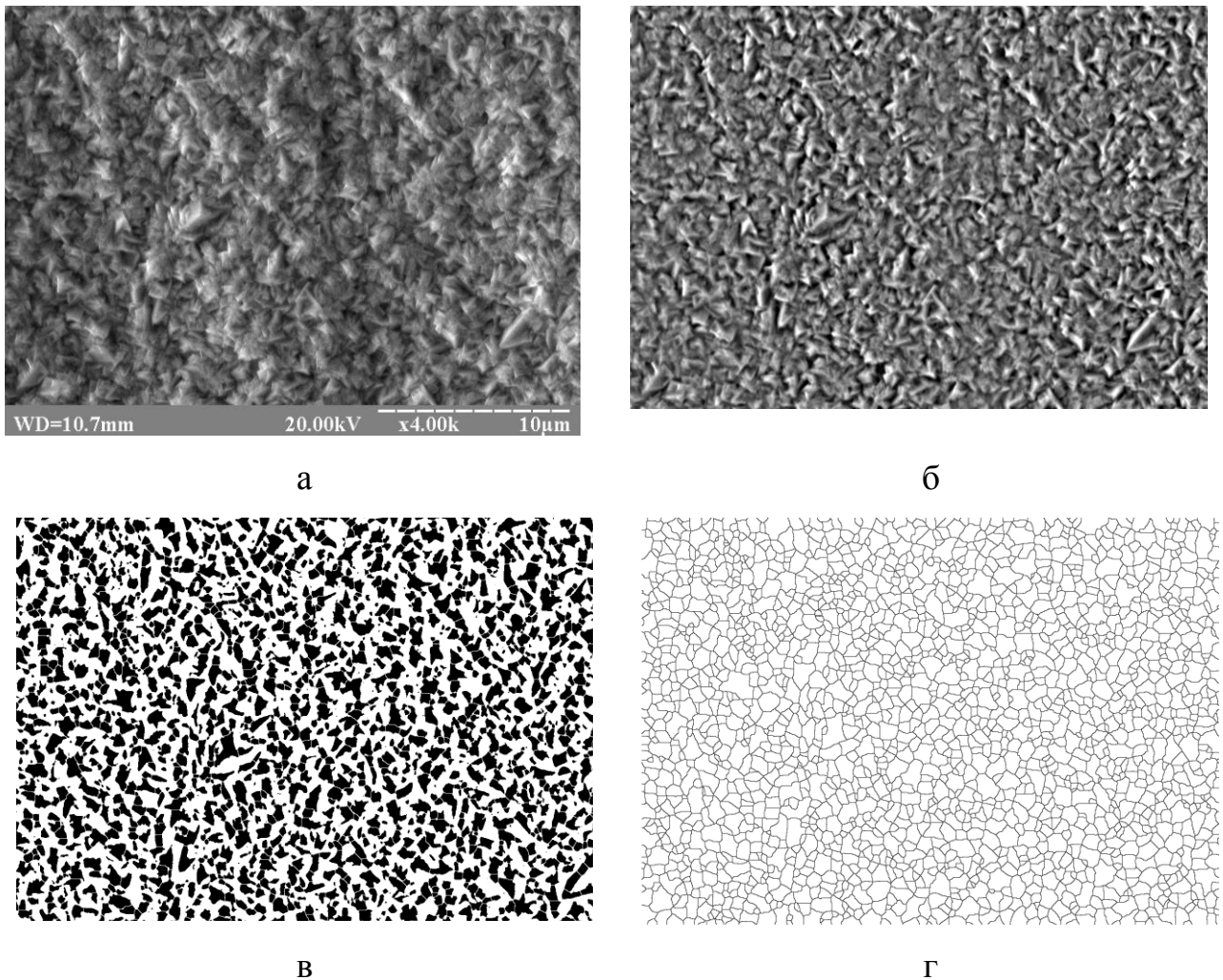


Рис. 2.4 Результати послідовної обробки електронно-мікроскопічних зображень поверхні електрокристалізованих покриттів сплавом Fe-Zn (10% Zn, товщина 15 мкм): а – вихідне зображення (x4000); б – полосно-пропускний фільтр; в – бінаризація і Watershed-алгоритм; г – розбиття Вороного

Для розділення суміжних кристалів з нечіткою границею розділу пропонується використовувати один з різновидів Watershed-алгоритму [222], запропонованого в роботі [223]. Перед обробкою зображення за даним алгоритмом, фотографія структури попередньо піддається бінаризації для переходу від відтінків сірого до двокольорового (чорно-білого) зображення (рис. 2.4, в).

Для перетворення одержаного зображення на плоску сітку границь кристалів пропонується використовувати відоме в математиці розбиття Вороного [224]. Це таке розбиття площини, яке містить кінцеву множину точок,



на опуклі багатокутники, при якому кожен багатокутник містить лише одну таку твірну точку і будь-яка інша точка в даному багатокутнику розташована ближче до його твірної точки, ніж до будь-яких інших твірних точок сусідніх багатокутників. Watershed-алгоритм і розбиття Вороного також реалізовані у згаданому вище пакеті ImageJ.

Після розбиття Вороного, на завершальному етапі одним з традиційних методів [225] визначається середній розмір складових, наприклад, методом січних або методом підрахунку кількості зерен, що припадають на одиницю поверхні, або із застосуванням чисельних методів визначаються характеристики статистичного розподілу розмірів кристалів, що не представляє особливих труднощів для підготовленого за запропонованою методикою зображення плоскої сітки границь кристалів. Так, для структури, представленої на рис. 2.4 середній розмір кристалів склав 0,60 мкм, а гістограма статистичного розподілу розмірів кристалів у цій структурі наведена на рис. 2.5.

Таким чином, для автоматизації процесу визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих металевих матеріалах пропонується використовувати методику цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень їх структури [10], що включає наступні операції:

- підвищення контрастності границь за допомогою полосно-пропускного фільтру, заснованого на швидкому перетворенні Фур'є;
- розділення суміжних структурних складових з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму;
- перетворення зображення на плоску сітку границь за допомогою математичного алгоритму розбиття Вороного;
- вимірювання і статистичну обробку розмірів структурних складових одним з традиційних методів.

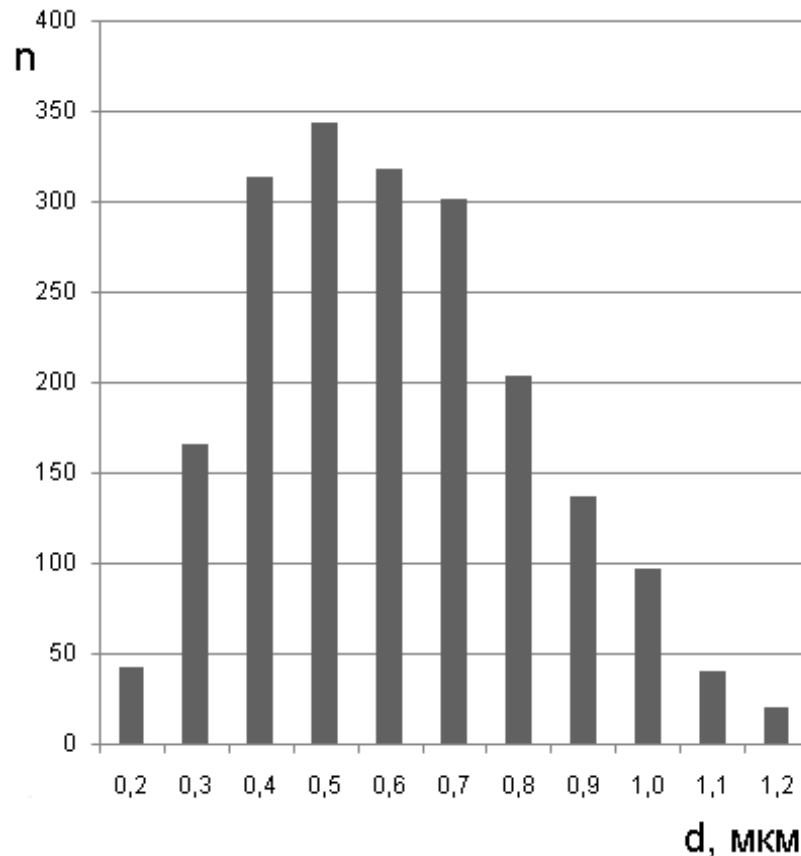


Рис. 2.5 Статистичний розподіл розмірів структурних складових в електрокристалізованих покриттях сплавом Fe-Zn (10% Zn, товщина 15 мкм)

При практичному використанні даної методики рекомендується на початковому етапі в ручному режимі на одному-двох зображеннях структури підібрати значення порогових частот полосно-пропускнуго фільтру, які забезпечують одержання прийняттого зображення плоскої сітки границь. Надалі, користуючись цими значеннями, проводять автоматизовану обробку серії зображень даного зразка, а можливо й інших однотипних зразків за умови достатньої подібності їх структури.

Для більш повної оцінки можливостей методу на рис. 2.6 представлені результати обробки структури сплаву з дещо іншою морфологією (у порівнянні з рис. 2.4), яка відрізняється більш рівновісною формою кристалів. Середній розмір для цієї структури склав 0,47 мкм, а відповідний статистичний розподіл розмірів наведений на рис. 2.7.

Очевидно, що дана методика [10] може бути використана для визначення розмірів структурних складових на електронно-мікроскопічних

зображеннях структури не тільки електрокристалізованих, але й інших матеріалів і покриттів для яких існує проблема достовірного та продуктивного визначення границь структурних складових.

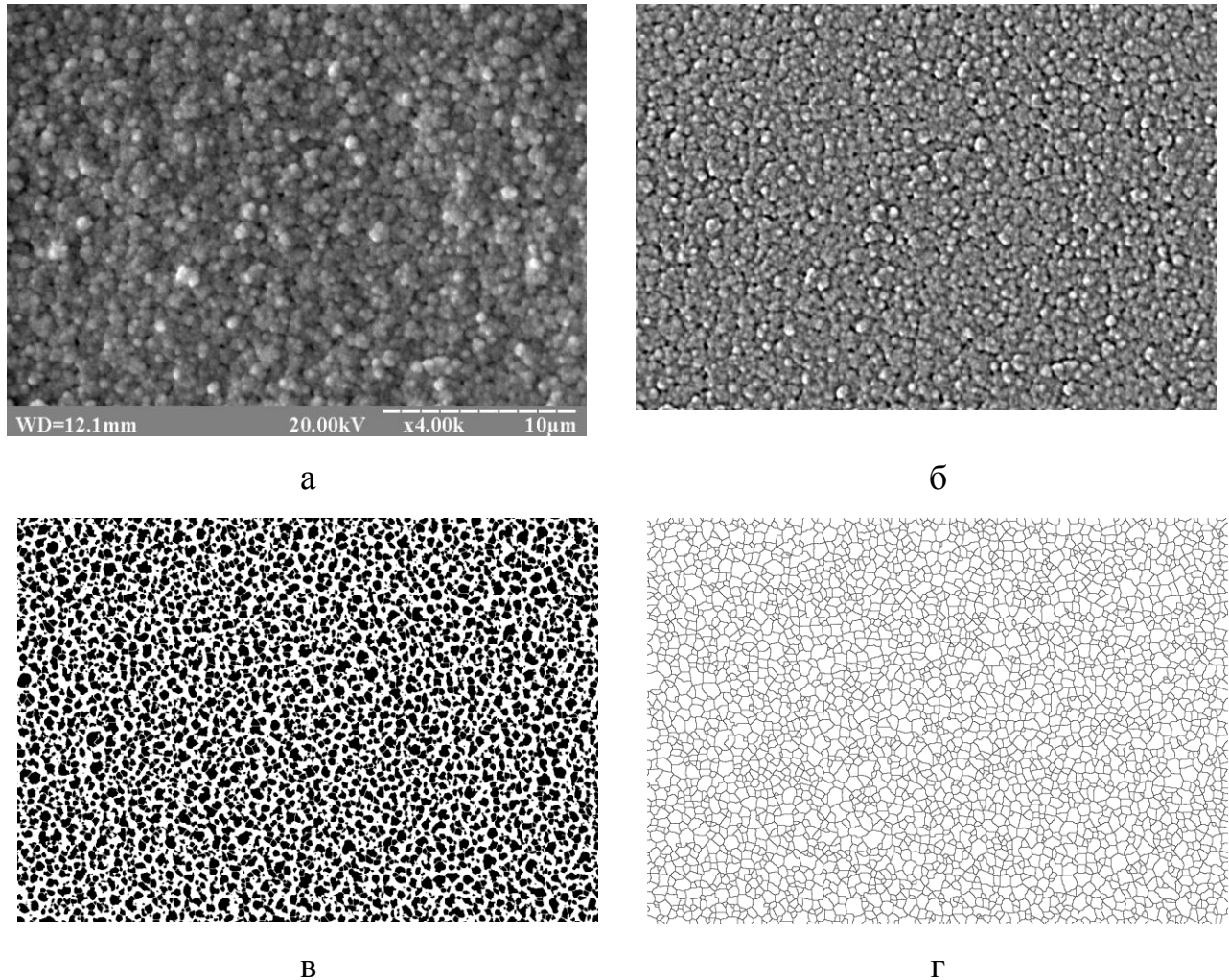


Рис. 2.6 Результати послідовної обробки електронно-мікроскопічних зображень структури електрокристалізованих покриттів сплавом Fe-Zn (90% Zn, товщина 5 мкм): а – вихідне зображення (x4000); б – полосно-пропускний фільтр; в – бінаризація і Watershed-алгоритм; г – розбиття Вороного

Слід зазначити, що запропонована методика не претендує на бездоганне визначення розмірів, проте дозволяє істотно прискорити процес вимірювань з прийнятним, на думку автора, рівнем достовірності результатів, особливо для порівняльного аналізу декількох зразків з подібними структурами.

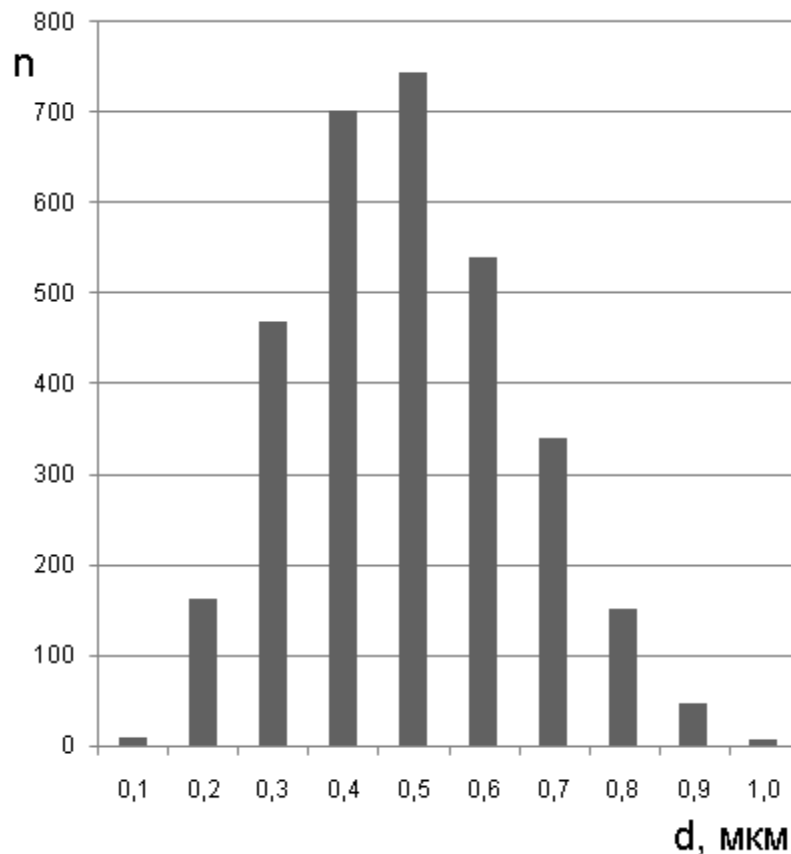


Рис. 2.7 Статистичний розподіл розмірів структурних складових в електрокристалізованих покриттях сплавом Fe-Zn (90% Zn, товщина 5 мкм)

### 2.5. Розробка методу визначення залишкових макронапружень в електрокристалізованих покриттях із застосуванням модельного зразка

Істотний вплив на технологічні та експлуатаційні властивості металевих покриттів має наявність залишкових напружень, які виникають в процесі нанесення або деяких видів обробки покриттів. Так, для покриттів, які отримані способом електроосадження, як правило, характерний високий рівень залишкових напружень, що зумовлено наявністю спрямованої дії на матеріал, який формується – потоку іонів металу в електроліті в напрямі катоду (тобто, виробу, що покривається). В результаті такого впливу відбувається спотворення кристалічної решітки покриттів і в матеріалі виникають макронапруження, які підпорядковуються закону Гука та врівноважуються в об'ємі всього виробу або більшої його частини.

Наявність залишкових напружень може негативно впливати на конструкційну міцність покриттів, викликати зміну розмірів при подальшій обробці, змінювати електрохімічний потенціал, прискорюючи корозію. У зв'язку з цим експериментальне дослідження залишкових напружень в електроосаджених покриттях та розробка відповідних методів дослідження є досить актуальною задачею.

Аналіз літературних джерел показав, що методи експериментальних досліджень залишкових напружень в електроосаджених покриттях відрізняються різноманітністю. Так, огляд основних методів, устаткування, та методів розрахунку величини напружень наведені в роботах [52, 83, 226, 227]. Найбільш розповсюдженими є механічні методи визначення напружень, характерними та достатньо простими представниками яких є метод гнучкого катода та метод спірального катода.

За методом гнучкого катода (Хоур, Ероусміт) [52] у нижній частині кювети з електролітом розміщується затискач, до якого кріпиться катод у вигляді тонкої пластини, ізольований із зворотного боку лаком. Верхній кінець катодної пластини виступає на 3-4 см над рівнем електроліту і за допомогою освітлювача через об'єктив проєціюється на шкалу. При осадженні покриттів із внутрішніми напруженнями розтягнення катодна пластина разом із покриттям вигинається в сторону аноду, а при стисканні – в протилежному напрямку. За вимірюваною величиною прогину в подальшому розраховують внутрішні напруження за формулою [52]

$$\sigma = \frac{E_K \cdot S_K \cdot y}{3 \cdot l^2 \cdot S}, \quad (2.11)$$

де  $E_K$  – модуль пружності катода,

$S_K$  – товщина катода,

$S$  – товщина покриття,

$l$  – довжина катода,

$u$  – відхилення вільного кінця катода від початкового положення.

За методом спірального катода (Бренер та Сендерофф) [52] метал осаджується на зовнішню сторону катода у вигляді стрічки, яка завита в спіраль та поміщена у циліндричний анод, а внутрішня сторона катода ізолюється лаком. В залежності від знаку внутрішніх напружень спіраль закручується або розкручується на певний кут  $\varphi$ . Вимірювану кутову деформацію спіралі використовують для розрахунку внутрішніх напружень за формулою [52]

$$\sigma = \frac{E_K \cdot S_K \cdot \varphi}{12 \cdot \pi \cdot R \cdot n \cdot S}, \quad (2.12)$$

де  $\varphi$  – кут закручування спіралі,

$R$  – радіус спіралі,

$n$  – кількість витків спіралі.

Слід відзначити, що подібні методи, згідно з якими вимірюють деформацію зразка після нанесення покриттів і за її рівнем, враховуючи константи пружності основи, обчислюють величину напружень, використовують також для інших видів покриттів. Такі методи, наприклад [228-230], дещо відрізняються методиками розрахунку, які постійно вдосконалюються, але, звісно, також можуть бути використані і для електроосаджених покриттів.

В розглянутих методах гнучкого і спірального катода у випадку набухання ізолюючого лаку виникає паразитна деформація. Використання інших методів розрахунку напружень за величиною деформації зразка також потребує нанесення лаку з одного боку, що зменшує точність одержуваних результатів. Спроба обійтись без присутності лаку призвела до розробки інших методів визначення залишкових напружень [52, 83]. Деякі з них дають відносно велику похибку через зміну геометрії катода, інші дозволяють одержати достатню точність, але потребують використання досить складного допоміжного обладнання у складі експериментальних установок – важільно-

оптичних систем, високочутливих датчиків-механотронів, тензорезисторів [52] або застосування принципово інших методів вимірювання залишкових напружень – лазерної інтерферометрії [52] або рентгенівських методів [201, 231, 41], які відрізняються високими капітальними та експлуатаційними витратами.

Недолік багатьох відомих механічних методів визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях полягає в недостатній достовірності результатів, що зумовлене наступним. При одержанні зразків покриттів, призначених для визначення залишкових напружень, осадження здійснюється з одного боку основи, що призводить до її деформації після нанесення покриття, за величиною якої розраховують залишкові напруження. При цьому інший бік основи ізолюється від контакту з електролітом за допомогою лаку, полімерної стрічки або інших матеріалів, які не проводять електричний струм. Звісно, наявність ізолюючого матеріалу впливає на пружні властивості зразків, особливо – при електроосадженні на тонку підкладку. Однак, у відомих методах не передбачене врахування наявності ізолюючого матеріалу, яким нехтують у розрахунках, використовуючи лише пружні константи матеріалу основи, що призводить до зменшення достовірності одержуваних результатів визначення залишкових напружень.

У зв'язку з цим виникла необхідність розробки простого за реалізацією і достовірного методу визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях, в якому наявність ізолюючого шару на зворотному боці зразка не впливала би на результат, або впливала би мінімально.

Спираючись на результати попередників, в якості первинної інформації щодо залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях в методі, що розроблявся, використано вимірюваний прогин зразка, тобто відхилення кінця гнучкого катода від його прямолінійного положення, що утворюється в результаті електроосадження металу.

Для підвищення достовірності результатів визначення напружень та запобігання впливу ізолюючого шару на зворотному боці зразка запропоновано використання додаткового модельного зразка, а метод визначення залишкових напружень в цьому випадку полягає в наступному [15].

На стрічковий металевий зразок (катод) з одного боку наклеюють ізолюючу полімерну стрічку або ізолюють захисним шаром лаку, а з іншого боку осаджують покриття на ділянці довжиною  $l$ , яку вимірюють від краю зразка. Після нанесення покриття вимірюють його прогин  $y_1$  відносно початкового прямолінійного положення. Потім допоміжний (модельний) зразок без покриття, ідентичний за розмірами та ізолюючим шаром одержаному зразку з покриттям, в горизонтальному положенні жорстко закріплюють одним кінцем таким чином, щоб за межі кріплення виходила ділянка довжиною  $l$ . До іншого кінця зразка прикладають вантаж, масу якого підбирають таким чином, щоб величина прогину модельного зразка  $y_2$ , що утворюється при такому навантаженні, дорівнювала би величині прогину  $y_1$  (рис. 2.8). Далі, виходячи з маси, що утворює прогин  $y_2=y_1$ , розраховують величину напружень у модельному зразку та приймають їх значення як величину залишкових напружень в одержаному покритті.

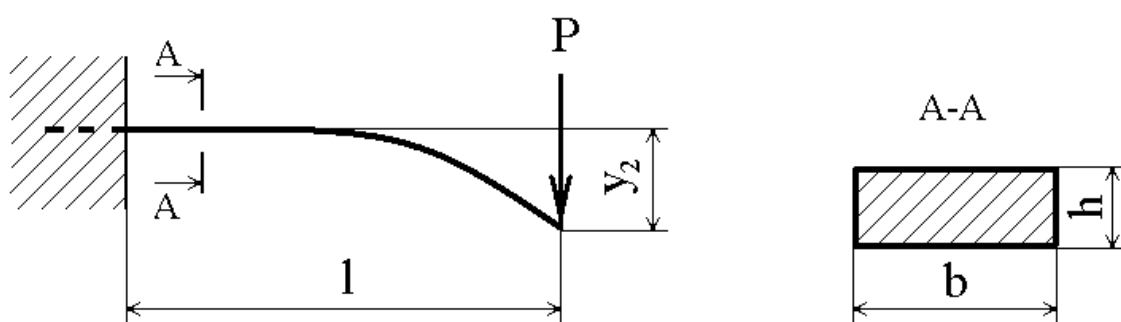


Рис. 2.8 Схема навантаження модельного зразка

При відносно невеликому прогині визначення величини напружень зводиться до відомого з опору матеріалів розв'язання задачі розрахунку на міцність при згинанні балки із защемленим кінцем [232].



В цьому випадку максимальні напруження в зразку обчислюють за формулою

$$\sigma_{\max} = \frac{M_{\max}}{W}, \quad (2.13)$$

де  $M_{\max}$  – максимальний згинальний момент,

$W$  – осьовий момент опору поперечного перерізу.

Для обраної схеми максимальний згинальний момент обчислюють як

$$M_{\max} = P \cdot l = m \cdot g \cdot l, \quad (2.14)$$

де  $P$  – вага вантажу,

$m$  – маса вантажу,

$g$  – прискорення вільного падіння,

$l$  – довжина робочої ділянки.

Для обраного зразка із прямокутним перерізом осьовий момент опору розраховують за формулою

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6}, \quad (2.15)$$

де  $b$  – ширина зразка,

$h$  – товщина зразка.

Тоді, підставляючи формули (2.14) та (2.15) в (2.13) отримуємо остаточний вираз для розрахунку максимальних напружень:

$$\sigma_{\max} = \frac{6 \cdot m \cdot g \cdot l}{b \cdot h^2}. \quad (2.16)$$

За результатами розробки [15] одержано патент України [45] на спосіб визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях.

Застосування запропонованого методу для визначення залишкових напружень в електрокристалізованих залізних покриттях завтовшки 150 мкм, осаджених з обраного сульфатного електроліту на підкладку із сталі 08кп завтовшки 0,25 мм з розмірами робочої ділянки 20x0,25x50 мм, показало, що величина макронапружень становить близько 170 МПа (напруження є стискаючими). Для порівняння було виконано традиційні розрахунки залишкових напружень за методом гнучкого катода [52] за формулою (2.11) і за методом визначення залишкових напружень в полосових заготовках з покриттям за кривизною зразка [228], які не враховують наявність ізолюючого шару на зворотному боці зразка. Одержані значення напружень склали близько 135 та 95 МПа відповідно. На думку авторів застосування запропонованого методу дозволяє одержати більш достовірний результат через відсутність впливу на нього ізолюючого шару, що зумовлене використанням модельного зразка.

Таким чином, розроблено простий за реалізацією метод визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях [15, 45], який включає вимірювання прогину досліджуваного зразка після електроосадження покриття, навантаження вантажем ідентичного модельного зразка без покриття до забезпечення такого ж прогину, і подальше обчислення макронапружень як відношення максимального згинального моменту до осьового моменту опору зразка без покриття. Запропоноване використання модельного зразка повністю виключає вплив ізолюючого шару на зворотному боці зразка на точність одержуваного результату.

## 2.6. Методи дослідження властивостей електрокристалізованих покриттів

Виходячи з поставлених задач і області застосування електрокристалізованого заліза і сплавів на його основі, для експериментального дослідження в роботі обрано наступні показники властивостей, наведені у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

### Основні методи випробувань та розрахунку властивостей електрокристалізованих покриттів

Предмет дослідження	Метод дослідження і устаткування
мікротвердість	мікроіндентування (ПМТ-3)
границя текучості	розрахунковий метод Марша
в'язкість руйнування	індентування (твердомір Віккерса) і мікроіндентування поверхні (ПМТ-3), розрахунковий метод Лож'є
залишкові макронапруження	рентгенівський метод, метод модельного зразка
швидкість зношування	установка тертя кочення
міцність адгезійного з'єднання електрокристалізованого покриття з підкладкою	випробування на багаторазовий вигин до зламу
міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з електрокристалізованим сплавом	випробування на відшарування та зсув полімерних покриттів на металевій підкладці
магнітний опір	електромагнітний метод
корозійна стійкість	корозійні випробування в розчині NaCl

Слід зазначити, що достовірне визначення механічних властивостей електроосаджених покриттів є важливою науково-технічною задачею – як з огляду на вибір можливих областей їх застосування, так і для оцінки можливості здійснення тих або інших технологічних операцій у процесі одержання та обробки виробів з покриттями. Тому в науковій літературі, присвяченій електроосадженим покриттям [52, 53, 83, 233, 234], механічним властивостям приділяється істотна увага. Однак, мала товщина покриттів, здебільшого вимірюваних мікрометрами, як правило, істотно ускладнює або взагалі унеможливорює застосування стандартних методів випробувань [235-237], передбачених для масивних зразків.

Тому в літературних джерелах були запропоновані різноманітні непрямі методи визначення показників механічних властивостей спеціально для тонких покриттів. Наприклад, існує методика розрахункового визначення границі текучості тонких покриттів, виходячи із значень їх твердості за Віккерсом [52], методика визначення залишкових макронапружень за зсувом ліній на рентгенівських дифрактограмах зразків у порівнянні з дифрактограмою ненапруженого еталона [201], методика визначення критерію в'язкості руйнування за довжиною радіальних тріщин, одержуваних при мікроіндентуванні поверхні [52], та інші. Також були запропоновані методики визначення майже всього комплексу механічних властивостей тонких покриттів та поверхневих шарів за результатами наноіндентування поверхні [238, 239].

Тому, виходячи з малої товщини досліджуваних покриттів, в даній роботі показники механічних властивостей визначали як прямими експериментальними методами із застосуванням специфічних методик, пристосованих для тонких металевих покриттів, так і непрямих методів, заснованих на відомих співвідношеннях між показниками властивостей.

**2.6.1. Мікротвердість.** В даній роботі мікротвердість покриттів HV 0,05 вимірювали на стандартному приладі ПМТ-3 з використанням в якості індентора алмазної чотиригранної піраміди з квадратною основою відповідно

до ДСТУ ISO 6507-1:2007. Навантаження на індентор складало 0,49 Н. Похибка вимірювань не перевищувала  $\pm 5\%$ .

У зв'язку з тим, що поверхня досліджуваних сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Mn та електрокристалізованого заліза є достатньо рівною та гладкою, а її шорсткість становить  $R_a=1-1,2$  мкм, що достатньою мірою відповідає вимогам ДСТУ ISO 6507-1:2007, додаткової механічної обробки зразків перед вимірюваннями мікротвердості не проводили. Сплави Fe-Sn, Fe-Cu, шорсткість поверхні яких є значно вищою, вимірюванням мікротвердості не піддавались. Для сплавів Fe-Zn мікротвердість вимірювалась лише на ділянках дрібнодисперсної матриці, а на ділянках з рельєфними утвореннями вимірювання не здійснювались.

**2.6.2. Границя текучості.** Через малу товщину покриттів границю текучості визначали розрахунковим методом з використанням співвідношення Марша [52], яке пов'язує значення твердості за Віккерсом з величинами границі текучості та пружних констант матеріалу:

$$HV = \sigma_T \left[ 0,28 + 0,60 \left( \frac{3}{3-\lambda} \right) \ln \left( \frac{3}{\lambda + 3\mu - \lambda\mu} \right) \right], \quad (2.17)$$

де  $HV$  – твердість за Віккерсом,

$\sigma_T$  – границя текучості,

$\mu$  та  $\lambda$  – параметри пов'язані з границею текучості  $\sigma_T$  рівняннями

$$\mu = \frac{(1+\nu)\sigma_T}{E}, \quad (2.18)$$

$$\lambda = \frac{6(1-2\nu)\sigma_T}{E}, \quad (2.19)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона,

$E$  – модуль пружності.

В даній роботі розрахунок границі текучості здійснювали сумісним вирішенням чисельними методами з використанням ЕОМ рівнянь (2.17)-(2.19) відносно  $\sigma_T$ . При цьому, зважаючи на малу товщину покриттів, замість величини  $HV$  використовували вимірювані значення мікротвердості покриттів.

**2.6.3. В'язкість руйнування.** Одним з найважливіших показників механічних властивостей, які характеризують конструкційну міцність, є в'язкість руйнування. В якості критерію в'язкості руйнування використовується критичний коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_{Ic}$  – одна з характеристик тріщиностійкості матеріалів [237].

Поширений метод статичних випробувань масивних металевих зразків з надрізом і тріщиною [237] не придатний для визначення в'язкості руйнування тонких покриттів, що викликає необхідність розрахункового визначення цього показника. Аналіз літературних джерел показав наявність значної кількості робіт, присвячених визначенню критерію в'язкості руйнування за результатами індентування поверхні, переважно – стосовно керамічних матеріалів. Так, використання методів мікро- і наноіндентування з цією метою розглядається в роботах [240] і [238, 239] відповідно.

Математична модель для розрахункового визначення в'язкості руйнування з урахуванням довжини радіальних тріщин, одержаних при мікроіндентуванні поверхні матеріалу алмазною чотиригранною пірамідою (рис. 2.9), була запропонована авторами роботи [241]. При цьому критерій в'язкості руйнування (з розмірністю МПа·м<sup>1/2</sup>) може бути розрахований за формулою

$$K_{Ic} = k \left( \frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2.20)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності,

$E$  – модуль пружності матеріалу, МПа,  
 $HV$  – твердість матеріалу за Віккерсом, МПа,  
 $P$  – навантаження на індентор, Н,  
 $c$  – довжина радіальної тріщини, м.

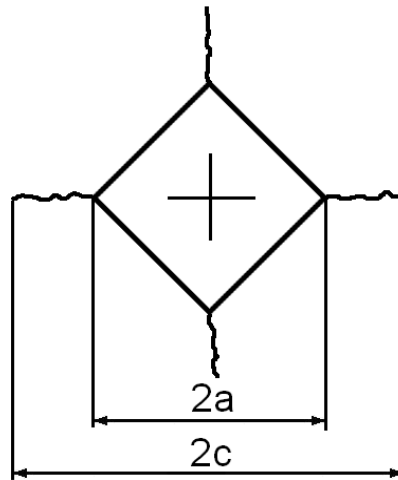


Рис. 2.9 Схематичне зображення відбитка індентора та радіальних тріщин:  $a$  – напівширина відбитка;  $c$  – довжина тріщини

На підставі досліджень, проведених в роботі [242], запропоновано значення коефіцієнта пропорційності  $k = 0,016$ . Дана модель знайшла достатньо широке практичне застосування [240, 143, 244], а також отримала деякий подальший розвиток в роботах [245-247]. Як варіант розрахункової формули для визначення в'язкості руйнування за довжиною радіальної тріщини слід також відзначити рівняння, наведене в роботі [248] і використане, наприклад, в роботі [249]:

$$K_{Ic} = 0,035 \left( \frac{c}{a} \right)^{-1/2} \left( \frac{ME}{HV} \right)^{2/5} HV a^{1/2} M^{-1}, \quad (2.21)$$

де  $a$  – напівширина відбитка, м,

$M$  – коефіцієнт стиснення.

Слід також згадати наявність моделі для розрахунку критерію в'язкості руйнування для випадку застосування конічного алмазного індентора [250].

Модель для визначення в'язкості руйнування за величиною твердості за Віккерсом (без використання довжини радіальних тріщин) запропонована автором роботи [251] і знайшла подальше експериментальне підтвердження в роботі [252]. Відповідно до цієї моделі для композитів WC-Co розрахунок проводився за формулою

$$K_{Ic} = 2,15 \cdot 10^6 \left( \frac{E}{HV} \right)^{0,6} \left( 1 + \frac{0,012E}{HV} \right)^{-0,6} HV^{-1,5}, \quad (2.22)$$

В роботі [246] показано добра відповідність результатів, обчислених відповідно до цієї моделі, даними одержаними в роботі [242], де розрахунок проводився з урахуванням довжини радіальних тріщин.

Слід зазначити, що розглянуті моделі переважно застосовувалися для масивних керамічних зразків, хоча є також приклади їх застосування і для покриттів. Так, в роботі [243] метод індентування був застосований для покриттів сплавом Cr-C, при цьому самі автори визнають можливу неточність у визначенні в'язкості руйнування, зумовлену малою товщиною і анізотропією покриттів.

В роботі [52] наведена дещо адаптована формула, призначена для визначення критерію в'язкості руйнування в електроосаджених металевих покриттях:

$$K_{Ic} = 0,074 \frac{P}{c^{3/2}}. \quad (2.23)$$

Таким чином, методи розрахункового визначення в'язкості руйнування за результатами індентування поверхні хоча і побудовані на загальних



принципах, але відрізняються певною різноманітністю і можуть використовувати в якості вихідних даних довжину радіальних тріщин або твердість за Віккерсом. Різноманітність розглянутих методів, а також брак даних щодо їх застосування для тонких металевих покриттів зумовили необхідність їх експериментальної перевірки, а також порівняльної оцінки існуючих методів розрахунку в'язкості руйнування з точки зору достовірності результатів, одержуваних для тонких електрокристалізованих металевих покриттів.

Порівняльну оцінку розглянутих методик проводили [14] на зразках електрокристалізованого заліза і сплавів Fe-Cr і Fe-Ni, одержаних з електролітів з концентрацією відповідно хрому та нікелю 1 г/л.

Критерій в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  визначали розрахунковим шляхом згідно з методиками, описаними вище, із застосуванням формул (2.20)-(2.23). При цьому для розрахунку за формулами (2.20)-(2.23) у зв'язку з малою товщиною покриттів замість твердості за Віккерсом використовували значення мікротвердості, визначення якої виконували стандартним способом на мікротвердомірі ПМТ-3. Для отримання радіальних тріщин окремо здійснювали індентування поверхні покриттів на твердомірі Віккерса ИТ 5010 із значно вищим навантаженням на індентор, ніж при вимірюваннях мікротвердості (0,49 Н). Для цього із стандартного ряду значень можливих навантажень було експериментальним шляхом обрано величину 49 Н, що для більшості зразків приводила до утворення помітних тріщин, розміри яких були достатніми для достовірного вимірювання мікроскопічним методом. Час витримки під навантаженням складав 12,5 с. Довжину радіальних тріщин на одержаних відбитках вимірювали за допомогою металографічного мікроскопа Eріquant (рис. 2.10). Для розрахунку  $K_{Ic}$  за формулою (2.20) використовували рекомендоване в [242] значення  $k = 0,016$ . У формулі (2.21) використовували значення  $M = 2$ , рекомендоване в [248] для крихких матеріалів, оскільки для електрокристалізованого заліза та сплавів характерні відносно високий рівень напружень, підвищена твердість та низька пластичність.

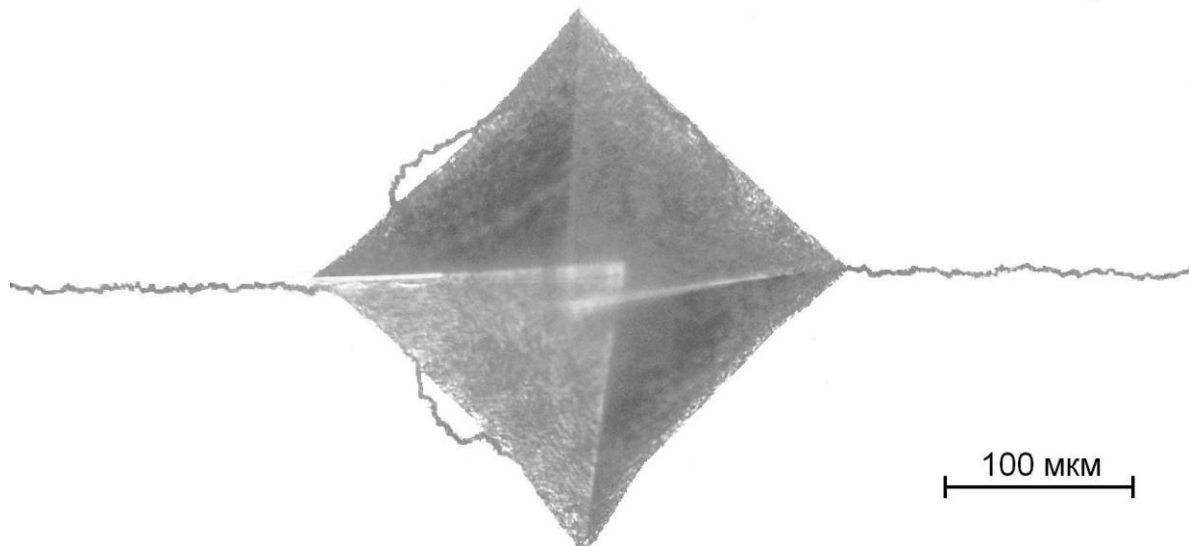


Рис. 2.10 Відбиток індентора і типові тріщини в покритті електрокристалізованим сплавом Fe-Ni, одержані при підвищеному навантаженні на індентор (49 Н), фон видалений з фотографії для кращого відображення тріщин

Результати порівняльної оцінки в'язкості руйнування покриттів електрокристалізованим залізом та сплавами Fe-Ni, Fe-Cr, визначеної відповідно до різних методів розрахунку, показали [14] істотну розбіжність одержаних значень між розглянутими методами (табл. 2.4). Причиною такої розбіжності, очевидно, є застосування у розрахункових формулах емпіричних коефіцієнтів, значення яких для формул (2.20)-(2.22) відпрацьовувалися переважно на масивних керамічних матеріалах. Крім того, розглянуті методики не враховують товщину зразків, їх структурний стан, наявність дефектів кристалічної будови, кристалографічної текстури і ряду інших можливих структурних параметрів.

Слід відзначити досить низький рівень значень в'язкості руйнування, одержаних за формулами (2.20), (2.21) та (2.23), проте остання рекомендується в роботі [52] саме для металевих електрокристалізованих покриттів. З іншого боку, наприклад, в роботі [237] зазначено, що в'язкість руйнування конструкційних сплавів на основі заліза, алюмінію, титану (проте, визначена на

масивних зразках) зазвичай знаходиться в межах 15-200 МПа або може перевищувати цей діапазон значень. У даному випадку, навіть з урахуванням того факту, що для електрокристалізованих покриттів характерний високий рівень залишкових напружень і високий ступінь дефектності структури, значення в'язкості руйнування на рівні 1-6 МПа·м<sup>1/2</sup>, одержані при розрахунках за формулами (2.20), (2.21), (2.23), можуть викликати певні сумніви. Тоді більш ймовірними уявляються результати, розраховані за формулою (2.22) згідно з методикою Лож'є (Laugier) [252, 253], які показали в'язкість руйнування покриттів на рівні 43-62 МПа·м<sup>1/2</sup>. Проте, в цьому випадку для розрахунку використовували числове значення коефіцієнта, уточнене Лож'є для композиційних матеріалів.

Таблиця 2.4

Критерій в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  електрокристалізованих покриттів, визначений згідно з різними методами розрахунку, МПа·м<sup>1/2</sup>

Покриття	Розрахункова формула			
	(2.20)	(2.21)	(2.22)	(2.23)
Fe	1,24	3,94	52,16	0,87
Fe-Ni	2,59	5,12	53,92	1,79
Fe-Cr	2,96	5,14	61,83	1,98

Таким чином, виконана в даній роботі порівняльна оцінка методів розрахункового визначення в'язкості руйнування за даними індентування поверхні (мікротвердості та довжини радіальних тріщин) стосовно тонких електрокристалізованих покриттів на основі заліза показала [14], що наведені в літературних джерелах методики визначення критерію в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  можна рекомендувати для тонких покриттів лише для порівняльного застосування, наприклад – для порівняльної оцінки впливу легуючих елементів на в'язкість руйнування електрокристалізованого заліза. Так, дані табл. 2.4

показують, що напрямок зміни критерію в'язкості руйнування в результаті легування заліза хромом та нікелем принаймні є однаковим для всіх розрахункових методик, що оцінювались. Для одержання достовірних абсолютних значень, очевидно, слід проводити уточнення емпіричних коефіцієнтів стосовно кожного типу сплавів, а також з урахуванням товщини покриттів. Хоча і в цьому випадку оцінка достовірності одержаних результатів уявляється достатньо складною задачею.

**2.6.4. Зносостійкість.** Для визначення зносостійкості тонких металевих покриттів була сконструйована і виготовлена установка тертя кочення (рис. 2.11) [20, 29].

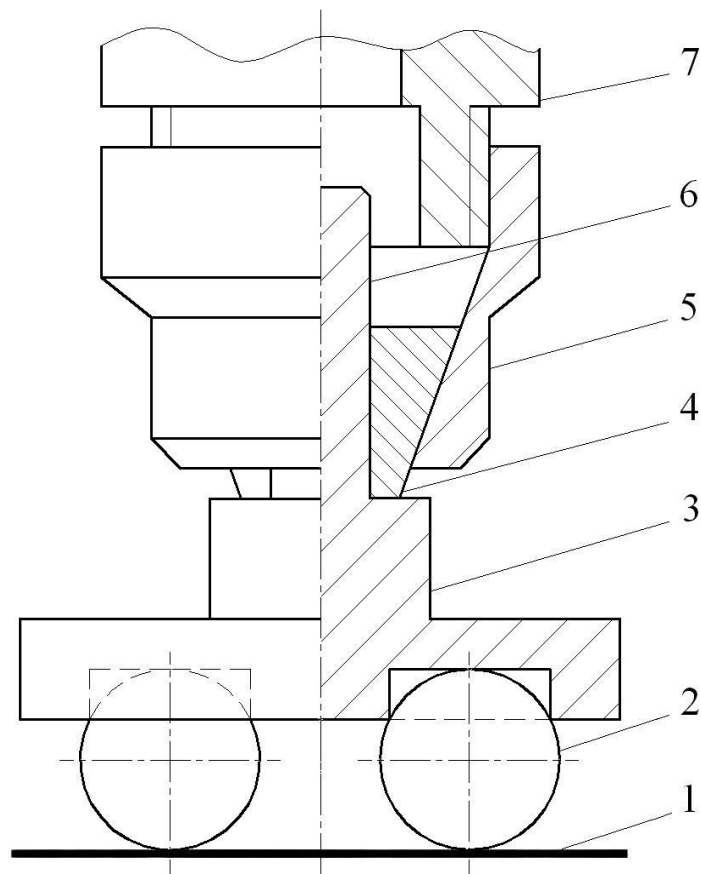


Рис. 2.11 Робочий елемент установки тертя кочення: 1 – зразок; 2 – контр-тіло; 3 – обойма; 4 – затискний кулачок; 5 – гайка; 6 – хвостовик; 7 – патрон

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. Діаметр контр-тіл – 8 мм, матеріал – сталь ШХ15. Мінімально припустимі розміри зразків – 20x20 мм.

Зносостійкість оцінювали за швидкістю зношування – як втрату маси зразків (тобто, знос) за одиницю часу випробувань. Зразки (рис. 2.12) зважували на аналітичних вагах до та після випробувань. Перед зважуванням продукти зношування ретельно видаляли з поверхні зразків, промивали поверхню етиловим спиртом, а якість видалення продуктів зношування контролювали на оптичному мікроскопі Еріquant.

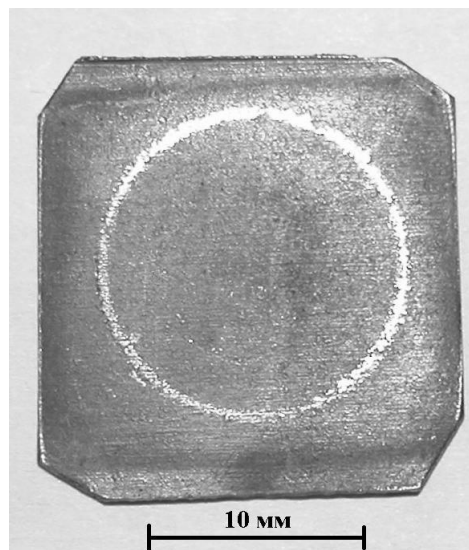


Рис. 2.12 Типовий вигляд зразка електрокристалізованого сплаву на основі заліза після випробувань на зносостійкість на установці тертя кочення

**2.6.5. Магнітний опір.** Особливий інтерес представляло дослідження магнітних властивостей покриттів, тому що їх вимірювання здійснюється неруйнівним способом і може застосовуватися для досить тонких покриттів за умови виключення впливу на результат матеріалу підкладки. Крім того,

вивчення взаємозв'язків між магнітними і механічними властивостями покриттів є досить актуальним з точки зору розробки нових непрямих методів дослідження показників механічних властивостей тонких металевих покриттів. Слід також відзначити можливість застосування деяких сплавів на основі заліза, зокрема Fe-Ni, покриттів з особливими магнітними властивостями для пристроїв магнітного запису і збереження інформації [138, 174].

В якості одного з показників магнітних властивостей для дослідження було обрано магнітний опір покриттів [7], який можна розрахувати, виходячи з вимірюваної індуктивності обмотки електромагніта, повітряний зазор якого замикається поверхнею досліджуваного зразка (рис 2.13), за формулою [253]

$$R_m = \frac{W^2}{L}, \quad (2.24)$$

де  $W$  – кількість витків обмотки,

$L$  – індуктивність обмотки.

Однак, у зв'язку з наявністю в електромагніті феритного сердечника, що робить свій внесок у вимірювану величину, обчислення абсолютних значень магнітного опору в даній роботі не проводили. Замість цього визначали зміну магнітного опору досліджуваних сплавів відносно аналогічного зразка електрокристалізованого заліза без легування.

Для одержання достовірних даних у зв'язку з малою товщиною покриттів в якості електромагніта малих розмірів використовували магнітну головку зчитування-запису 1532AF, яку використовують в пристроях запису і збереження інформації. Вимірювання індуктивності обмотки [7] здійснювали на приладі RLC-2 при частоті струму 1 кГц. Похибка вимірювань не перевищувала  $\pm 1\%$ .

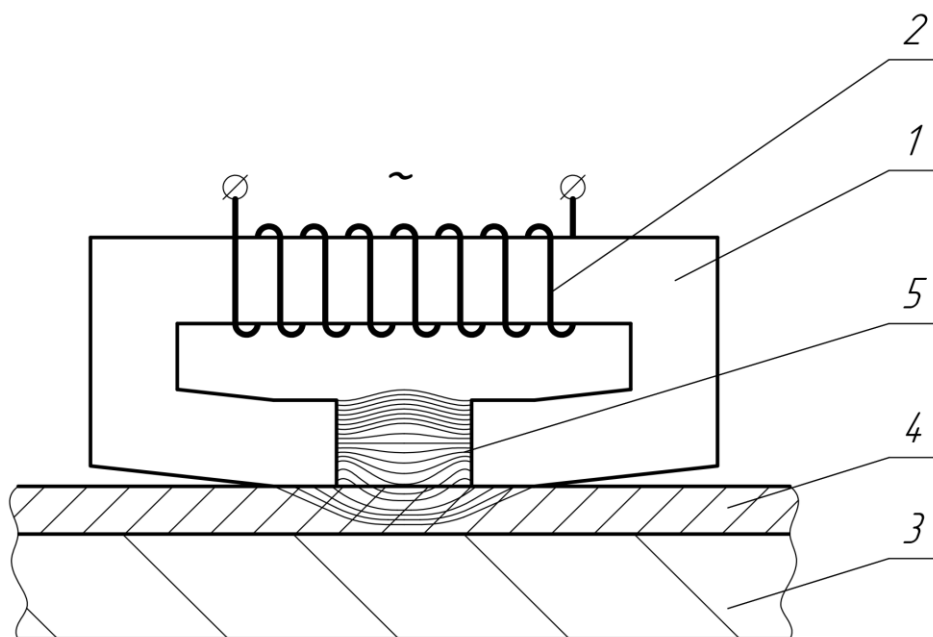


Рис. 2.13 Схема вимірювань магнітного опору: 1 – феритний сердечник електромагніта; 2 – обмотка електромагніта; 3 – сталева підкладка; 4 – покриття; 5 – магнітне поле

**2.6.6. Міцність адгезійного з'єднання металевого покриття з підкладкою.** Адгезійні властивості покриттів якісно оцінювали відповідно до ГОСТ 9.302-88 [199] 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 у місці зламу.

Слід зазначити, що для досліджуваних покриттів, кристалічна будова металу, що осаджується (низьколеговані сплави заліза), та матеріалу підкладки (низьковуглецева сталь) є дуже подібною, що зумовлює достатньо високу адгезію покриття до підкладки. Факт високої адгезії електрокристалізованого заліза є добре відомим у літературних джерелах [55, 59]. Так, ще у ранніх роботах відмічалось, що за умови якісної підготовки поверхні сталевих деталей перед нанесенням електрокристалізованого заліза, адгезійна міцність сягає міцності самого залізного покриття (450-500 МПа) [59]. Міцність зчеплення

залізного покриття з основою зазвичай є настільки високою, що покриття не відшаровується навіть при руйнуванні виробу [55].

Тому за попередніми даними як електрокристалізовані залізні покриття, так і покриття низьколегованими сплавами на основі заліза, що осаджуються на сталеву підкладку із сталі 08кп можна вважати одним з найбільш вдалих із можливих сполучень покриття-підкладка з точки зору адгезійної міцності з'єднання. Виходячи з цього факту міцність адгезійного з'єднання металевого покриття з підкладкою в даній роботі досліджували лише стандартним якісним методом, зазначеним вище, без додаткових кількісних досліджень, щоб підтвердити достатній рівень адгезійних властивостей.

**2.6.7. Міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з металевим покриттям.** Міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з досліджуваними електрокристалізованими сплавами кількісно визначали двома методами – методом рівномірного відшарування (рис. 2.14) та методом зсуву (рис. 2.15), з використанням в якості полімеру одного з ароматичних поліамідів – полі-м,п-феніленізофталаміду [47].

Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні визначали як зусилля відшарування від поверхні сталевого зразка з досліджуваним електрокристалізованим покриттям попередньо нанесеного полімерного покриття, віднесене до одиниці довжини лінії відшарування.

Полімерні покриття одержували шляхом нанесення розчину 17% полі-м,п-феніленізофталаміду на попередньо знежирену поверхню металевого зразка з наступним випаровуванням розчинника, яке здійснювалось при сушінні одержаних зразків в сушильній шафі при температурі 150°C впродовж 1 год. В якості вихідного матеріалу, для отримання покриттів, використовували аморфний дрібнодисперсний порошок полі-м,п-феніленізофталаміду з насипною густиною 0,2–0,4 г/см<sup>3</sup>. Більш детально властивості обраного полімеру, методика приготування покриттів і вплив технологічних параметрів описані в попередніх роботах [254, 255].



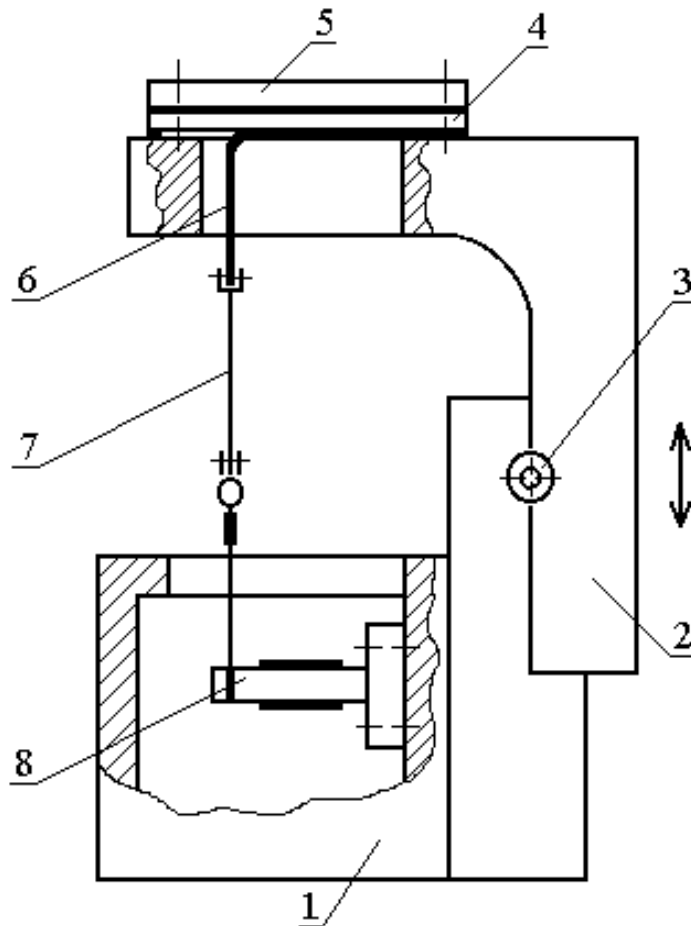


Рис. 2.14 Принципова схема пристрою для кількісного визначення міцності адгезійного з'єднання [256, 257]: 1 – корпус; 2 – каретка; 3 – рукоятка; 4 – сталеві підкладка з досліджуваним металевим покриттям; 5 – пластина; 6 – полімерне покриття; 7 – тяга; 8 – тензобалка

Зусилля відшарування вимірювали високочутливим електротензометричним методом при постійній швидкості відшарування на розробленому раніше пристрої [256, 257], в якому відігнутий край полімерного покриття з'єднується з високочутливою тензобалкою і при відшаруванні деформує її (рис. 2.14).

Так, у пристрої (рис. 2.14) рухома каретка 2 переміщується відносно основи 1 по напрямним за допомогою обертання рукоятки 3. При цьому металевий зразок сталеві підкладки з металевим покриттям 4 з додатково нанесеним полімерним покриттям 6 закріплюється на рухомій каретці за

допомогою допоміжної пластини 5. Відігнутий край полімерного покриття 6 з'єднується з тягою 7, яка іншим своїм кінцем з'єднується з високочутливою тензобалкою 8. При переміщенні каретки вгору полімерне покриття поступово відривається від металевого зразка, при цьому зусилля відриву передається через тягу на тензобалку і деформує її. Сигнал від тензорезисторів, розміщених на тензобалці, через підсилювач поступає на мікроамперметр.

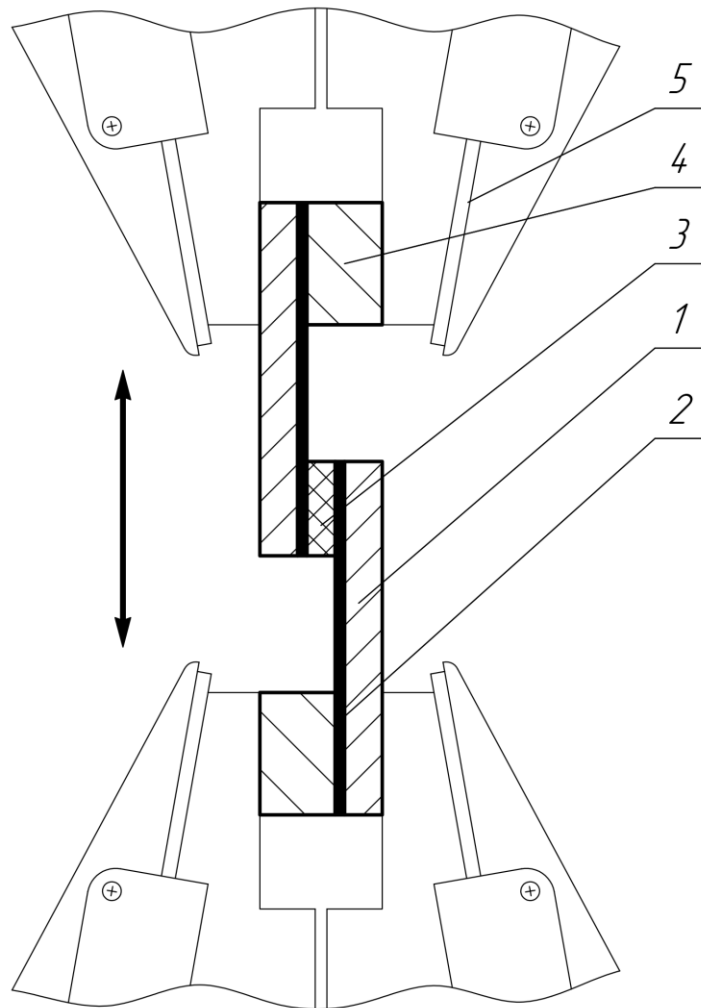


Рис. 2.15 Принципова схема випробувань міцності адгезійного з'єднання на зсув: 1 – сталеві підкладка; 2 – досліджуване покриття; 3 – полімерне покриття; 4 – допоміжна сталеві пластина; 5 – захват розривної машини

Товщина полімерного покриття для випробувань на відшарування складала 80 мкм, ширина полімерної плівки – 10 мм (рис. 2.16). Похибка визначення величини міцності адгезійного з'єднання не перевищувала 3 Н/м.



Рис. 2.16 Зразки для випробувань на відшарування полімерного покриття від металевої основи

Міцність адгезійного з'єднання при зсуві (згідно з стандартом ASTM D3164M) визначали 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 (рис. 2.17). Випробування здійснювали на розривній машині Р-5 (рис. 2.15). Похибка вимірювання величини зусилля не перевищувала  $\pm 1\%$ .

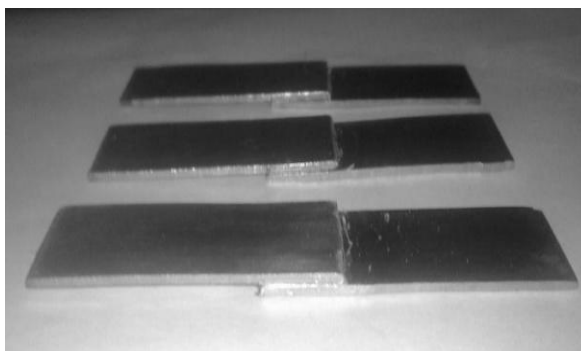


Рис. 2.17 Зразки для випробувань на зсув полімерного покриття відносно металевої основи

**2.6.8. Корозійна стійкість.** Корозійні випробування покриттів здійснювали з урахуванням рекомендацій [258] у відкритій судині в одному з найбільш розповсюджених модельних середовищ – 3% водному розчині NaCl при температурі 20°C з подальшим визначенням коефіцієнту корозії як відносної площі враженої поверхні після випробувань тривалістю до 5 діб. При

цьому зворотній бік та край зразків були ізольовані від контакту з сольовим розчином полімерним лаком. Вимірювання площі враженої поверхні виконували за макрознімками поверхні з використанням ЕОМ.

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

## 2.7. Висновки з розділу

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

1. 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.

2. Обрано єдині умови одержання досліджуваних зразків. Основну серію покриттів електрокристалізованим залізом та сплавами на його основі завтовшки від 1 до 150 мкм осаджували на підкладку із сталі 08кп 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 для одержання сплавів з різним вмістом легуючих елементів.

3. Запропонований і розроблений метод автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах, 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 статистична обробка розмірів структурних складових традиційними методами.

4. Для одержання достовірних даних в роботі використані сучасні розрахункові методики:

- метод Любарди для визначення концентрації твердих розчинів за величиною пружної деформації кристалічної решітки розчинника, зумовленої атомами розчиненого елемента;
- співвідношення Марша для визначення границі текучості тонких покриттів за величиною їх мікротвердості;
- методи визначення критерію в'язкості руйнування тонких покриттів за даними мікроіндентування поверхні.

5. Запропонований, розроблений і захищений патентом простий за реалізацією метод визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях з використанням модельного зразка, 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 осьового моменту опору зразка без покриття (патент України [45]).

6. Для одержання достовірних даних щодо властивостей покриттів в роботі: розроблено установку тертя кочення для визначення швидкості зношування тонких металевих покриттів на сталевій підкладці; запропоновано використання електромагніту для визначення магнітного опору покриттів через вимірювання його індуктивності після замикання повітряного зазору поверхнею досліджуваних покриттів; використано кількісні методи визначення міцності адгезійного з'єднання полімерних покриттів з електрокристалізованими сплавами при випробуваннях на відшарування та зсув.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ХРОМУ ТА НІКЕЛЮ НА ОСОБЛИВОСТІ МОРФОЛОГІЇ, КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ТЕКСТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ

### 3.1. Морфологія, кристалографічна текстура та властивості електрокристалізованих залізних покриттів, що не містять легуючих елементів

**3.1.1. Структурні зміни в електрокристалізованому залізі зі збільшенням товщини покриття.** На початковому етапі досліджень було вивчено мікроструктуру, фазовий склад та кристалографічну текстуру обраної для осадження покриттів сталеві підкладки 08кп для того, щоб в подальшому виявити можливий вплив структури підкладки на структуроутворення електрокристалізованих покриттів або виключити такий вплив з розгляду.

Звичайно, структура сталі 08кп досліджувалась раніше, проте для виявлення зазначеного потенційно можливого впливу треба було точно визначити структурні параметри саме вихідного матеріалу, який буде застосовано для електроосадження покриттів, не задовольняючись лише довідковими або літературними даними.

Металографічний аналіз показав, що розміри зерен в досліджених зразках промислового листа 08кп завтовшки 0,5 мм складають 5-20 мкм (рис. 3.1). Шорсткість поверхні  $R_a = 0,93$  мкм.

Додатково проведений текстурний аналіз показав, що кристалографічна текстура підкладки представлена типовими для сталевих листів обмеженими компонентами  $\{111\}\langle 112\rangle$ ,  $\{100\}\langle 110\rangle$ ,  $\{112\}\langle 110\rangle$  та неупорядкованим компонентом (рис. 3.2).

Слід звернути увагу, що перед електроосадженням металевих покриттів на металовироби їх поверхня піддається операції травлення, мета якої полягає у видаленні окисних плівок, що утворилися на різних етапах обробки виробу, а

також – в активації поверхні перед осадженням покриттів [259]. Травлення є обов'язковою підготовчою операцією перед нанесенням покриттів електрокристалізованим залізом.

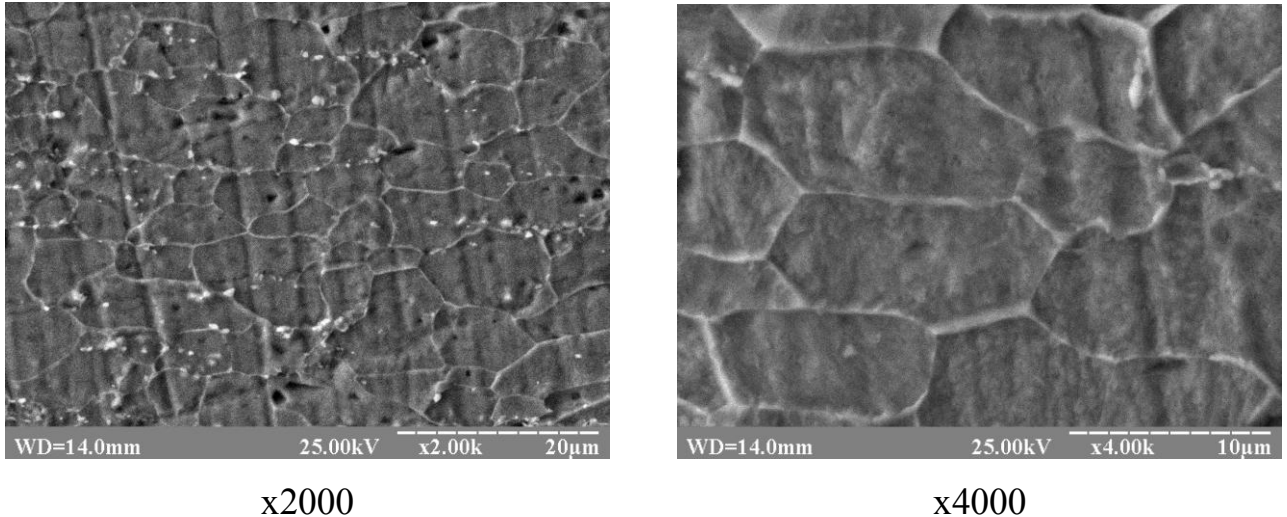


Рис. 3.1 Мікроструктура промислового сталевго листа 08кп

При хімічному травленні крім розчинення окислів відбувається також розчинення основного металу, в результаті чого кристалографічна текстура шарів, що виходять на поверхню може в тій або іншій мірі змінитися в силу наступних причин:

1. Текстура виробів може змінюватися за товщиною. Отже, видалення шару металу приводить до оголення нового шару з дещо іншими орієнтуваннями кристалітів.

2. На поверхні виробів, зокрема металопрокату, знаходиться так званий дефектний шар, обумовлений попередніми технологічними операціями. Склад і структура цього шару істотно відрізняється від структури внутрішніх шарів металу [260].

3. Швидкість розчинення металів у корозійному середовищі по різних кристалографічних напрямках не є однаковою. Тому компоненти текстури полікристалічного матеріалу травляться з різною швидкістю. Зокрема, розчинення металу у напрямку, перпендикулярному щільноупакованим шарам, відбувається найменш інтенсивно [52].



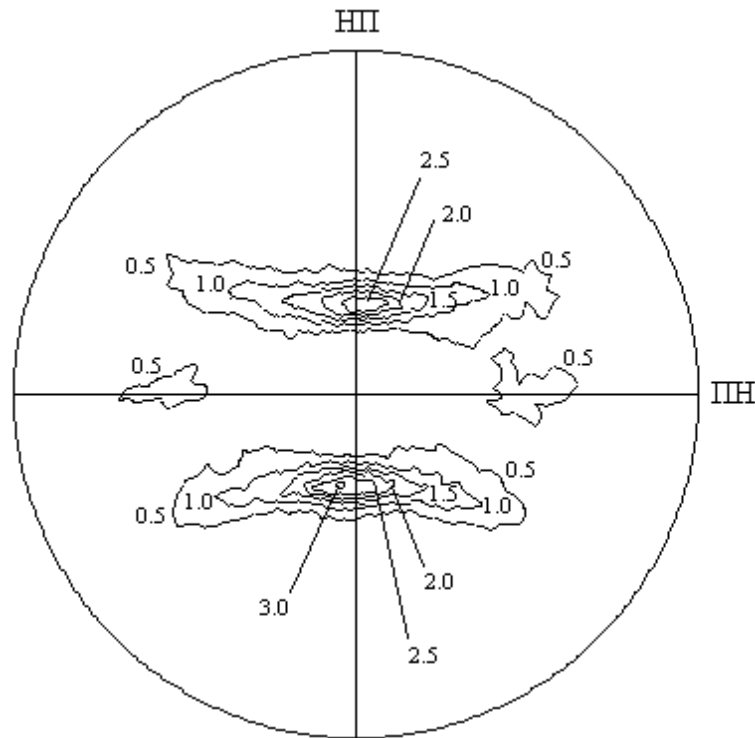


Рис. 3.2 Пряма полюсна фігура (110) ( $\text{Cr-K}_\alpha$ ) промислового сталевого листа 08кп: НП – напрямок прокатки; ПН – поперечний напрямок 0,5-3,0 – рівні однакової інтенсивності дифракційних рентгенівських променів

Оскільки структура та властивості покриттів можуть залежати від текстури підкладки, становили інтерес дослідження впливу процесу травлення на текстуру поверхневих шарів підкладки. З цією метою була одержана [26] серія зразків сталевого листа 08кп, травлених на різну глибину.

Травлення у відкритій судині здійснювали хімічним способом у водному 10% розчині сірчаної кислоти.

Операція травлення зазвичай проводиться при нормальній температурі, але реакція протікає з виділенням тепла, що в умовах промислових ванн приводить до підвищення температури розчину до 50-70°C [261, 262]. Виходячи з цих даних, в цій серії експериментів температура травильного розчину становила 60°C.

Попередньо знежирені зразки сталевого листа занурювали в розчин кислоти на підвісах з інертного матеріалу. Швидкість розчинення зразків і

глибину травлення визначали гравіметричним методом. Травлення металу здійснювали на глибину до 12 мкм.

Для підвищення достовірності одержаних результатів і виключення впливу можливої текстурної неоднорідності зйомка текстурних кривих до і після травлення проводилася на тій самій ділянці кожного із зразків.

Середня швидкість розчинення промислової сталевий жерсті марки 08кп при вибраному режимі травлення склала  $170 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  [43].

Встановлено [26], що процес травлення якісно не змінює текстуру шарів сталі, що виходять на поверхню (рис. 3.3). Однак ступінь текстурованості поверхневих шарів змінюється залежно від товщини видаленого шару металу, що простежується за зміною інтенсивності текстурних максимумів, які можна спостерігати як на побудованих полюсних фігурах (рис. 3.3), так і на первинно одержаних текстурних кривих (рис. 3.4).

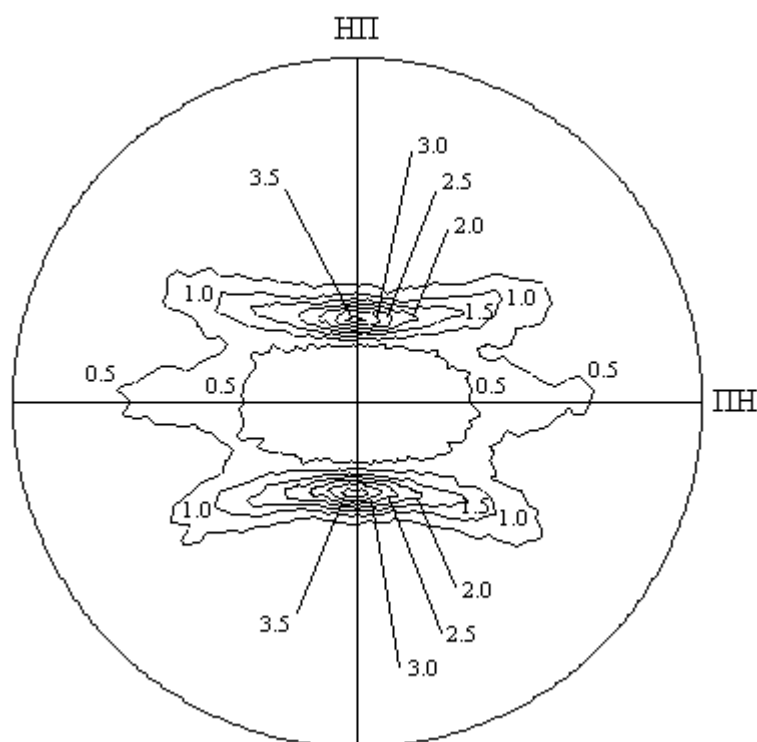


Рис. 3.3 Пряма полюсна фігура (110) ( $\text{Cr-K}_\alpha$ ) промислового сталевого листа 08кп після травлення на глибину 4 мкм: НП – напрямок прокатки; ПН – поперечний напрямок; 0,5-3,5 – рівні однакової інтенсивності дифракційних рентгенівських променів

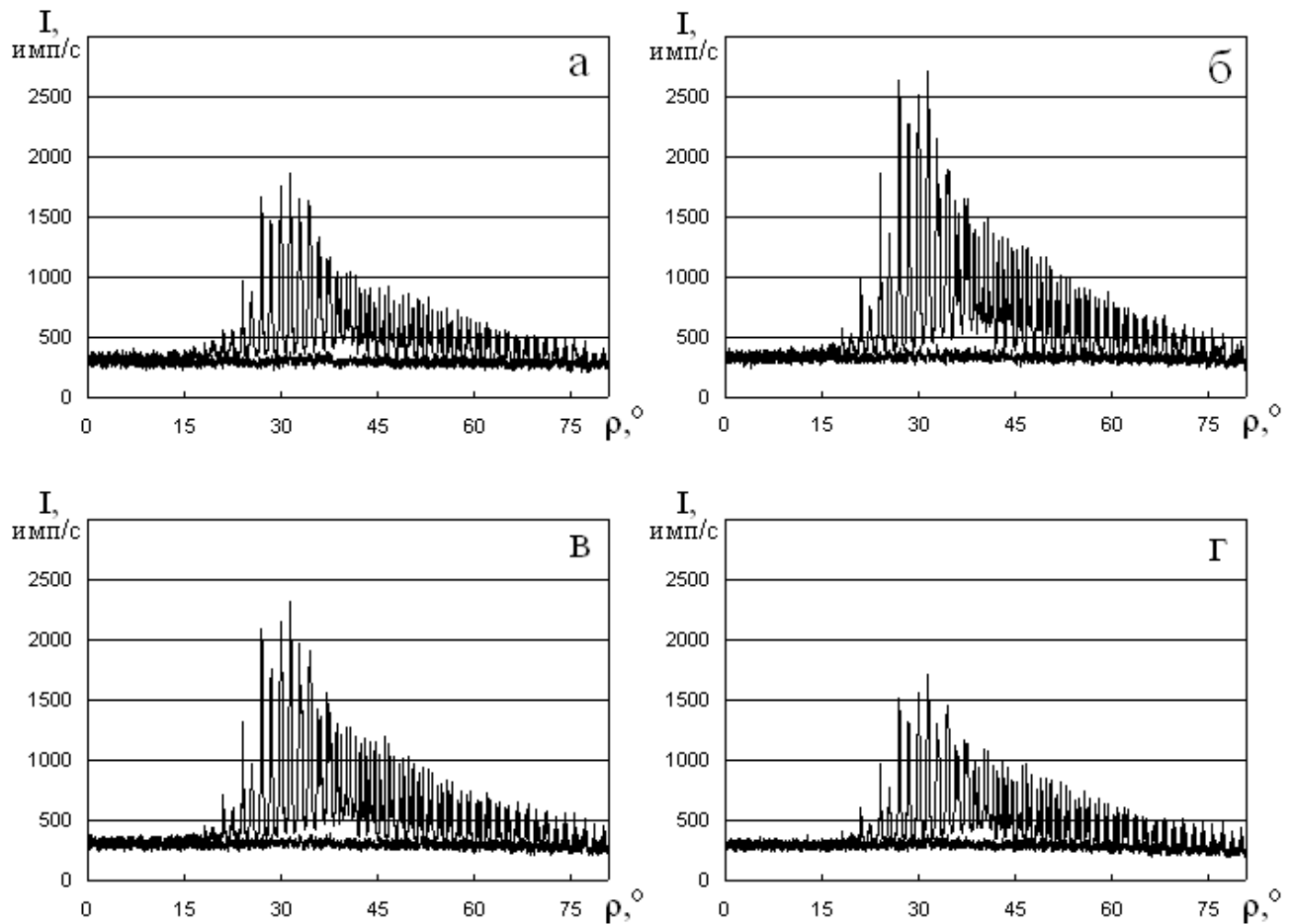


Рис. 3.4 Текстурні криві (110) промислового сталевго листа 08кп після травлення на різну глибину: а – без травлення; б – 4 мкм; в – 8 мкм; г – 12 мкм

Так, розчинення шару сталевго листа на глибину 4 мкм приводить до збільшення відносної інтенсивності основного текстурного максимуму від 3,2 до 3,9 одиниці відносно безтекстурного еталона (рис. 3.3, рис. 3.4, б). Таке підвищення ступеня текстурованості можна пояснити видаленням дефектного шару, в якому, очевидно, високою є частка неупорядкованого компонента текстури. Подальше травлення, навпаки, приводить до зменшення інтенсивності основного текстурного максимуму (рис. 3.4, в-г), яка на глибині 12 мкм від поверхні сягає 3,1 відносної одиниці, що пояснюється меншою текстурованістю більш глибоких шарів металу, що зазнають меншу пластичну деформацію при прокатці у порівнянні з поверхневими шарами сталевго листа.

Одержані результати [26] дають підставу вважати, що вплив текстури сталевих листів марки 08кп на текстуру осаджених на нього електрокристалізованих покриттів найбільш ймовірно може проявитися за умови попереднього травлення листа на глибину близько 4 мкм.

Для достовірного вивчення впливу легуючих елементів на структуроутворення сплавів на основі заліза перш за все слід було визначити особливості структуроутворення електрокристалізованого заліза без легування і використовувати одержані дані для подальшого порівняльного аналізу.

Як показано в літературному огляді (див. Розділ 1), структура електрокристалізованого заліза розглядалась досить повно попередніми дослідниками. Проте, оскільки на процеси структуроутворення покриттів при їх електроосадженні впливає чимало факторів, які часто буває досить складно прогнозувати (наприклад – стан підкладки, особливості виконання операцій підготовки підкладки, чистота використаних реактивів, якість джерел струму тощо), на попередньому етапі дослідження потрібно було ретельно визначити основні структурні параметри заліза, що електроосаджується за абсолютно ідентичних умов з досліджуваними в подальшому сплавами на його основі. Таке попереднє дослідження структури електрокристалізованого заліза особливо необхідне, якщо мова йде про подальше вивчення впливу малих концентрацій легуючих елементів.

У зв'язку з цим на попередньому етапі досліджень ретельно вивчено фазовий склад, кристалографічну текстуру та морфологію електрокристалізованого заліза, осадженого на сталеву підкладку 08кп з обраного сульфатного електроліту.

Рентгенівський фазовий аналіз електрокристалізованих залізних покриттів показав [24, 40] перерозподіл інтенсивностей дифракційних максимумів (рис. 3.5) у порівнянні з табличними даними  $\alpha$ -Fe, а також у порівнянні з дифрактограмою сталевих підкладок. Так, на дифрактограмах зразків покриттів завтовшки 15 мкм (рис. 3.5) найбільш інтенсивним є максимум (211), на відміну від (110) – для довідкових даних [201].

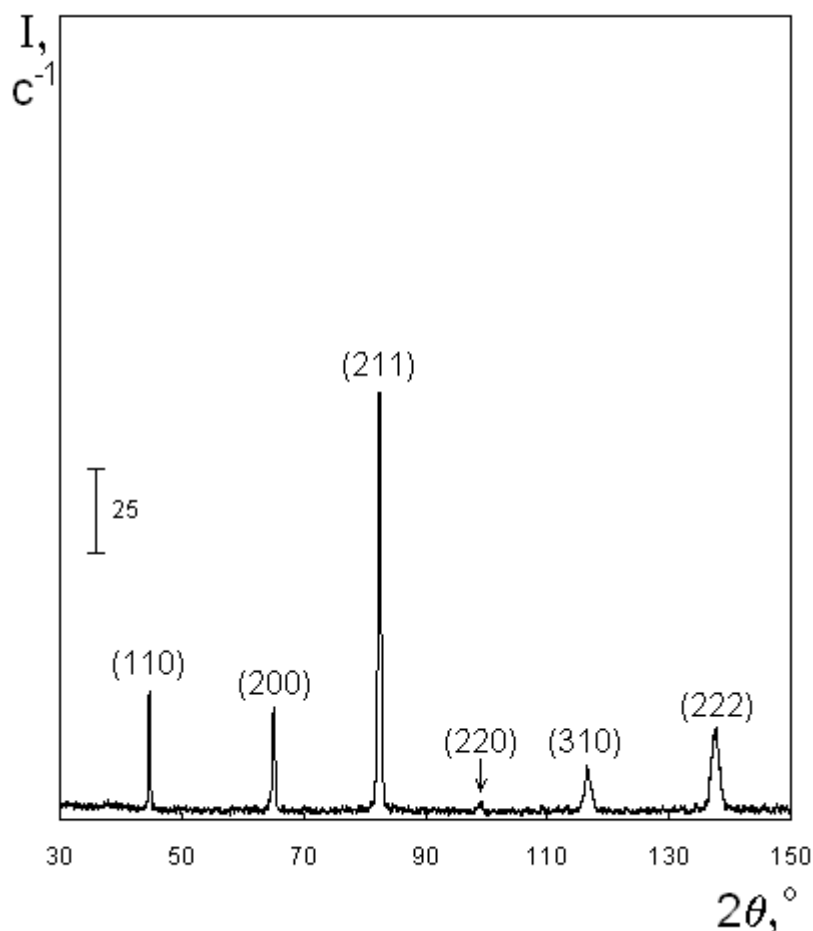


Рис. 3.5 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) електрокристалізованого заліза, осадженого з сульфатного електроліту, товщина покриття 15 мкм

Збільшення товщини покриттів до 50 мкм приводить до подальшого посилення дифракційного максимуму (211) і ослаблення інших, інтенсивність яких наближається до інтенсивності фону (рис. 3.6). Такий результат вказує на наявність гострої аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$  у залізних покриттях. З подальшим збільшенням товщини покриттів до 150 мкм характер дифрактограм зберігається при практично повному зникненні решти дифракційних максимумів.

Для уточнення одержаних результатів був проведений рентгенівський текстурний аналіз одержаних зразків, в результаті якого підтверджено [24, 40], що залізні покриття, електроосаджені з обраного сульфатного електроліту при товщині 15 мкм дійсно характеризуються аксіальною текстурою  $\langle 211 \rangle$  і досить

високою часткою неупорядкованого компонента (рис. 3.7, б). Певне розмиття текстурного максимуму може вказувати на наявність деякої частки орієнтування  $\langle 111 \rangle$ , кут якого є близьким до  $\langle 211 \rangle$ .

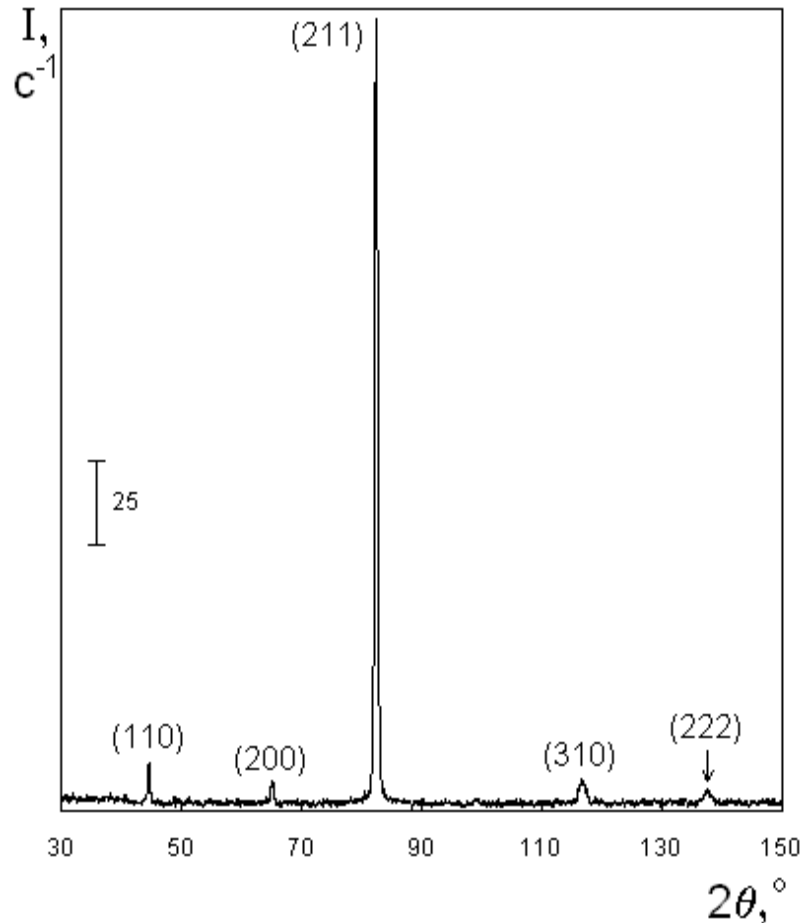


Рис. 3.6 Дифрактограма (Cu-K $\alpha$ ) електрокристалізованого заліза, осадженого з сульфатного електроліту, товщина покриття 50 мкм

Переважаючі в текстурі сталевій підкладки обмежені компоненти  $\{111\}\langle 112 \rangle$ ,  $\{100\}\langle 110 \rangle$  і  $\{112\}\langle 110 \rangle$ , описані вище, в досліджених залізних покриттях не виявлені, що свідчить про відсутність епітаксiального росту і слабкий вплив підкладки при дослідженій товщині покриттів.

При товщині покриттів 50 (рис. 3.7, в) і 150 мкм (рис. 3.7, г) їх кристалографічна текстура характеризується переважно тим самим аксіальним компонентом  $\langle 211 \rangle$ , але ступінь досконалості текстури значно зростає, про що свідчить суттєве збільшення інтенсивності текстурного максимуму, а також

зниження середнього кута розсіяння текстури у порівнянні з покриттями завтовшки 15 мкм. Так, середній кут розсіювання, визначений за текстурними кривими інтерференції (110) (рис. 3.7, б-г), для покриттів завтовшки 15, 50, 150 мкм склав 12,6; 7,0; 5,2° відповідно.

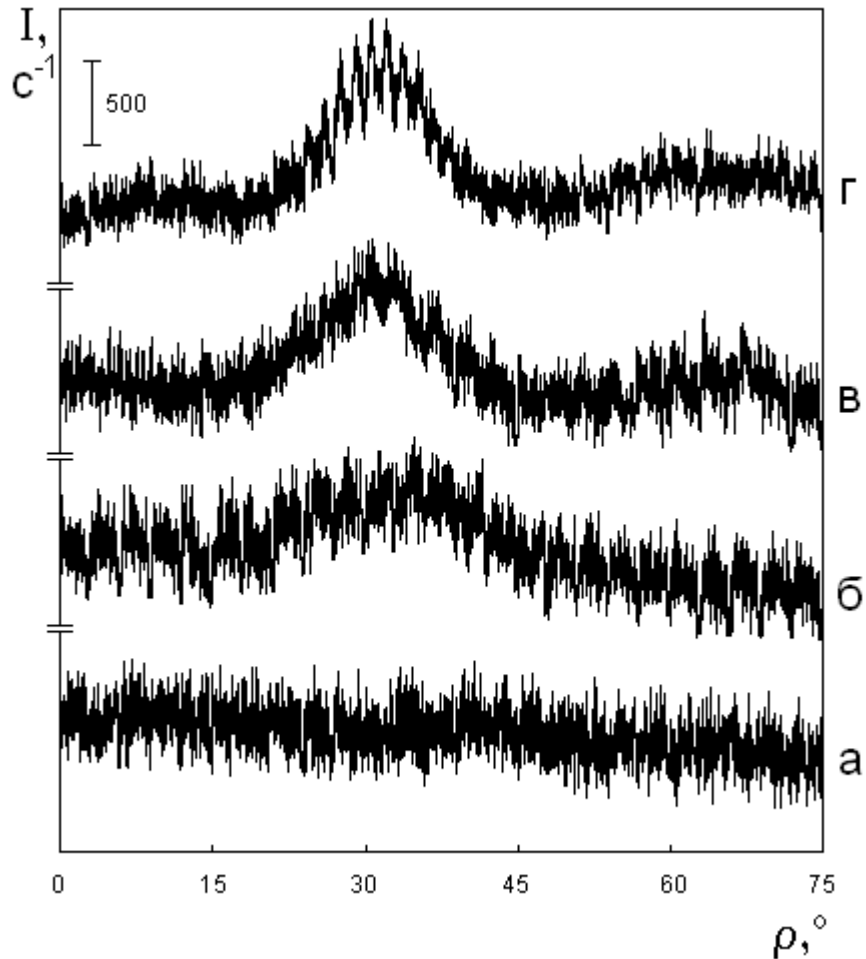


Рис. 3.7 Текстурні криві (110) залізних покриттів, електроосаджених з сульфатного електроліту, товщина: а – безтекстурний еталон; б – 15 мкм; в – 50 мкм; г – 150 мкм

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

Виявлена зміна досконалості текстури залізних покриттів [24] приводить також до зміни їх морфології [21, 24] (рис. 3.8).

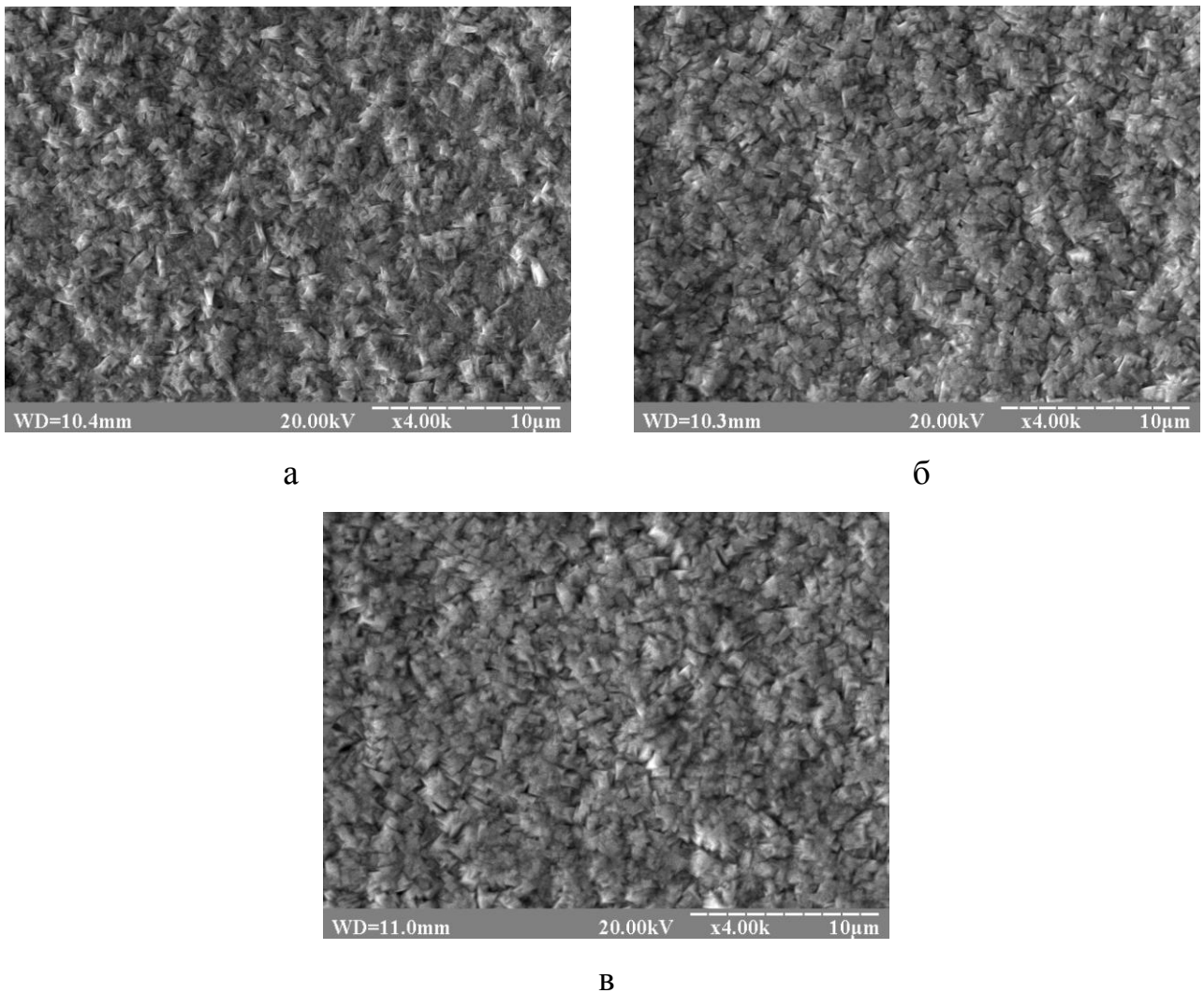


Рис. 3.8 Морфологія (x4000) електрокристалізованого заліза, товщина покриттів: а – 15 мкм, б – 50 мкм, в – 150 мкм

Так, структура поверхні електрокристалізованого заліза при товщині до 15 мкм представлена переважно дрібними нерівновісними кристалами (рис.3.8, а). Проте, така структура відрізняється певною розмірною неоднорідністю кристалів заліза (рис. 3.9, а).

Зі збільшенням товщини до 50 мкм (рис.3.8, б) і вище (рис.3.8, в) в покриттях починають переважати більш рівновісні впорядковано розташовані кристали з чітким огранюванням, яке можна добре спостерігати на електронно-мікроскопічних зображеннях поверхні при збільшенні x10000 і вище (рис.3.9, б). При цьому рельєф поверхні електрокристалізованого заліза з



ростом товщини покриттів помітно згладжується, а структура відрізняється вже явно більш компактним розташуванням кристалів.

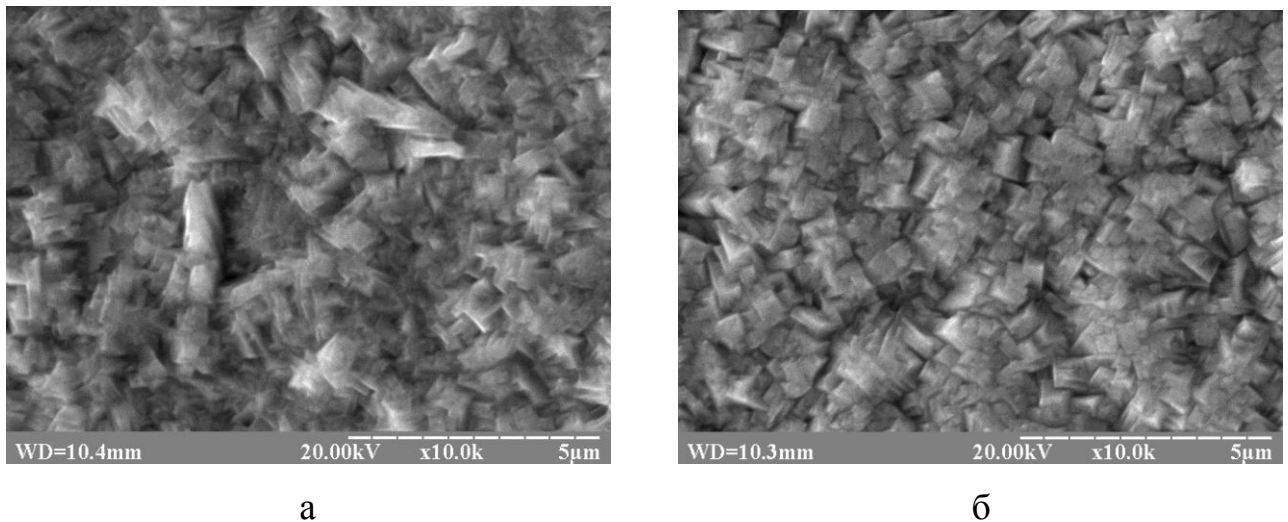


Рис. 3.9 Морфологія (x10000) електрокристалізованого заліза, товщина покриттів: а – 15 мкм, б – 50 мкм

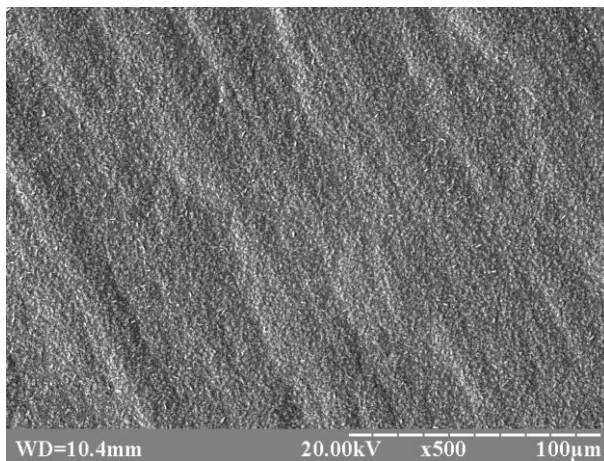
Така зміна морфології із збільшенням товщини покриттів добре узгоджується з показаним вище підвищенням ступеня досконалості кристалографічної текстури залізних опадів, представлені аксіальним компонентом  $\langle 211 \rangle$ .

Середньоквадратичний статичний зсув атомів відносно їх рівноважних положень в кристалічній решітці  $\sqrt{U_{cm}^2}$ , розрахований за даними дифрактограм (рис. 3.5-3.6), 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 і, очевидно, певний вплив підкладки на процеси структуроутворення, що зумовлює формування більш дефектної структури в тонких покриттях.

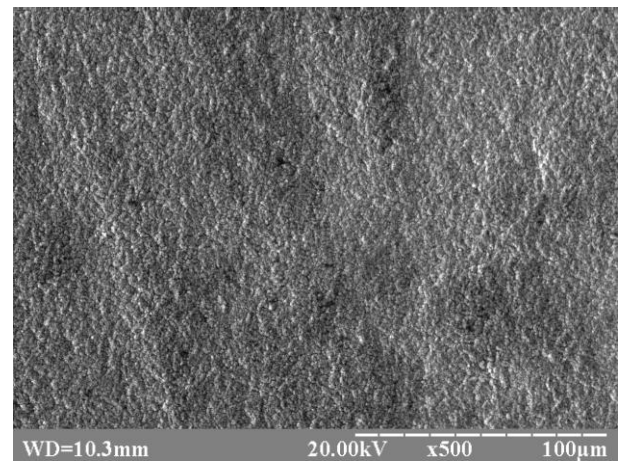
Зі збільшенням товщини осадів у дослідженому діапазоні від 15 до 150 мкм також явно простежується зрівнююча здатність досліджених залізних покриттів (яку добре можна спостерігати на фотографіях структур поверхні із збільшенням x500), тобто їх спроможність більш інтенсивно осаджуватись в

западинах рельєфу, ніж на їх виступах, що приводить до поступового вирівнювання поверхні.

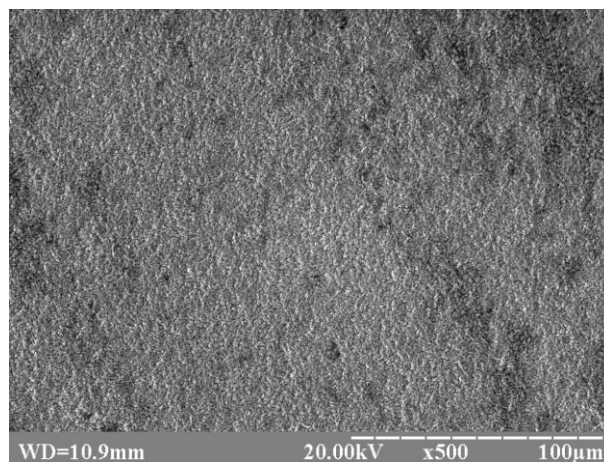
Слід зазначити, що і при товщині 15 мкм для електрокристалізованих залізних покриттів вже характерний порівняно гладкий рельєф поверхні (рис. 3.10, а). Однак, із зростанням товщини залізних покриттів можна спостерігати подальше поступове зникнення слідів смуг прокатки, характерних для сталеві підкладки (рис. 3.10, б, в).



а



б



в

Рис. 3.10 Морфологія (x500) електрокристалізованого заліза, товщина покриттів: а – 15 мкм, б – 50 мкм, в – 150 мкм

Таким чином, товщина покриттів є суттєвим фактором, який значно впливає як на морфологію, так і на кристалографічну текстуру

електрокристалізованого заліза, що слід враховувати при подальших дослідженнях електрокристалізованих сплавів на основі заліза.

Окремо одержані зразки покриттів електрокристалізованого заліза, осаджені на підкладку зі сталі 12X18H10T, показали майже повну ідентичність їх морфології (рис. 3.11) з дослідженими вище покриттями, електроосадженими на підкладку зі сталі 08кп (рис. 3.8). Слід зазначити, що сталь 12X18H10T, на відміну від феритної сталі 08кп, має аустенітну структуру і відрізняється високим вміст легуючих елементів, тобто істотно відрізняється за структурою та складом від обраних для даного дослідження покриттів, в той час як низьковуглецева сталь 08кп є дуже близькою за структурними характеристиками та складом до електрокристалізованого заліза. Тобто, одержаний результат ще раз свідчить про слабкий вплив матеріалу підкладки на структуроутворення електрокристалізованого заліза при обраних параметрах процесу електроосадження для дослідженої товщини покриттів.

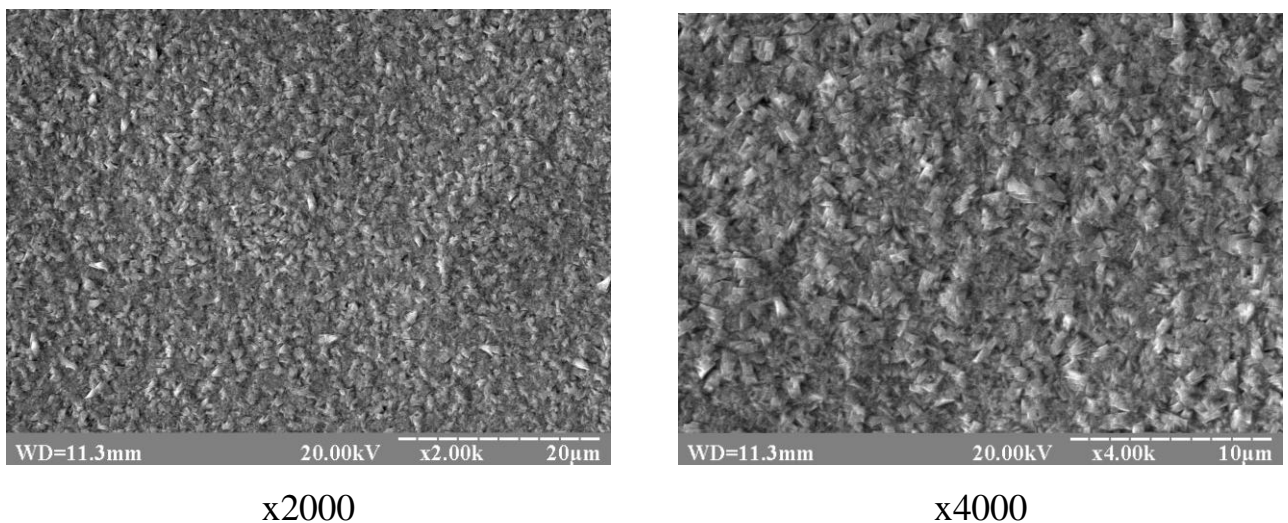


Рис. 3.11 Морфологія електрокристалізованого заліза, осадженого на підкладку зі сталі 12X18H10T, товщина покриття 15 мкм

На завершення даного етапу дослідження були проведені вимірювання мікротвердості, швидкості зношування, залишкових макронапружень, магнітного опору, міцності адгезійного з'єднання, коефіцієнту корозії, а також розрахункове визначення границі текучості і в'язкості руйнування

електрокристалізованого заліза. Результати визначення цих властивостей наведено в подальших підрозділах для порівняння з відповідними показниками легованих електрокрисалізованих покриттів на основі заліза, зокрема – сплавів Fe-Cr та Fe-Ni (підрозділ 3.3) і Fe-Cr-Ni (Розділ 8).

**3.1.2. Вплив щільності струму на морфологію та кристалографічну текстуру електрокрисалізованого заліза.** Незважаючи на те, що для даних досліджень були обрані єдині технологічні параметри електролізу (щільність струму  $10 \text{ А/дм}^2$  і температура  $55-57^\circ\text{C}$ ), становило певний інтерес дослідити вплив щільності струму на структуроутворення електрокрисалізованого заліза для розширення уявлень про процеси формування структури покриттів.

В результаті проведених досліджень [21, 22] експериментально встановлено, що зміна щільності струму в діапазоні від 5 до  $20 \text{ А/дм}^2$  приводить до певної зміни морфології електрокрисалізованого заліза (рис. 3.12).

Так, для осадів завтовшки 15 мкм, одержаних при мінімальній щільності струму, характерними є досить рівновісні компактно розташовані кристали з нечітким огранюванням розмірами від 0,3 до 1,5 мкм, які утворюють порівняно однорідний рельєф поверхні (рис. 3.12, а).

Зі збільшенням щільності струму до  $10 \text{ А/дм}^2$  на поверхні покриттів починають переважати дрібні нерівновісні кристали розмірами до 1 мкм (рис. 3.12, б), як вже було показано вище.

Подальше збільшення щільності струму приводить до вибіркового зростання таких нерівновісних кристалів. Так, при щільності струму  $15 \text{ А/дм}^2$  на тлі дисперсної матриці з кристалами 0,3-0,8 мкм зустрічаються окремі представники, розміри яких сягають 1,5-2 мкм (рис. 3.12, в).

При максимальній щільності струму в дослідженому діапазоні частка таких кристалів на поверхні електрокрисалізованого заліза помітно зростає (рис. 3.12, г). Кристали, що сформувалися при  $20 \text{ А/дм}^2$ , істотно різняться між собою за розмірами і орієнтацією.

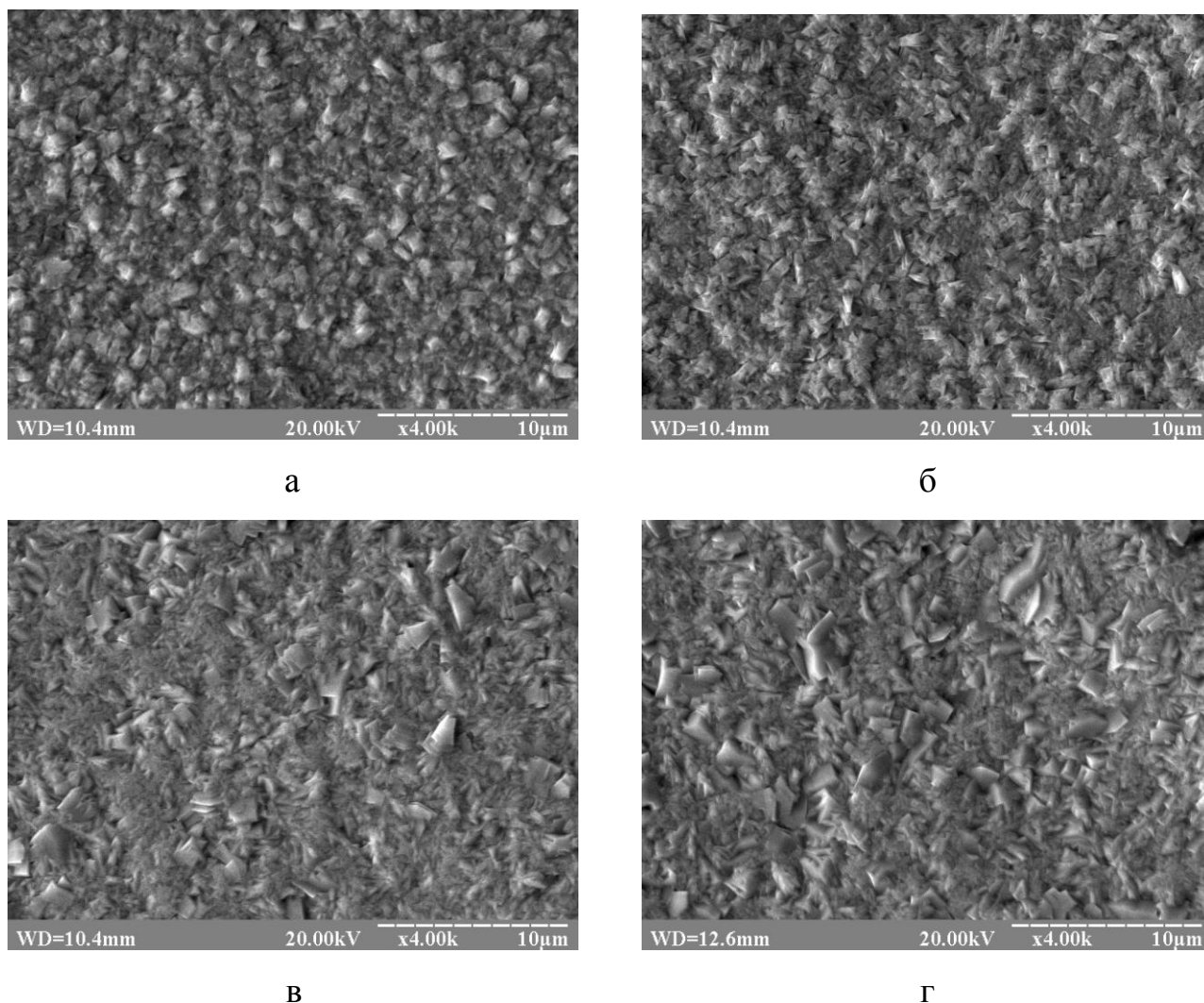
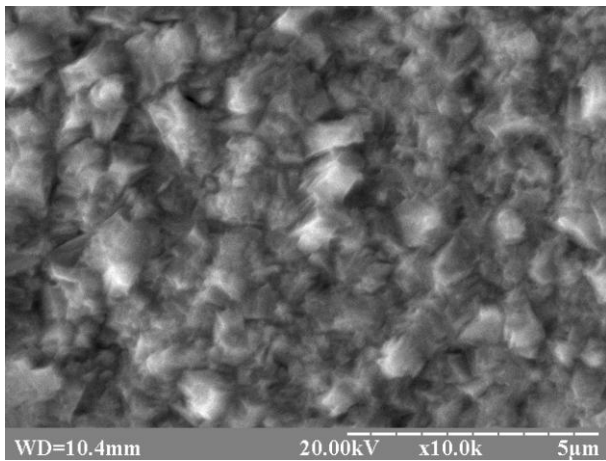
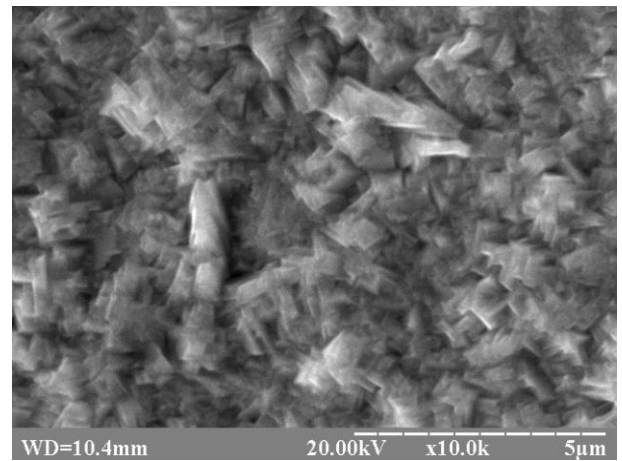


Рис. 3.12 Морфологія (x4000) електрокристалізованого заліза (15 мкм), осадженого при щільності струму: а – 5 А/дм<sup>2</sup>, б – 10 А/дм<sup>2</sup>, в – 15 А/дм<sup>2</sup>, г – 20 А/дм<sup>2</sup>

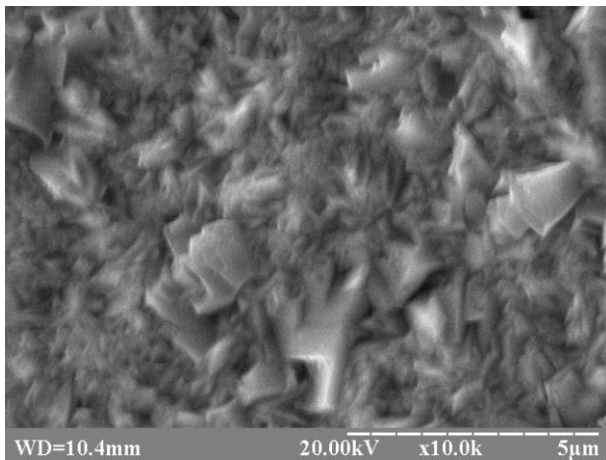
На рис. 3.13 представлені електронно-мікроскопічні зображення структури поверхні, одержані при більш високому збільшенні, на яких можна більш детально спостерігати зазначені зміни форми та розмірів кристалів електрокристалізованого заліза, зумовлені впливом щільності струму при електроосадженні. Зміна середнього розміру кристалів, що обчислювався за розробленою автором методикою автоматизованого визначення розмірів структурних складових в електрокристалізованих матеріалах (див. підрозділ 2.4) проілюстрована на рис. 3.14.



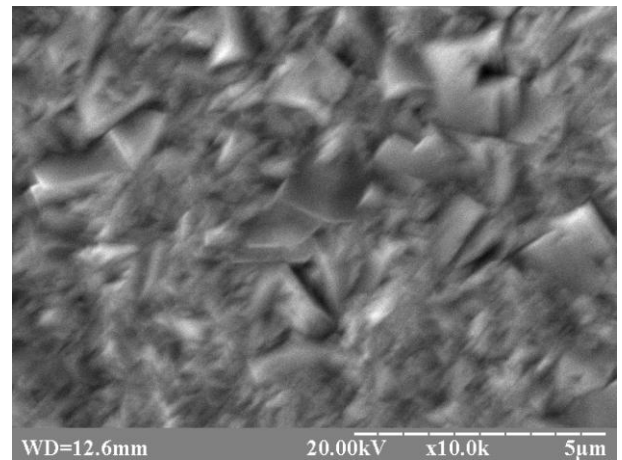
а



б



в



г

Рис. 3.13 Морфологія (x10000) електрокристалізованого заліза (15 мкм), осадженого при щільності струму: а – 5 А/дм<sup>2</sup>, б – 10 А/дм<sup>2</sup>, в – 15 А/дм<sup>2</sup>, г – 20 А/дм<sup>2</sup>

Слід зазначити, що макроструктура електрокристалізованого заліза, видима неозброєним оком, характеризується досить рівномірною матовою поверхнею зразків, одержаних при щільності струму 5 А/дм<sup>2</sup>, більш якісною і однорідною – при 10 А/дм<sup>2</sup> і неоднорідною поверхнею зі слідами виділення водню і помітним крайовим ефектом – при 15 і 20 А/дм<sup>2</sup>. При цьому всі досліджені зразки покриттів є компактними, без відшарувань.

Таким чином, одержані дані щодо структури електрокристалізованих залізних покриттів підтвердили доцільність використання для подальших досліджень електрокристалізованих сплавів на основі заліза саме обраної

щільності струму  $10 \text{ А/дм}^2$  з огляду на можливість одержання більш якісних та однорідних покриттів, а також – на задовільну продуктивність процесу електроосадження.

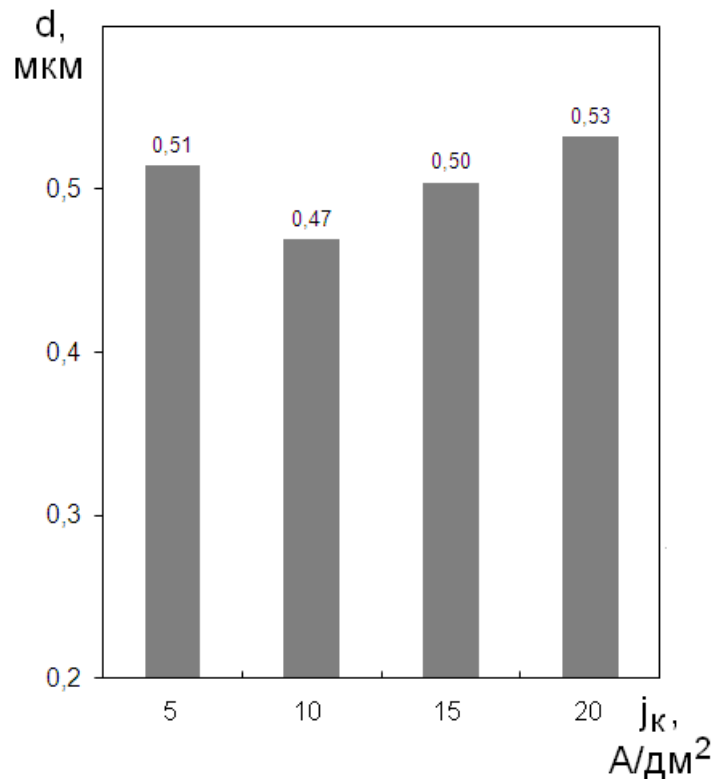


Рис. 3.14 Вплив щільності струму на середній розмір кристалів електрокристалізованого заліза

Для одержання даних щодо переважних орієнтувань кристалів електрокристалізованого заліза був проведений рентгенівський текстурний аналіз зразків, осаджених при різних значеннях щільності струму [22] (рис. 3.15).

Встановлено [22], що кристалографічна текстура заліза, електроосаджених з сульфатного електроліту при щільності струму  $5 \text{ А/дм}^2$ , характеризується аксіальним орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  і порівняно високою часткою неупорядкованого компоненту (рис. 3.15, б). Обмежені компоненти текстури, характерні для сталеві підкладки, в цьому випадку також не виявлені, незважаючи на порівняно малу щільність струму, яка, тим не менш,

виявилася достатньою для пригнічення епітаксіального росту покриттів на даній товщині (15 мкм).

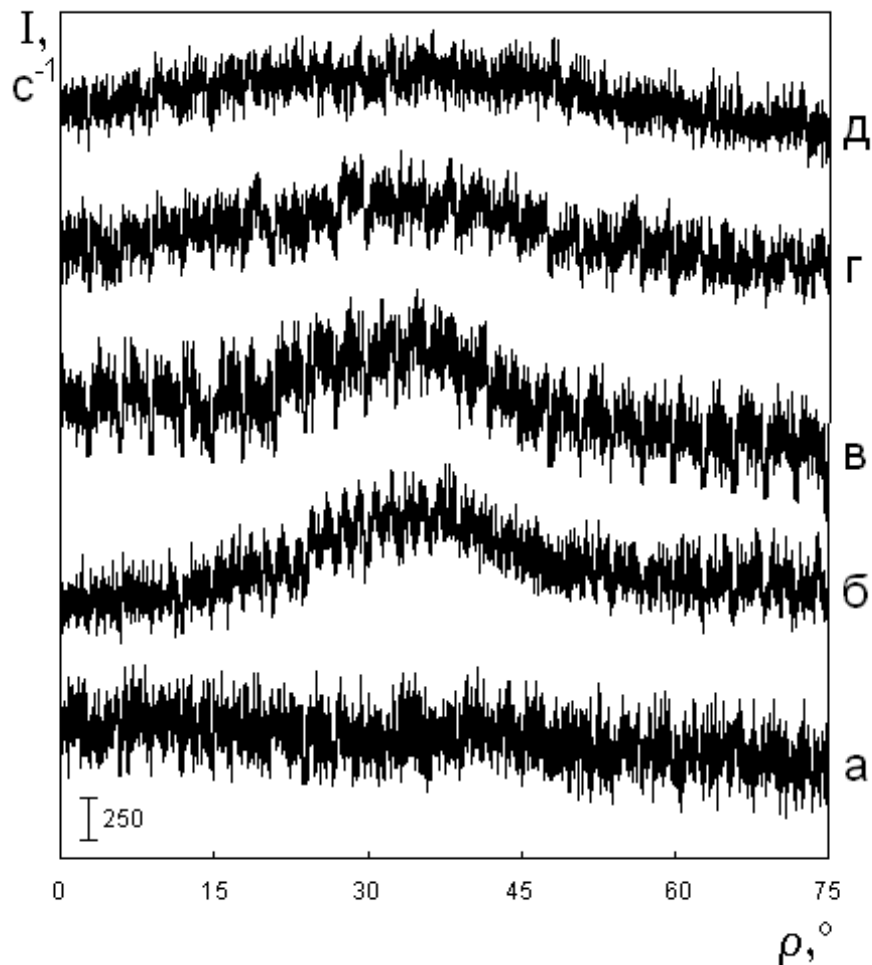


Рис. 3.15 Текстурні криві (110) електрокристалізованого заліза (15 мкм), осадженого при щільності струму: а – безтекстурний еталон; б – 5 А/дм<sup>2</sup>; в – 10 А/дм<sup>2</sup>; г – 15 А/дм<sup>2</sup>; д – 20 А/дм<sup>2</sup>

Збільшення щільності струму при електроосадженні заліза приводить до істотного зниження ступеня досконалості його кристалографічної текстури та збільшення частки невпорядкованого компоненту, про що свідчить зменшення висоти текстурного максимуму (211) і збільшення середнього кута розсіяння текстури (рис. 3.15, в-д). Так, при щільності струму 20 А/дм<sup>2</sup> в сульфатному електроліті формуються практично нетекстуровані залізні покриття (рис. 3.15, д).



Проведеними випробуваннями встановлено [22], що мікротвердість зразків електрокристалізованого заліза, одержаного з дослідженого сульфатного електроліту при 5 і 10 А/дм<sup>2</sup> відрізняється несуттєво (табл. 3.1), що можна пояснити близьким ступенем досконалості текстури (рис. 3.15, б-в). А в діапазоні щільності струму від 10 до 20 А/дм<sup>2</sup> (табл. 3.1) спостерігається істотне збільшення значень мікротвердості, причиною якого, очевидно, є різке зниження ступеня досконалості текстури і зростання частки її неупорядкованого компоненту (рис. 3.15, д-г). Проте, електроосадження заліза з сульфатного електроліту при високих щільностях струму, близьких до 20 А/дм<sup>2</sup>, незважаючи на підвищену твердість осадів, є небажаним через неприпустиме посилення крайового ефекту, що зменшує однорідність структури покриттів по поверхні зразків.

Таблиця 3.1

Вплив щільності струму на мікротвердість електрокристалізованого заліза

Щільність струму, А/дм <sup>2</sup>	5	10	15	20
Мікротвердість HV 0,05, ГПа	2,70	2,73	3,12	3,63

Одержані дані також вказують на те, що саме наявність аксіального компоненту <211> в текстурі електрокристалізованого заліза зумовлює зниження його мікротвердості у порівнянні з нетекстурованими залізними осадами. Цей факт може бути використаний надалі для підвищення твердості таких покриттів. Цілеспрямовано перешкоджаючи формуванню даного орієнтування кристалів у покриттях, наприклад – шляхом введення в електроліт поверхнево-активних речовин або іншими способами, вірогідно, можна досягти підвищення мікротвердості електрокристалізованого заліза і при малих щільностях струму.

Таким чином, проведені структурні дослідження електрокристалізованого заліза без легування, електроосадженого з

сульфатного електроліту, 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.

**3.1.3. Особливості структуроутворення електрокристалізованого заліза, осажденного з хлоридного електроліту.** Основна серія досліджень в даній роботі виконувалась з використанням сульфатного електроліту для електроосадження покриттів. Проте, також становило певний інтерес з'ясувати, чи виявлені закономірності структуроутворення є притаманними лише зразкам одержаним з сульфатного електроліту, або ж електрокристалізованому залізу взагалі, незалежно від типу застосованого електроліту. Для розкриття цього практичного питання була одержана [23, 39] допоміжна серія зразків покриттів, електроосаджених з типового хлоридного електроліту залізнення, який відповідно до рекомендацій [55] містив:  $\text{FeCl}_2$  – 300 г/л,  $\text{HCl}$  – 2 г/л. Осадження здійснювали при щільності струму  $10 \text{ А/дм}^2$  і температурі електроліту  $47^\circ\text{C}$  з використанням розчинних залізних анодів.

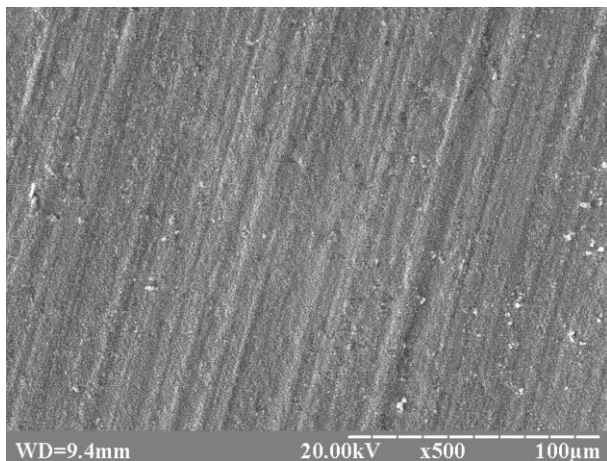
Для хлоридного електроліту також були одержані [23] додаткові дані щодо впливу органічних домішок на морфологію електрокристалізованого заліза. З численних експериментальних даних, проаналізованих в літературних джерелах, відомо [263], що істотний вплив на структуру і морфологію електроосаджених покриттів має введення в електроліт різних органічних домішок, які, адсорбуючись на катоді в процесі електроосадження, певною мірою впливають на формування металевих осадів. Оскільки чіткі універсальні закономірності щодо впливу органічних домішок на процеси електроосадження на даний момент не сформульовані, при введенні в електроліт певних домішок слід проводити експериментальні дослідження їх впливу на морфологію електрокристалізованих покриттів.

Хоча дослідження впливу органічних речовин на процеси електрокристалізації дещо виходять за межі даної роботи і не входять до основних задач, проте на даному етапі досліджень становило певний інтерес

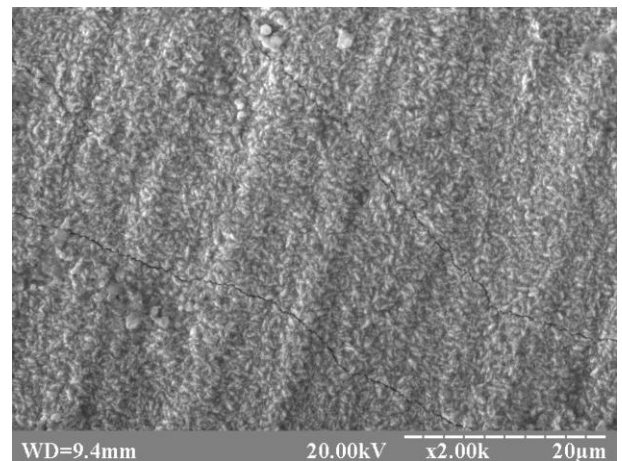
принаймні якісно оцінити, наскільки процеси структуроутворення електрокристалізованого заліза схильні до впливу органічних речовин, наприкладі одних з найпростіших їх представників, зокрема – формальдегіду і ацетону.

Обрані органічні домішки (формальдегід і ацетон) вводилися в хлоридний електроліт в концентраціях до 5 г/л.

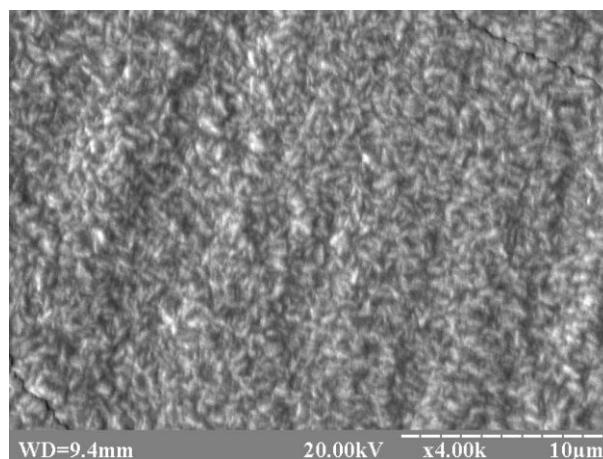
Аналіз одержаних електронно-мікроскопічних зображень показав [23] досить гладкий рельєф поверхні заліза, електроосадженого з хлоридного електроліту без домішок (рис. 3.16).



x500



x2000

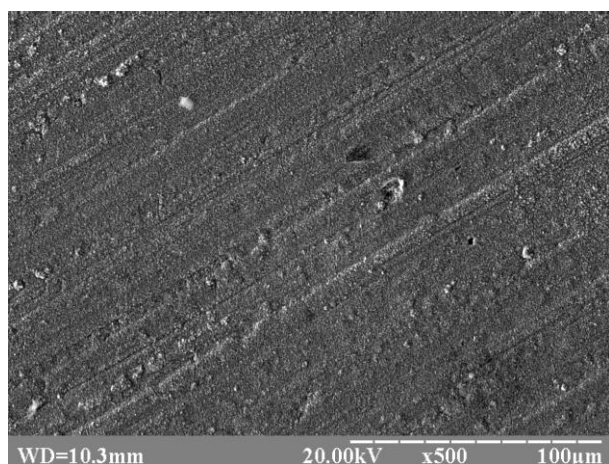


x4000

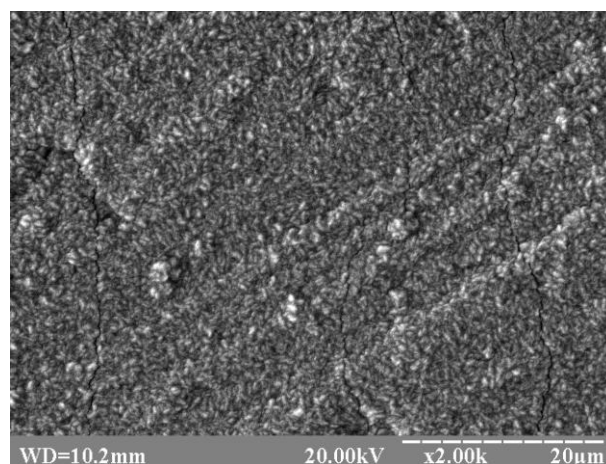
Рис. 3.16 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту

Проте, при товщині покриттів 10 мкм на зображеннях морфології чітко видно смуги прокатки сталевोї основи (рис. 3.16). Структура електрокристалізованого заліза в таких покриттях представлена суцільним шаром розорієнтованих дисперсних кристалів видовженої форми з недостатньо чітким огранюванням, більшість яких має розміри в межах 0,5-1,0 мкм. Слід зазначити, що у структурі таких покриттів трапляються протяжні мікротріщини.

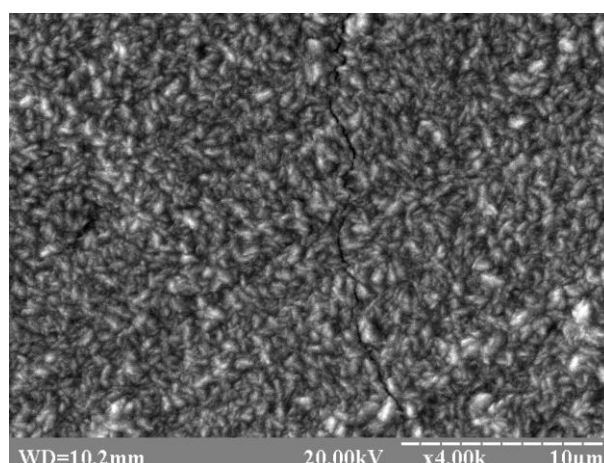
Проте, при концентрації формальдегіду 1 г/л проявляється зрівнююча здатність цієї домішки – смуг прокатки вже практично не видно на електронно-мікроскопічному зображенні поверхні покриттів (рис. 3.17). Структура таких зразків відрізняється більш рівновісною формою кристалів (рис. 3.18).



x500



x2000



x4000

Рис. 3.17 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту з домішкою формальдегіду (0,5 г/л)

Введення в електроліт залізного формальдегіду в концентрації 0,5 г/л не вносить помітних змін в морфологію покриттів (рис. 3.17).

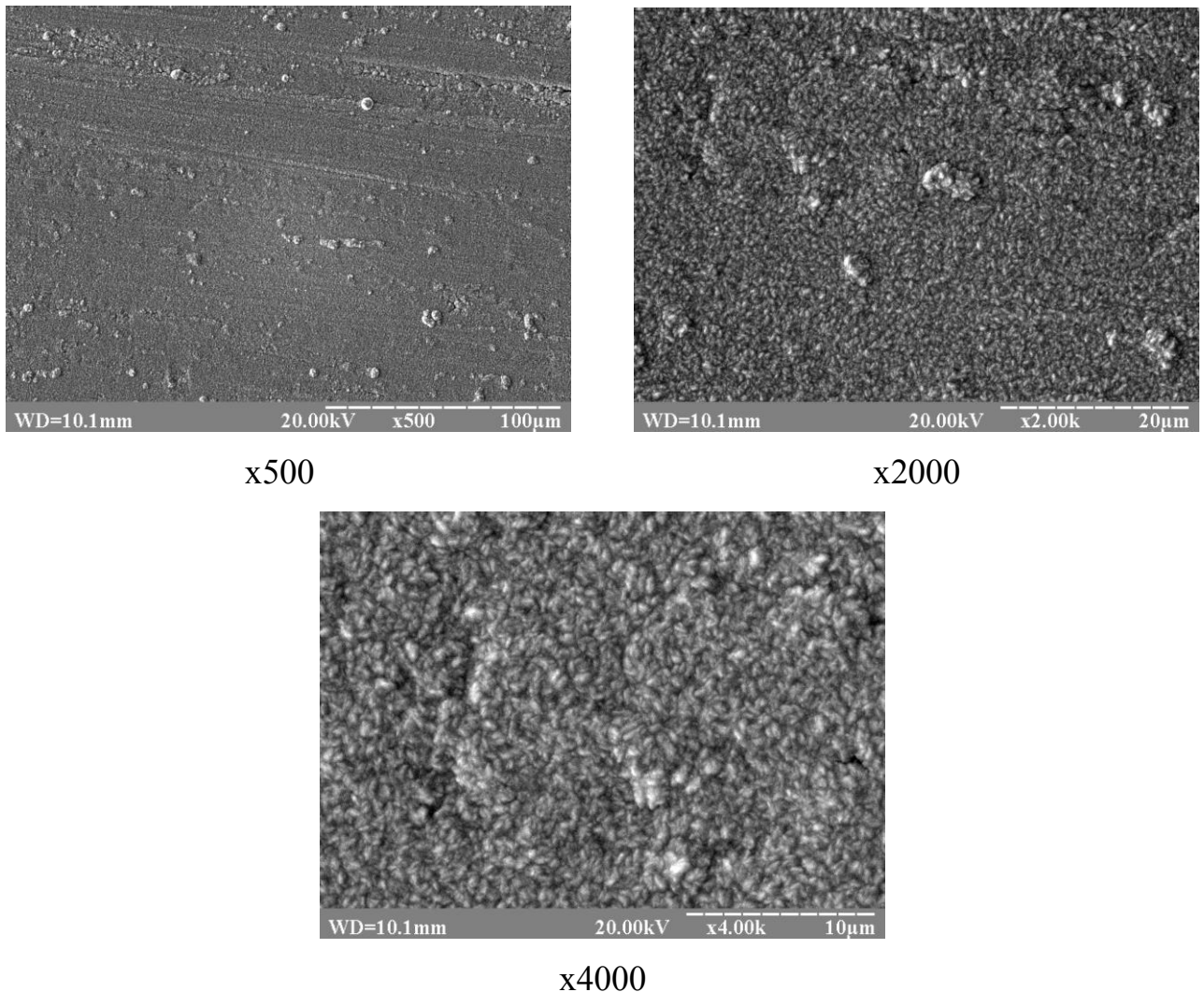


Рис. 3.18 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту з домішкою формальдегіду (1 г/л)

Введення в електроліт 5 г/л формальдегіду приводить до формування принципово відмінною структури, що складається тільки з дрібнодисперсних округлих рівновісних кристалів з невираженим огранюванням, багато з яких не перевищують в розмірах 0,2-0,4 мкм, і тільки окремі сягають 0,6-0,7 мкм (рис. 3.19). Проте, зрівнююча здатність домішки формальдегіду в цьому випадку не проявляється, а дисперсні кристали добре повторюють недосконалий рельєф сталеві підкладки (рис. 3.19).

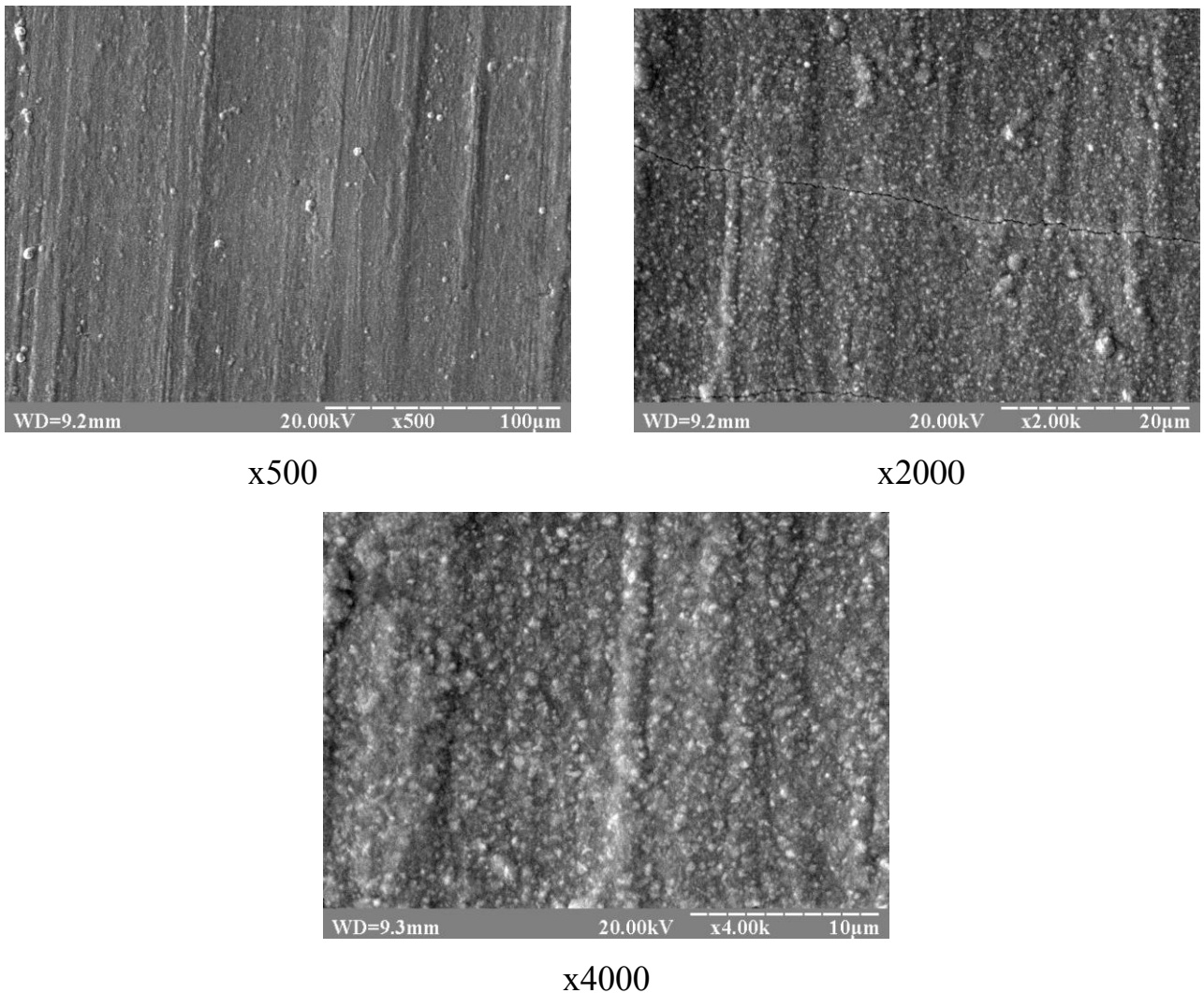
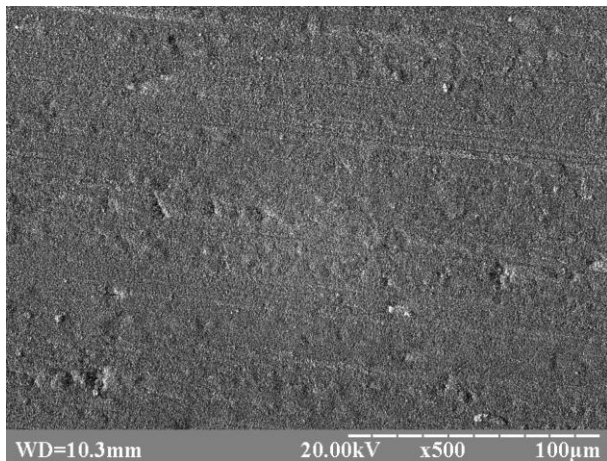


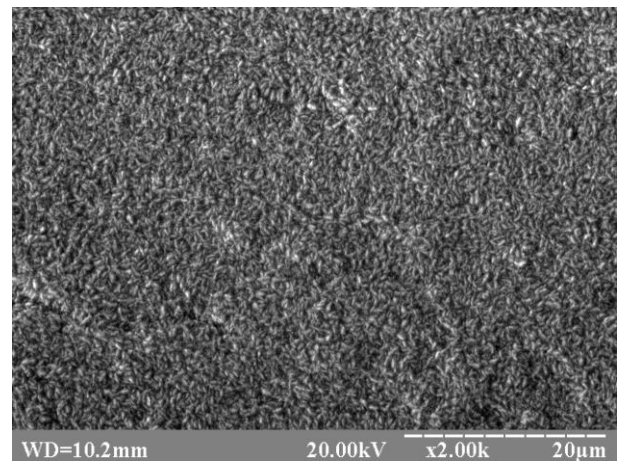
Рис. 3.19 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту з домішкою формальдегіду (5 г/л)

Таким чином, проведені дослідження показали, що найбільшу зрівнюючу здатність в дослідженому діапазоні концентрацій має домішка формальдегіду у кількості 1 г/л.

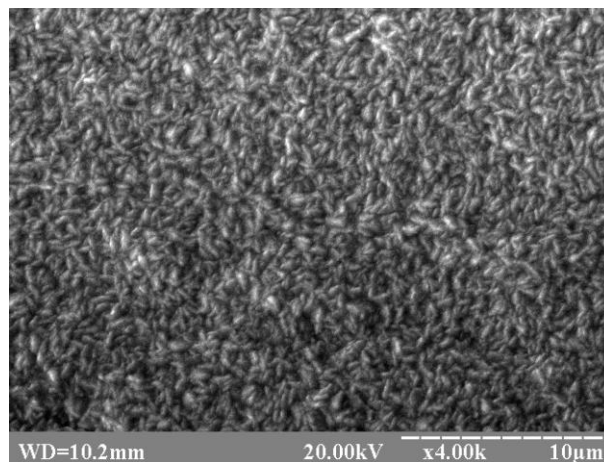
Введення в електроліт залізного ацетону в концентрації 1 г/л приводить до утворення структури (рис. 3.20), практично ідентичною із структурою заліза, електроосадженого з електроліту без органічних домішок (рис. 3.16). Однак, наявність ацетону сприяє кращій розмірній однорідності кристалів. Крім того, така структура практично не містить слідів смуг прокатки металу (рис. 3.20).



x500



x2000



x4000

Рис. 3.20 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту з домішкою ацетону (1 г/л)

Підвищення концентрації ацетону до 5 г/л суттєво не позначається на морфології електрокристалізованого заліза, але можливо, дещо зменшує зрівнюючу здатність домішки (рис. 3.21).

Таким чином, виявлено [23] вплив домішок формальдегіду та ацетону в хлоридному електроліті залізнення на морфологію покриттів, що проявляється, зокрема, у зміні розмірів і форми кристалів.

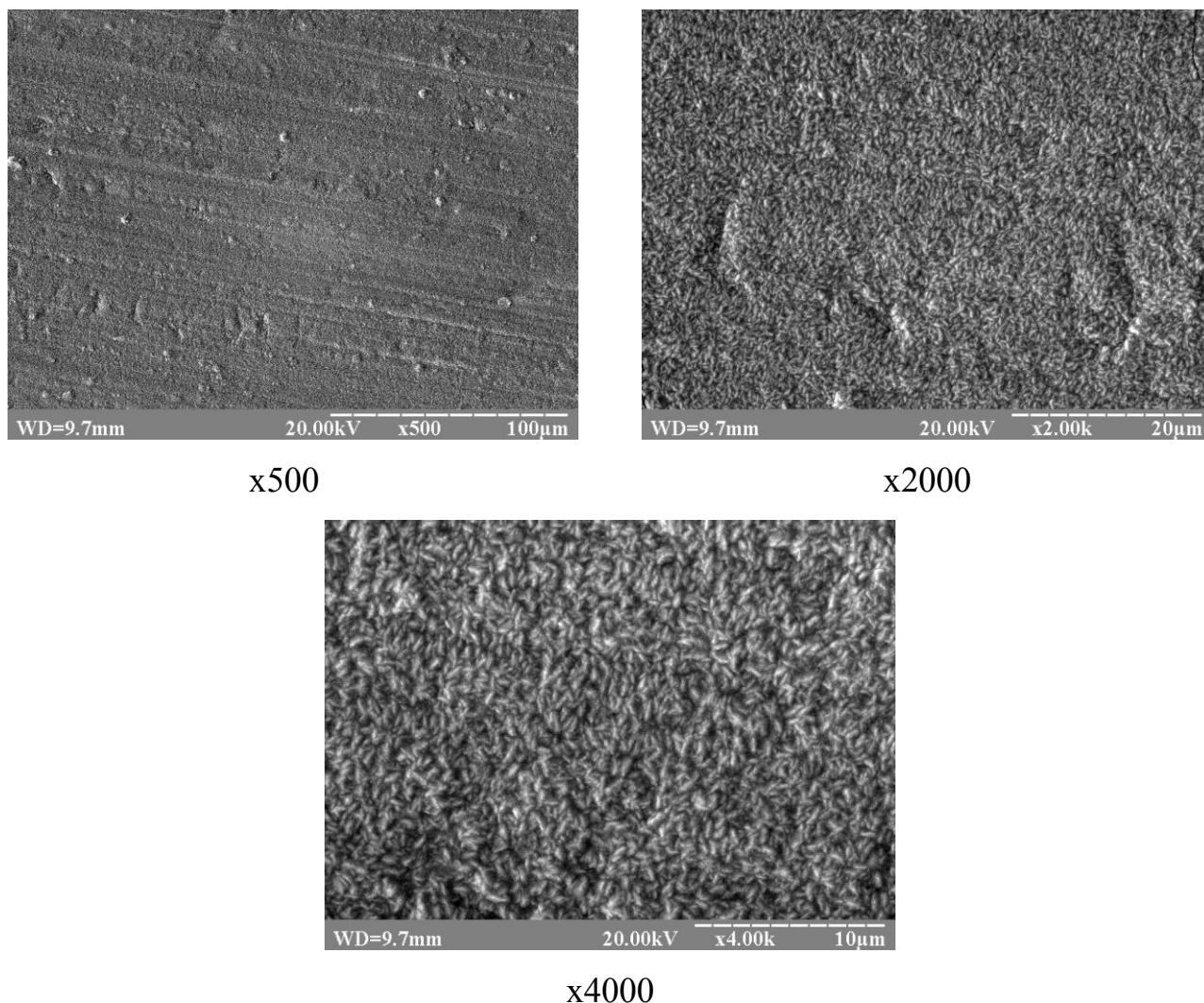


Рис. 3.21 Морфологія електрокристалізованого заліза (10 мкм), осадженого з хлоридного електроліту з домішкою ацетону (5 г/л)

Проведені структурні дослідження електрокристалізованого заліза, осадженого з хлоридного електроліту, у тому числі із застосуванням органічних домішок, показали істотну чутливість процесів електрокристалізації заліза до складу електроліту. Тому для достовірного виявлення закономірностей впливу легуючих елементів на процеси формування структури при електрокристалізації заліза основна серія експериментальних досліджень в даній роботі проводилася із застосуванням єдиного (сульфатного) електроліту залізнення постійного складу, без органічних домішок, в якому варіювалася тільки концентрація легуючих елементів. Крім того, покриття осадженні з хлоридного електроліту показали схильність до формування протяжних



мікротріщин, які місцями тягнуться на десятки мкм (рис. 3.16-3.19). Хоча наявність мікротріщин для залізних покриттів, що використовуються для відновлення розмірів деталей машин, є не критичним та в багатьох випадках припустимим фактом [55] через їх роботу переважно в умовах тертя та зношування, проте це, звісно, певною мірою впливає на циклічну міцність виробів. Тому в подальшому покриття, осаджені з хлоридного електроліту, в даній роботі не розглядались, за винятком допоміжної серії зразків електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, одержаних з метою доповнення експериментальних даних щодо формування специфічного рельєфу поверхні цих сплавів, причини чого більш детально викладено далі, в Розділі 6.

### **3.2. Порівняльний аналіз впливу хрому та нікелю на особливості структуроутворення електрокристалізованого заліза**

Хром та нікель є широко відомими легуючими елементами сплавів на основі заліза металургійного походження, які зумовлюють зміцнення в твердому розчині [206, 264]. Тому у даному дослідженні електрокристалізованих сплавів на основі заліза, вплив хрому та нікелю на структуроутворення електроосаджених покриттів розглядався порівняльно [1, 2, 7, 30]. З цієї ж причини значна увага приділялась дослідженням механічних властивостей сплавів, зокрема мікротвердості.

Оскільки для тонких металевих покриттів залишається актуальною проблема достовірного непрямого вимірювання показників механічних властивостей через складність застосування стандартних методів випробувань, передбачених для масивних зразків, в даній роботі також досліджувались магнітні властивості електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni.

Інтерес до дослідження саме магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів був викликаний не лише актуальністю виявлення залежностей між різними групами властивостей металевих покриттів, але також зумовлений тим фактом, що їх вимірювання може

здійснюватись неруйнівним способом, що є дуже важливим для тонких електрокристалізованих покриттів.

Аналіз одержаних покриттів показав [2], що вміст хрому та нікелю в електрокристалізованих сплавах Fe-Cr та Fe-Ni відповідно збільшується з ростом їх концентрації в сульфатному електроліті (рис. 3.22).

Однак, якщо для залізо-нікелевих покриттів залежність вмісту нікелю в електрокристалізованих сплавах від концентрації нікелю в електроліті носить експоненціальний характер (навіть – близька до лінійної), то в разі використання хрому в якості легуючого елемента сплаву аналогічна залежність суттєво змінює характер та перетворюється на близьку до логарифмічної (рис. 3.22). Такий характер експериментальних залежностей вказує на суттєву різницю в швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях концентрацій елементів в електроліті.

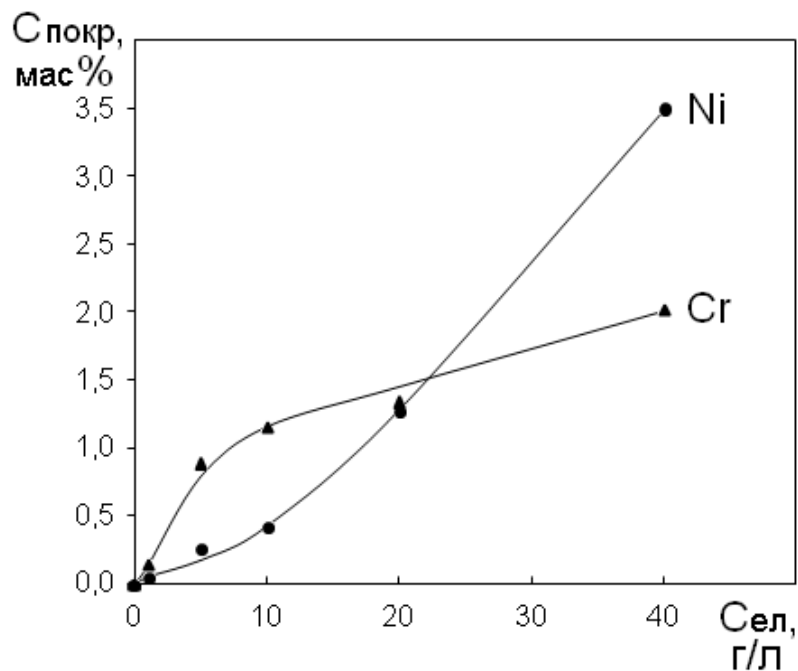


Рис. 3.22 Вміст хрому і нікелю в електрокристалізованих сплавах Fe-Cr та Fe-Ni відповідно в залежності від концентрації легуючого елемента в електроліті

Аналіз поперечних шліфів електрокристалізованих сплавів Fe-Cr (рис. 3.23) та Fe-Ni (рис. 3.24) та компонентного складу сплавів по товщині

покриття (рис. 3.25 та 3.26) показав [2, 27], що незважаючи на різні швидкості осадження заліза, хрому та нікелю і відносно невелику концентрацію легуючих в електроліті, 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. 3.25) та Fe-Ni (рис. 3.26) відповідно. Стабілізація елементного складу покриттів на певній товщині свідчить про завершення початкової стадії електролізу, умови якої відрізняються від решти процесу через численні фактори. Наприклад, формування перших шарів покриття відбувається на сталевій підкладці, а наступні шари осаджуються вже в умовах, коли в якості субстрату виступає щойно зформований відповідний електрокристалізований сплав. Крім того в прилеглих до катоду шарах електроліту можливі певні концентраційні зміни компонентів електроліту та побічних продуктів, які відрізняють початкову стадію електролізу від решти процесу осадження сплаву.

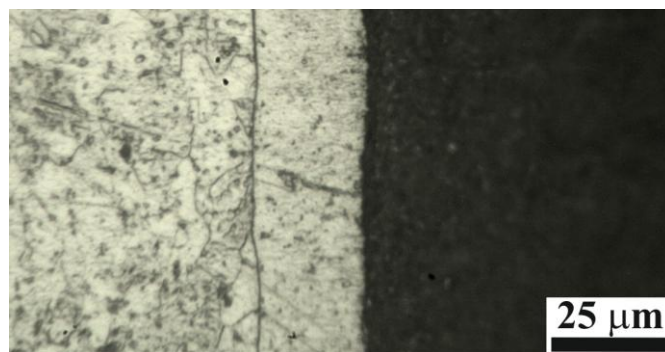


Рис. 3.23 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cr, поперечний шліф



Рис. 3.24 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Ni, поперечний шліф

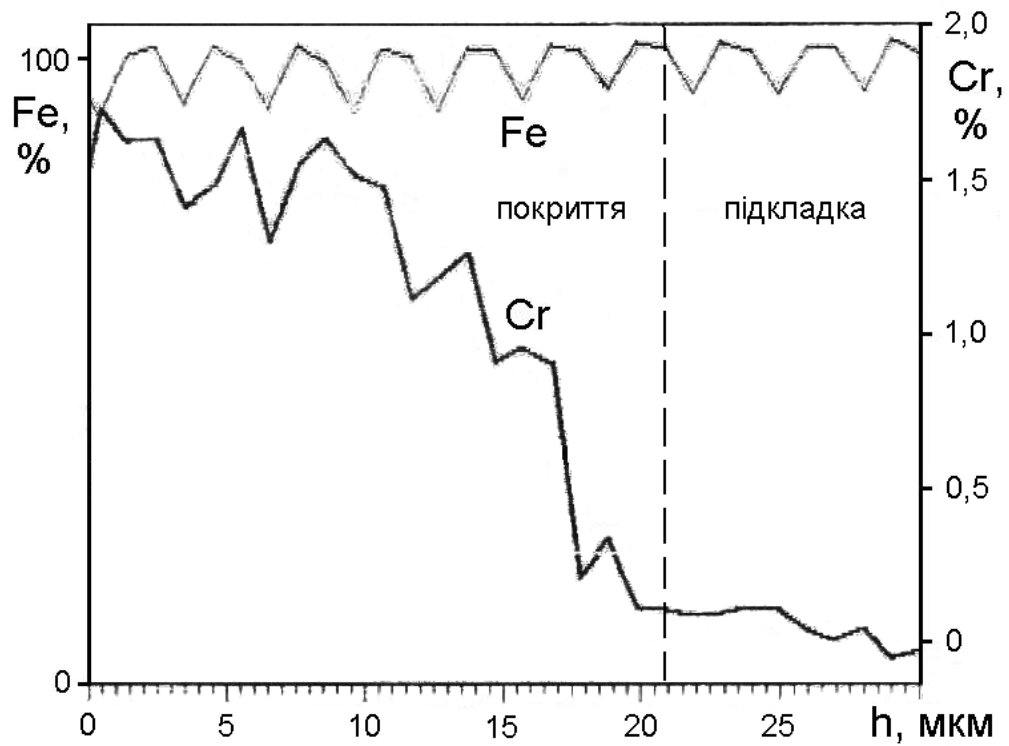


Рис. 3.25 Розподіл елементів (мас. %) у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Cr

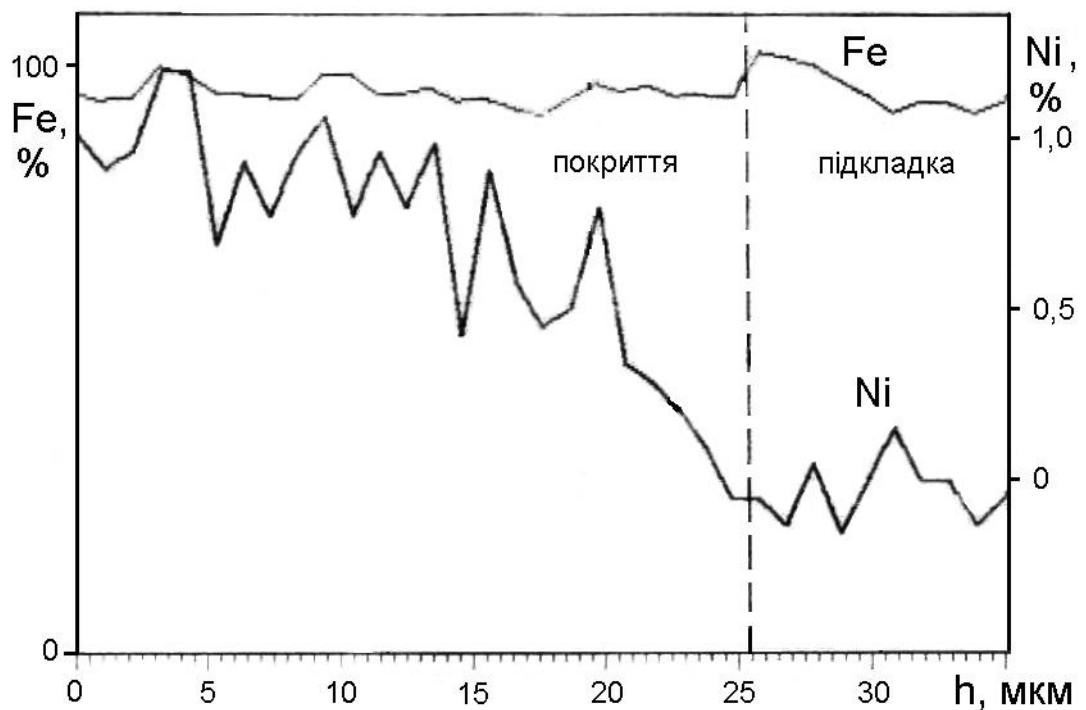


Рис. 3.26 Розподіл елементів (мас. %) у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Ni

Встановлено [16, 17], що фазовий склад усіх досліджених покриттів сплавами Fe-Cr та Fe-Ni завтовшки 50 мкм містить тверді розчини на основі кристалічної решітки  $\alpha$ -Fe, про що свідчить наявність на дифрактограмах лише дифракційних максимумів заліза, кутове положення яких дещо відрізняється від розташування відповідних максимумів електрокристалізованого заліза без легування. Інтерметаліди у складі одержаних сплавів не виявлені (відповідні рентгенівські дифрактограми наведені в підрозділі 3.4).

Аналіз особливостей морфології покриттів сплавами Fe-Cr показав [17], що введення хрому в електроліт залізнення приводить до подрібнення структурних складових покриттів. Так, структура поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Cr, осаджених з сульфатного електроліту з концентрацією хрому 1 г/л (рис. 3.27, а), 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, розглянута вище (див. рис. 3.8, б). Проте морфологія сплаву є неоднорідною за розмірами структурних складових (рис. 3.28) через наявність окремих крупних кристалів.

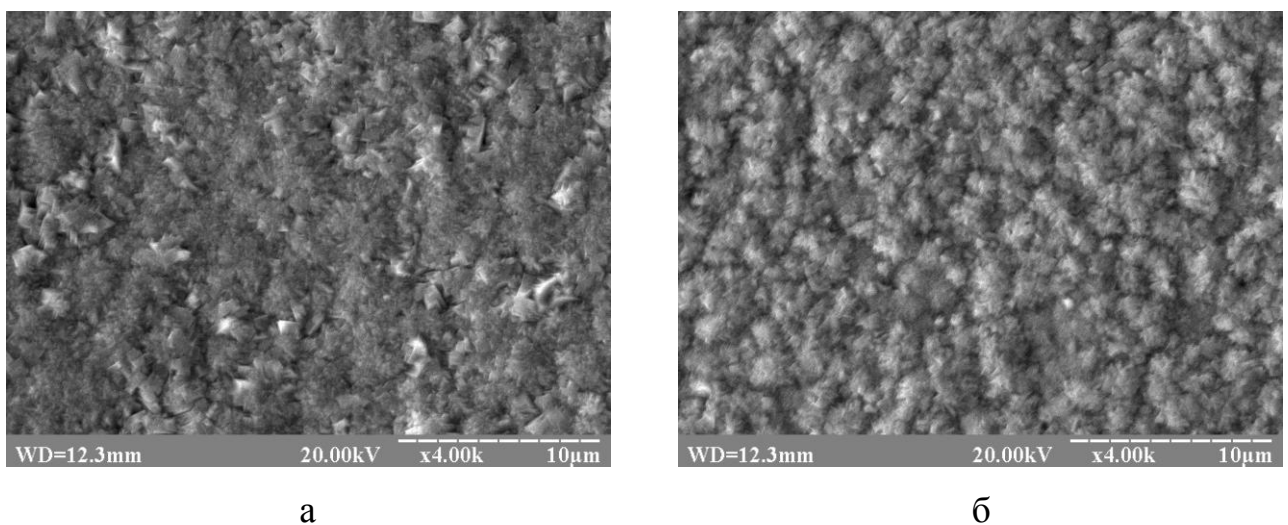


Рис. 3.27 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 1 г/л; б – 5 г/л

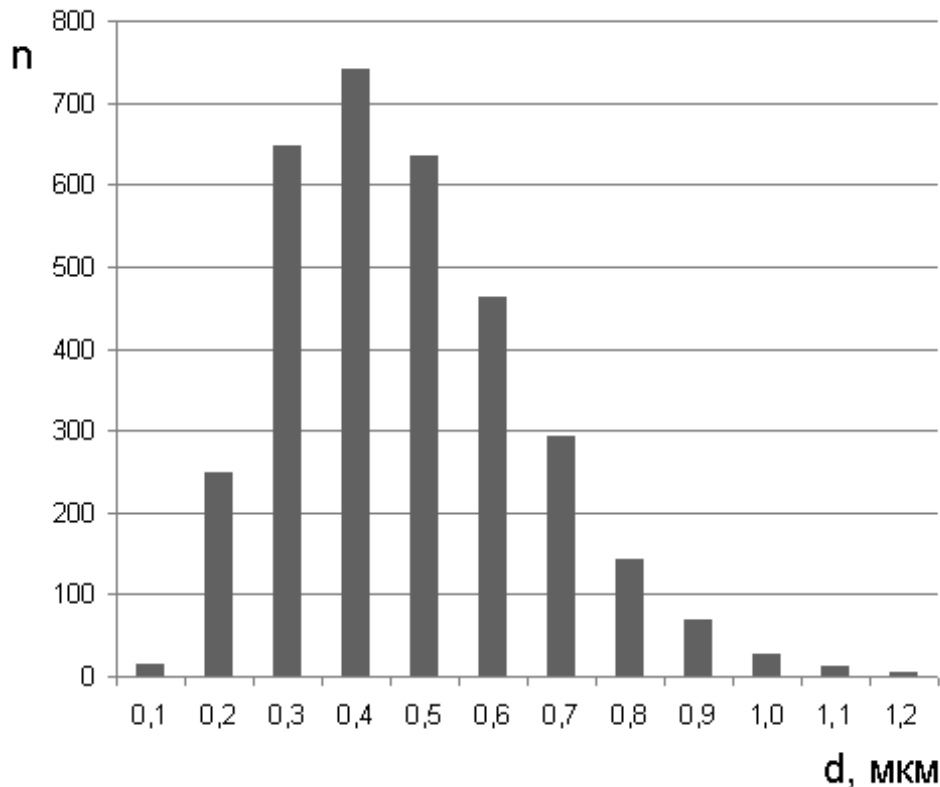


Рис. 3.28 Статистичний розподіл розмірів кристалів у сплаві Fe-Cr (50 мкм), електроосадженому з електроліту з концентрацією хрому 1 г/л

Збільшення концентрації хрому в електроліті до 5 г/л супроводжується деяким збільшенням середнього розміру кристалів і утворенням відносно великих конгломератів таких кристалів, що створюють більш грубий рельєф поверхні покриттів (рис. 3.27, б). Проте, слід звернути увагу, що така структура, виглядаючи більш крупнокристалічною у порівнянні зі структурою електрокристалізованого заліза без легування, насправді складається з більш дрібних кристалів, утворюючих конгломерати, в той час як чисте залізо при такій товщині покриття електрокристалізується з утворенням окремих компактно розташованих кристалів з досить чітким огранюванням.

Слід зазначити, що статистичний розподіл розмірів кристалів у досліджених сплавах Fe-Cr, побудований із застосуванням розробленого автором методу автоматизованого визначення розмірів кристалів в електрокристалізованих матеріалах, є нормальним (рис. 3.28-3.29), проте

спостерігається певний зсув середнього значення в бік менших розмірів кристалів.

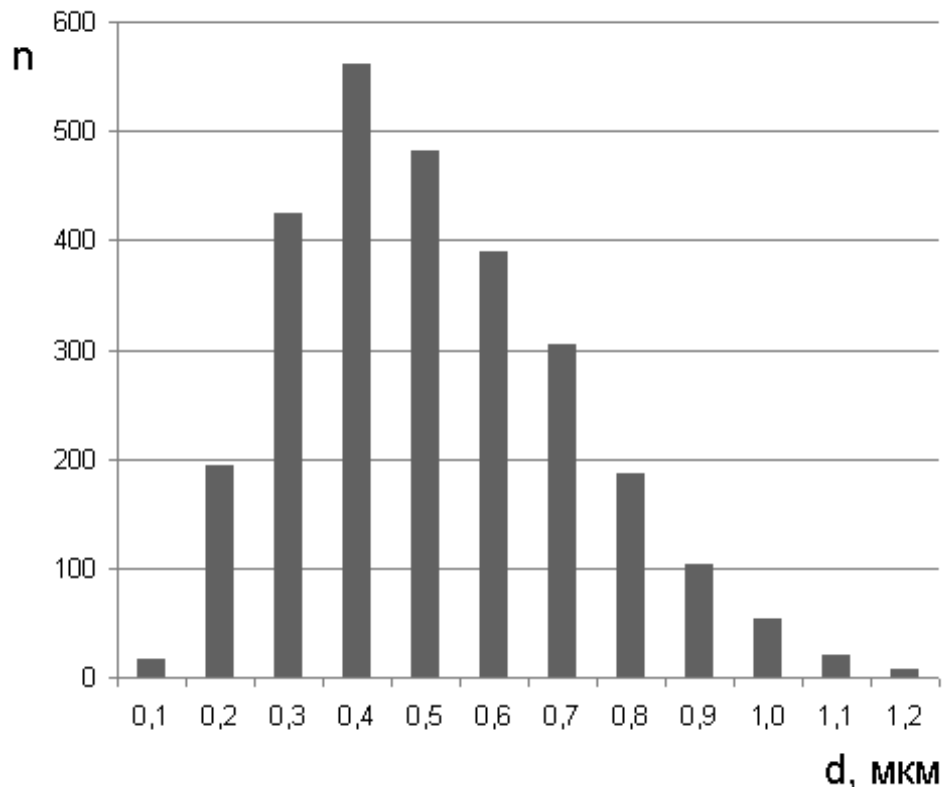


Рис. 3.29 Статистичний розподіл розмірів кристалів у сплаві Fe-Cr (50 мкм), електроосадженому з електроліту з концентрацією хрому 5 г/л

Такий зсув є дещо більш вираженим для покриттів, електроосаджених з електроліту з концентрацією хрому 1 г/л, через більшу об'ємну частку дрібних кристалів в цих зразках. Причинами такої асиметрії статистичного розподілу є, по-перше, велика частка дрібних кристалів в структурі поверхні електрокристалізованих сплавів і, по-друге, наявність окремих досить крупних кристалів.

Подальше збільшення концентрації хрому в електроліті до 10 г/л суттєво не змінює морфологію (рис. 3.30, а) у порівнянні з покриттями, одержаними з електроліту з концентрацією 5 г/л. Відбувається лише деяке, незначне збільшення розмірів кристалів (рис. 3.31), проте на розміри утворених конгломератів це істотно не впливає і досліджена структура сплаву візуально є дуже схожою на структуру попереднього сплаву Fe-Cr. Статистичний розподіл

кристалів за розмірами [1] стає більш рівномірним, без чітко вираженої домінуючої фракції, проте зсув середнього значення в бік менших розмірів кристалів зберігається і навіть стає більш вираженим. При цьому об'ємна частка окремих крупних кристалів в структурі сплаву дещо зменшується.

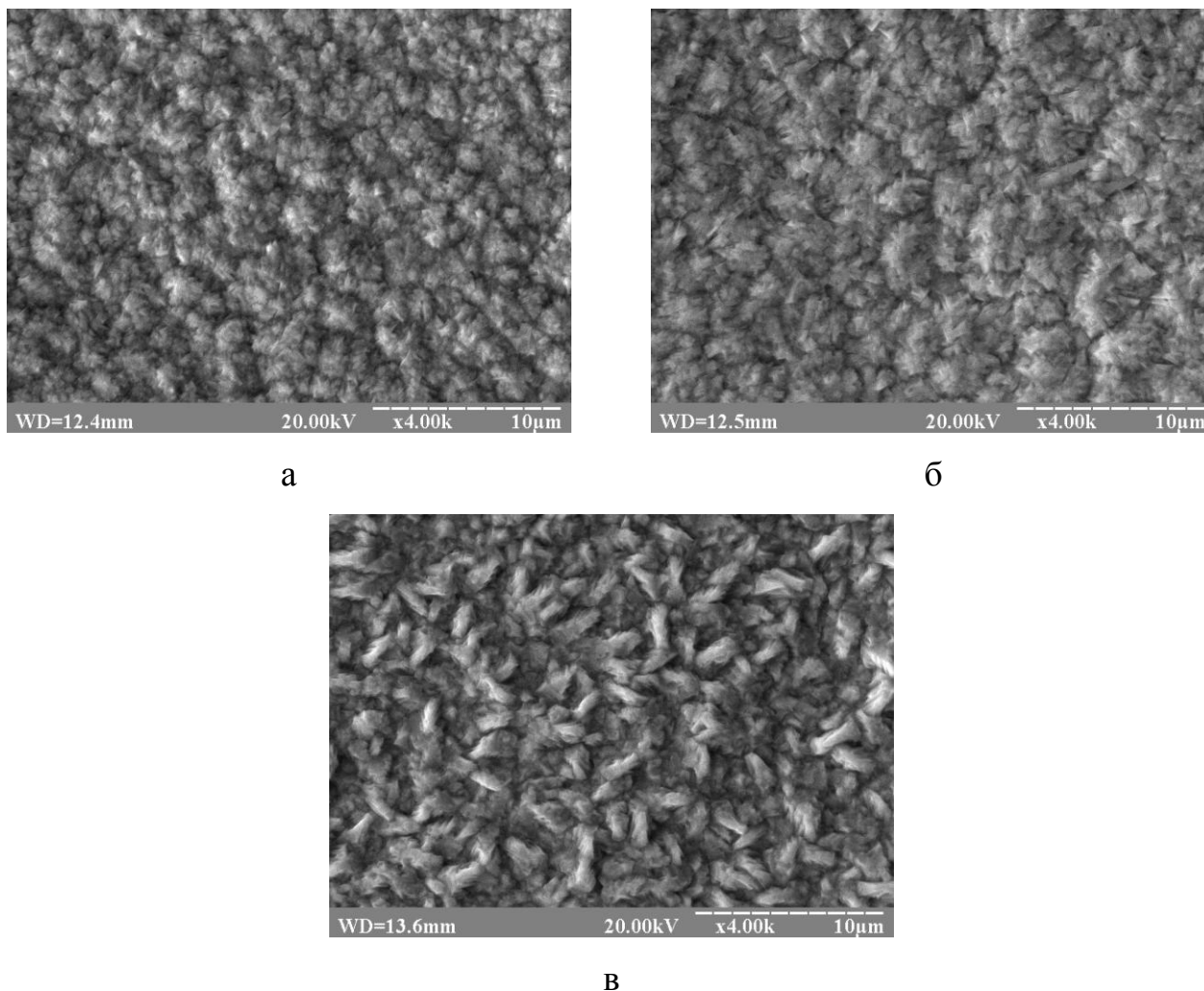


Рис. 3.30 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

Для електроліту з концентрацією хрому 10 г/л додатково було одержані зразки меншої товщини з метою більш детального вивчення особливостей початкових стадій процесу електроосадження покриттів. Так, морфологія покриттів сплавом Fe-Cr завтовшки 5 мкм (рис. 3.32) відрізняється більш вираженою неоднорідністю за розмірами кристалів, більшою рельєфністю утворюваних кристалами конгломератів.



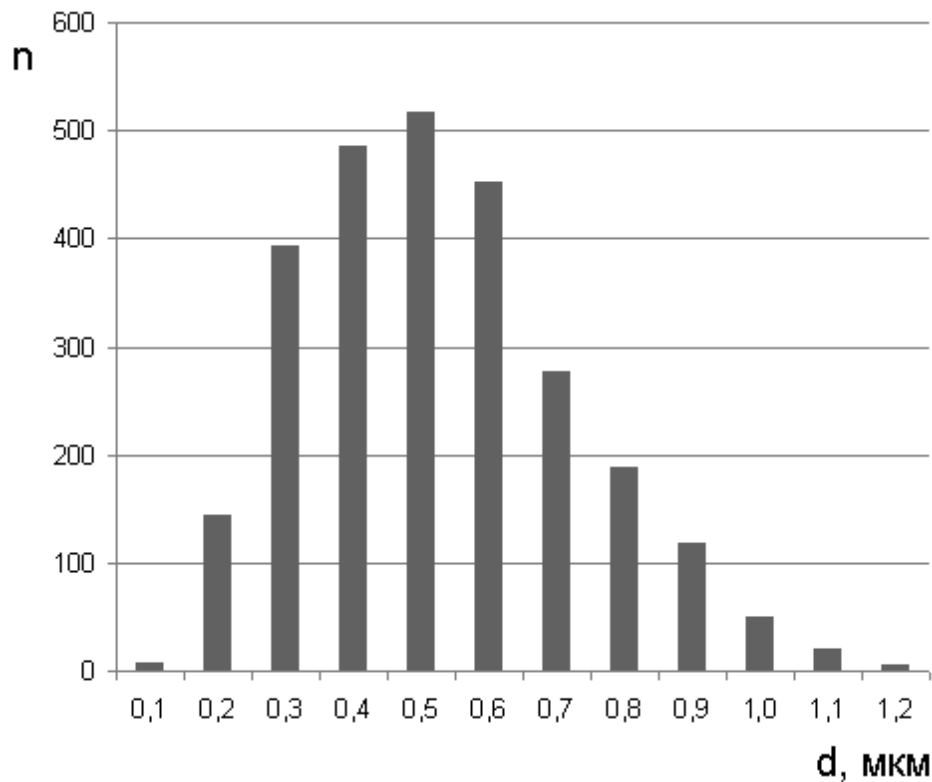


Рис. 3.31 Статистичний розподіл розмірів кристалів у сплаві Fe-Cr (50 мкм), електроосадженому з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л

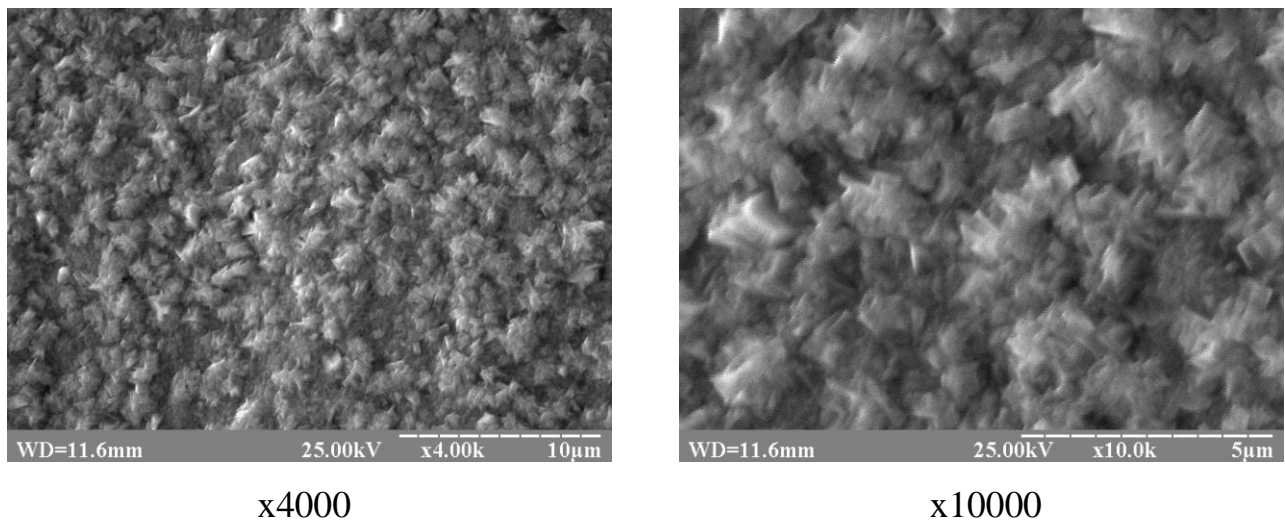


Рис. 3.32 Морфологія сплаву Fe-Cr (5 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л

Найбільш цікавою відмінністю структури таких зразків від більш товстих покриттів є наявність (а також досить велика об'ємна частка) в таких зразках кристалів з чітким огранюванням, що, вірогідно, можна пояснити

певним впливом сталеві підкладки на початкових стадіях електроосадження металу, а із збільшенням товщини такий вплив, звісно, зменшується, поступаючись дії інших факторів і структура електрокристалізованих сплавів, що формується, більше зумовлена обраними параметрами електролізу (щільністю струму і температурою електроліту), ніж матеріалом і структурним станом підкладки.

Збільшення концентрації хрому в електроліті до 20 г/л супроводжується подальшим збільшенням як розмірів кристалів, так і утворюваних ними конгломератів (рис. 3.30, б), проте рельєфність таких конгломератів дещо зменшується, приводячи до утворення більш гладкої поверхні електрокристалізованих покриттів Fe-Cr. Статистичний розподіл розмірів кристалів таких зразків [1] (рис. 3.33) є найбільш симетричним відносно середнього значення, а також найбільш наближеним до нормального розподілу у порівнянні з усіма іншими розглянутими електрокристалізованими сплавами Fe-Cr. Проте, слід зазначити, що строга відповідність даного розподілу класичній кривій Гауса не спостерігається і для цих покриттів.

Нарешті, введення в електроліт залізнення хрому у найбільшій з досліджених в даній роботі концентрацій легуючих елементів (40 г/л) приводить до найбільш вагомих змін в морфології електрокристалізованих покриттів (рис. 3.30, в). В структурі поверхні таких сплавів з'являються окремі огранені крупні кристали, розміри яких перевищують 1 мкм. При цьому в структурі також зберігаються дрібні кристали та утворювані ними конгломерати, характерні для попередніх досліджених концентрацій електроліту.

Зміни морфології можна пояснити збільшенням вмісту хрому в твердому розчині в електрокристалізованих сплавах, який у порівнянні з попередньою дослідженою концентрацією електроліту відрізняється майже у два рази (див. рис. 3.22). Наявність окремих крупних кристалів приводить до цілком прогнозованого збільшення правої частини гістограми статистичного розподілу розмірів кристалів такого сплаву Fe-Cr (рис. 3.34).

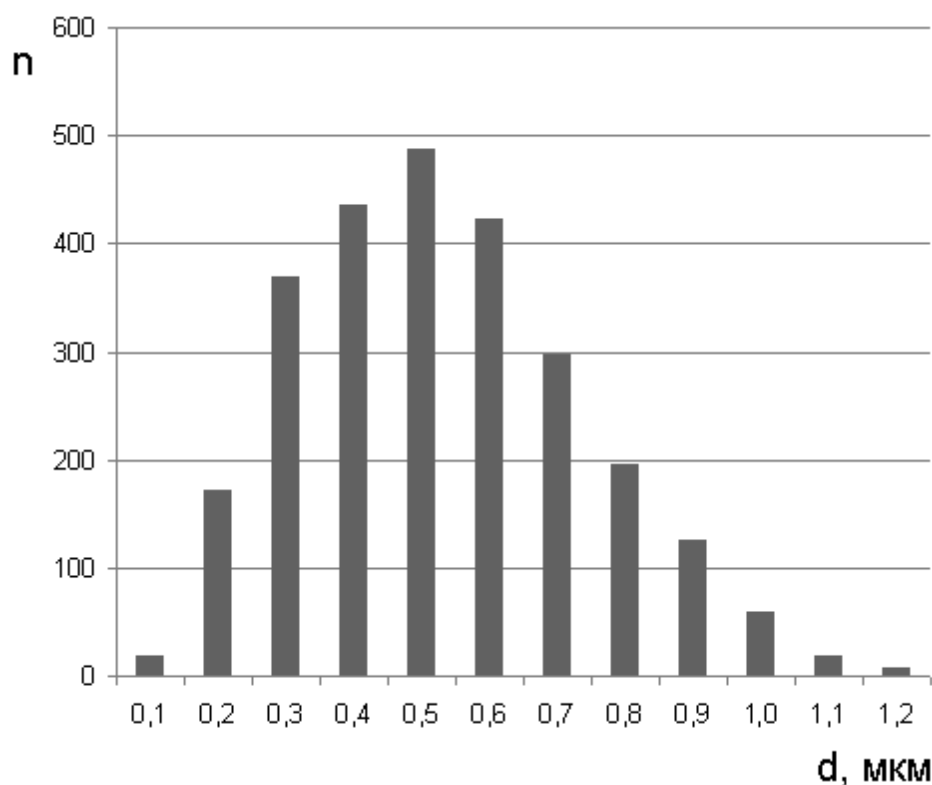


Рис. 3.33 Статистичний розподіл розмірів кристалів у сплаві Fe-Cr (50 мкм), електроосадженому з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л

Середні розміри кристалів, розраховані за даними одержаних статистичних розподілів розмірів кристалів у структурі всіх досліджених сплавів Fe-Cr зведені у графік на рис. 3.35, за даними якого можна ще раз бачити, що найбільші зміни у морфології відбуваються при збільшенні концентрації хрому в електроліті від 5 до 10 г/л і від 20 до 40 г/л.

Крім того, характер одержаної залежності досить добре збігається з характером залежності вмісту хрому в покриттях від його концентрації в електроліті (див. рис. 3.22), вказуючи на наявність певної кореляції між розміром кристалів і вмістом хрому в твердому розчині електрокристалізованих сплавів Fe-Cr.

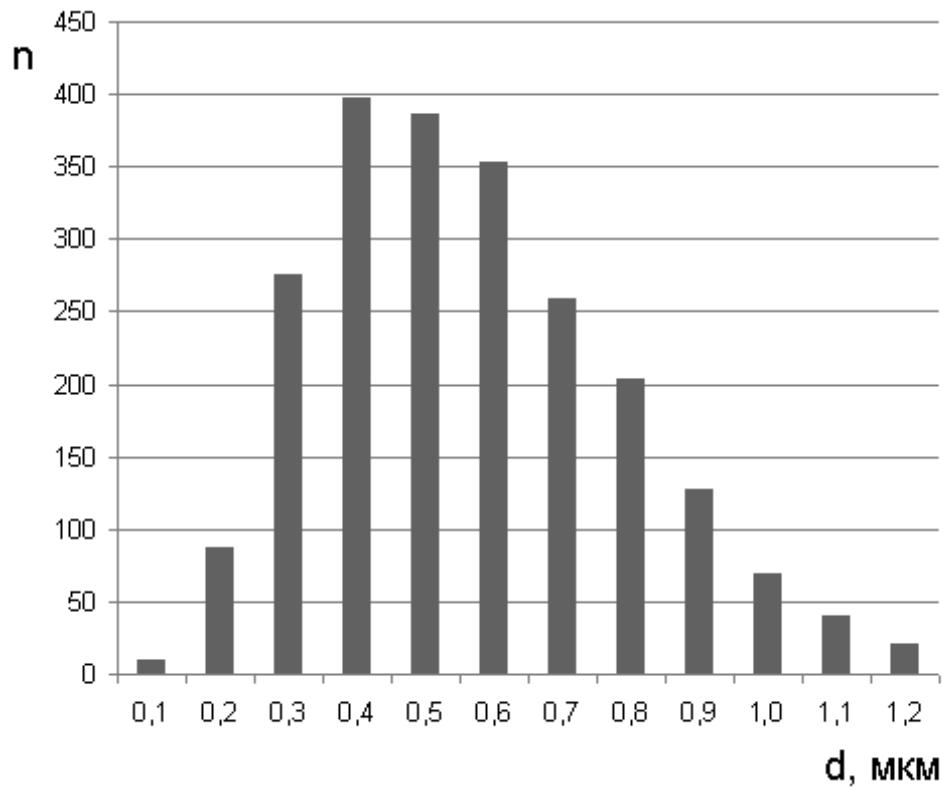


Рис. 3.34 Статистичний розподіл розмірів кристалів у сплаві Fe-Cr (50 мкм), електроосадженому з електроліту з концентрацією хрому 40 г/л

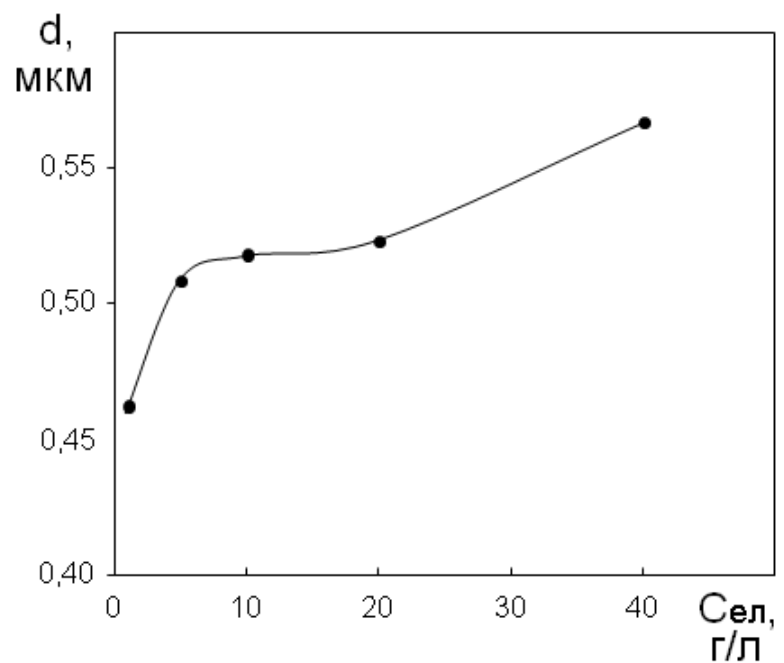


Рис. 3.35 Середній розмір кристалів у сплавах Fe-Cr, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому

Слід зазначити, що макроструктура всіх досліджених сплавів Fe-Cr є цілком задовільною, а мікрорельєф поверхні є досить гладким і схожим на мікрорельєф електрокристалізованого заліза без легування – як для сплавів, одержаних з електролітів з малою (до 5 г/л) (рис. 3.36), так і з більш значною концентрацією хрому (більше 10 г/л) (рис. 3.37). Проте, дещо грубіший мікрорельєф поверхні спостерігається для сплаву, електроосадженого з електроліту з максимальною концентрацією легуючого елементу (40 г/л) (рис. 3.37, в).

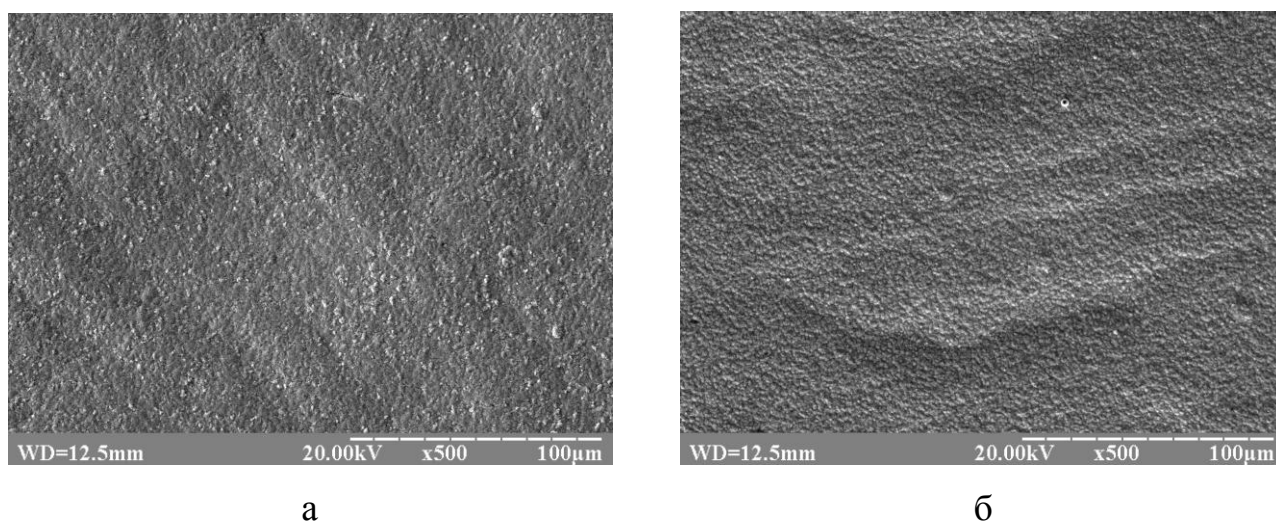


Рис. 3.36 Морфологія (x500) сплавів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 1 г/л; б – 5 г/л

Введення малих концентрацій (1 г/л) нікелю в електроліт залізнення також як і у випадку застосування малих концентрацій хрому приводить до подрібнення структурних складових покриттів. Так, морфологія електрокристалізованих сплавів Fe-Ni та Fe-Cr, осаджених з сульфатного електроліту з однаковою концентрацією легуючого елементу (1 г/л) є дуже схожими між собою (рис. 3.38, а та рис. 3.27, а відповідно). Обидві структуру включають як високодисперсну дрібнокристалічну складову, так і досить крупні кристали, проте без чіткого огранювання. Частка таких крупних кристалів у сплаві Fe-Ni є дещо більшою, проте з іншого боку це зумовлює більшу однорідність структури за розмірами, у порівнянні з відповідним

сплавом Fe-Cr, де на фоні дрібнокристалічної матриці відрізняються лише окремі крупні кристали. В даному випадку для електрокристалізованого сплаву Fe-Ni структура представлена кристалами різних розмірів з високою часткою їх дрібних представників.

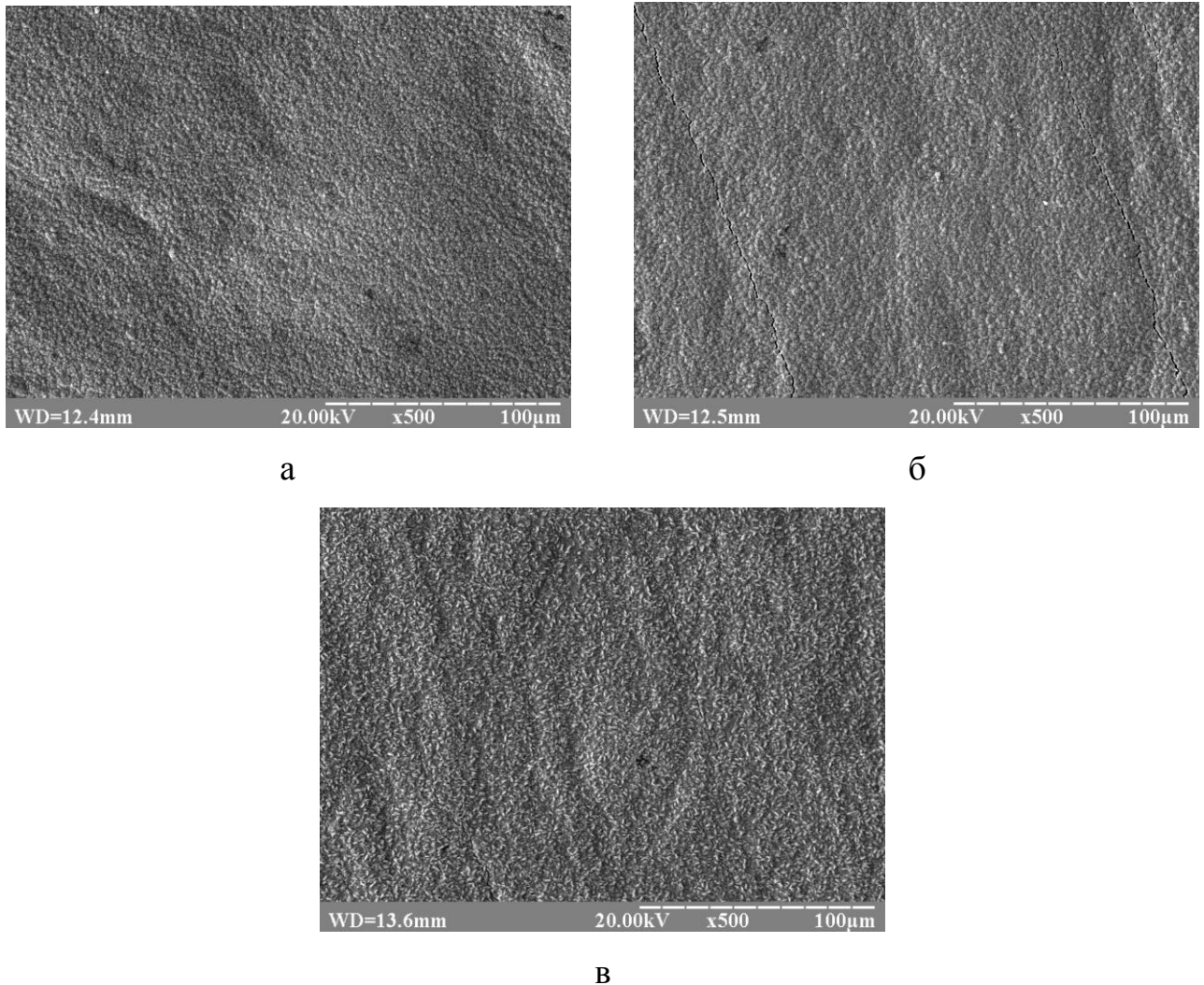


Рис. 3.37 Морфологія (x500) сплавів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

Збільшення концентрації нікелю в сульфатному електроліті залізнення до 5 г/л приводить до істотних змін в морфології електрокристалізованого сплаву, які пов'язані не лише з дисперсністю кристалів, а також із зміною самого типу кристалічної структури осаду. Так, аналіз електронно-мікроскопічних зображень морфології сплаву Fe-Ni (рис. 3.38, б) показав лише

наявність дрібних голчастих кристалів, в розташуванні деяких з них просліджується формування специфічних агрегатів радіально-променевої будови – сферолітів. Крупні кристали при цій концентрації електроліту в покриттях взагалі не формуються.

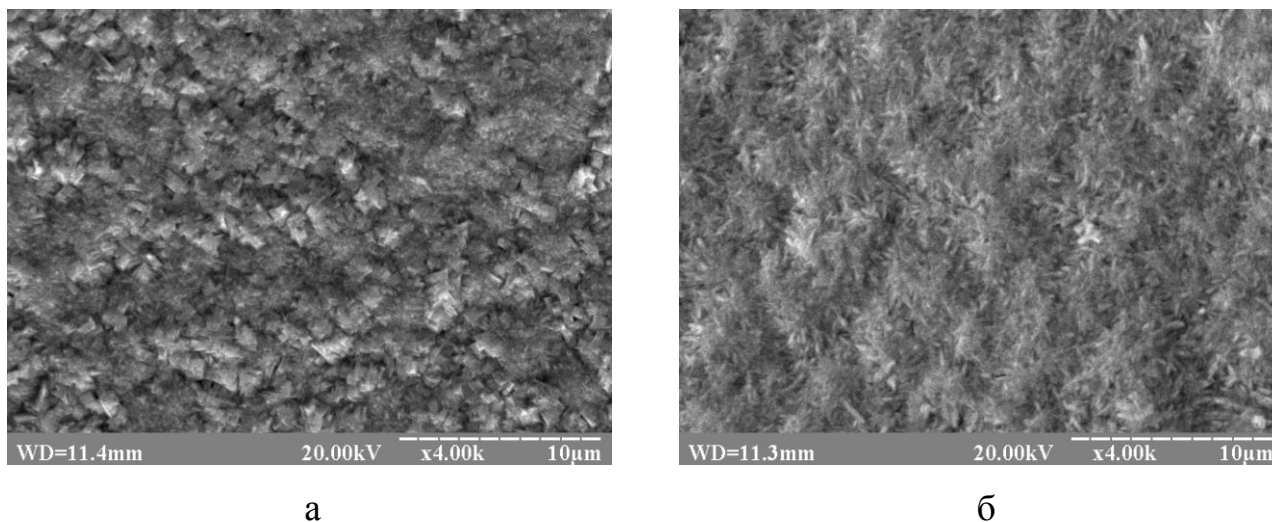


Рис. 3.38 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 1 г/л; б – 5 г/л

Згідно з літературними джерелами сфероліти є однією з характерних форм росту електрокристалізованих металів [91, 92] і, на думку деяких дослідників, відносяться до квазікристалічних структур [91]. За розмірами кристалів таку сферолітну структуру можна віднести до дрібнокристалічної, проте розміри самих сферолітів є досить значними і за даними попередніх дослідників [91] можуть перевищувати декілька мікрометрів. Проте наявність сферолітів в структурі покриттів не є широко розповсюдженим явищем і спостерігалось переважно в шарах покриттів, що прилягають до металевої підкладки.

Слід зазначити, що для даної структури сплаву Fe-Ni, електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 5 г/л можна розрізнити лише окремі сфероліти, в той час як більшість поверхні представлена дрібними кристалами, що не утворюють візуально помітних сферолітів (рис. 3.38).

Установлено [16], що збільшення концентрації нікелю в сульфатному електроліті до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення частки сферолітів в структурі поверхні електрокристалізованого сплаву Fe-Ni, які при цій концентрації, безперечно, переважають окремі дрібні кристали у складі досліджених покриттів (рис. 3.39, б). Схильність сплаву саме до переважного формування характерної сферолітної структури при цій концентрації нікелю в електроліті не викликає жодних сумнівів.

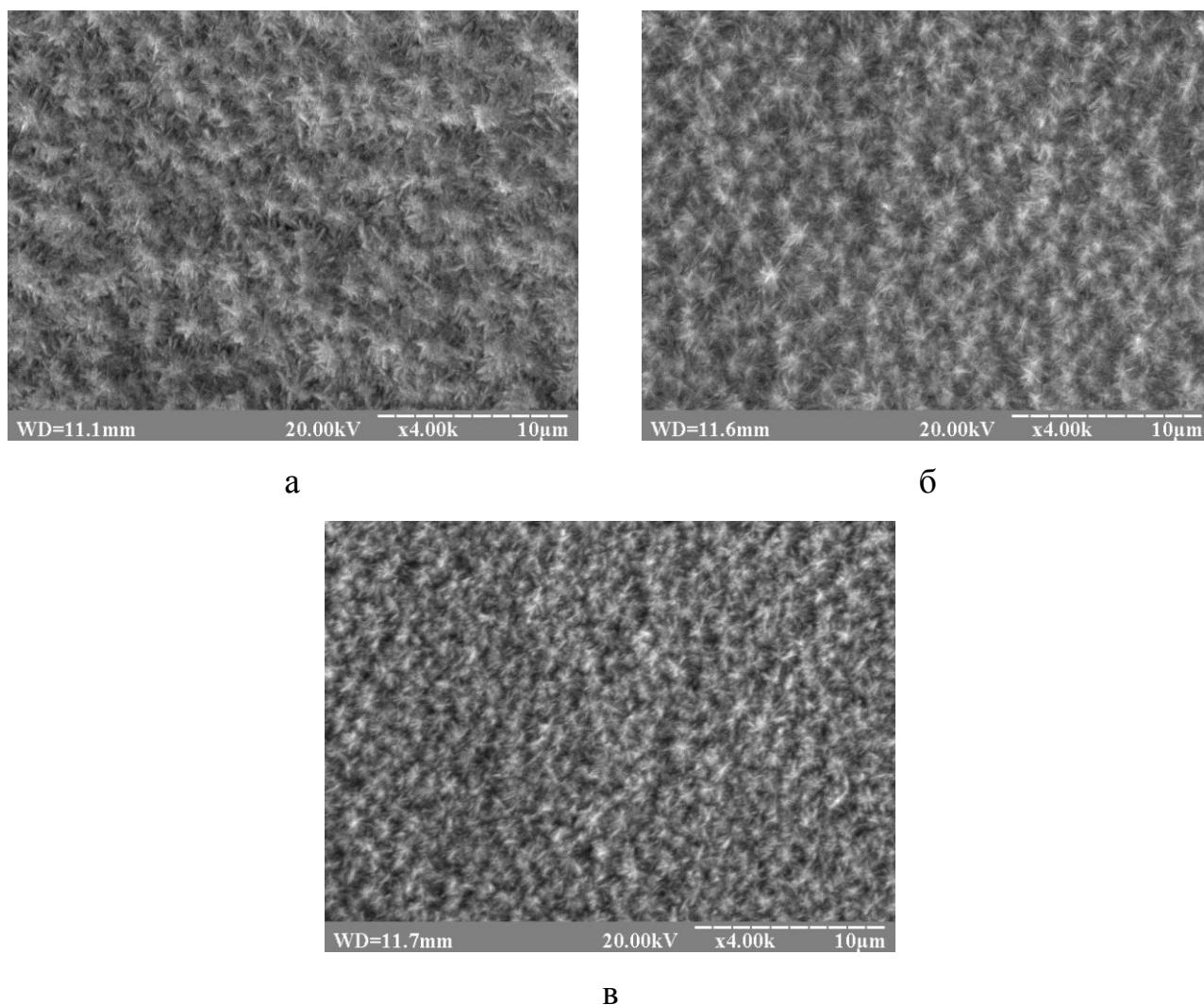


Рис. 3.39 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 10 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

Подальше збільшення концентрації нікелю у складі електроліту до 20 г/л супроводжується формуванням повністю сферолітної структури без помітних



проявів інших форм росту кристалів. При цій концентрації найбільш чітко можна спостерігати ярко виражену радіально-променеву будову окремих сферолітів.

При концентрації нікелю в електроліті на рівні 40 г/л сфероліти також наявні в структурі поверхні електрокристалізованого сплаву Fe-Ni (рис. 3.39, в). Причому, окремі з них навіть краще відрізняються на електронно-мікроскопічних зображеннях через певне збільшення їх рельєфності, у порівнянні з попередньою концентрацією легуючого елементу в електроліті. Проте, поряд із сферолітною складовою в структурі поверхні покриттів з'являються ділянки з невпорядкованим розташуванням дрібних голчастих кристалів.

Слід зазначити, що макроструктура всіх досліджених сплавів Fe-Ni є також цілком задовільною, а мікрорельєф поверхні є достатньо гладким як для сплавів, одержаних з електролітів з мінімальною (до 5 г/л) (рис. 3.40), так і з більш високою концентрацією нікелю (більше 10 г/л) (рис. 3.41).

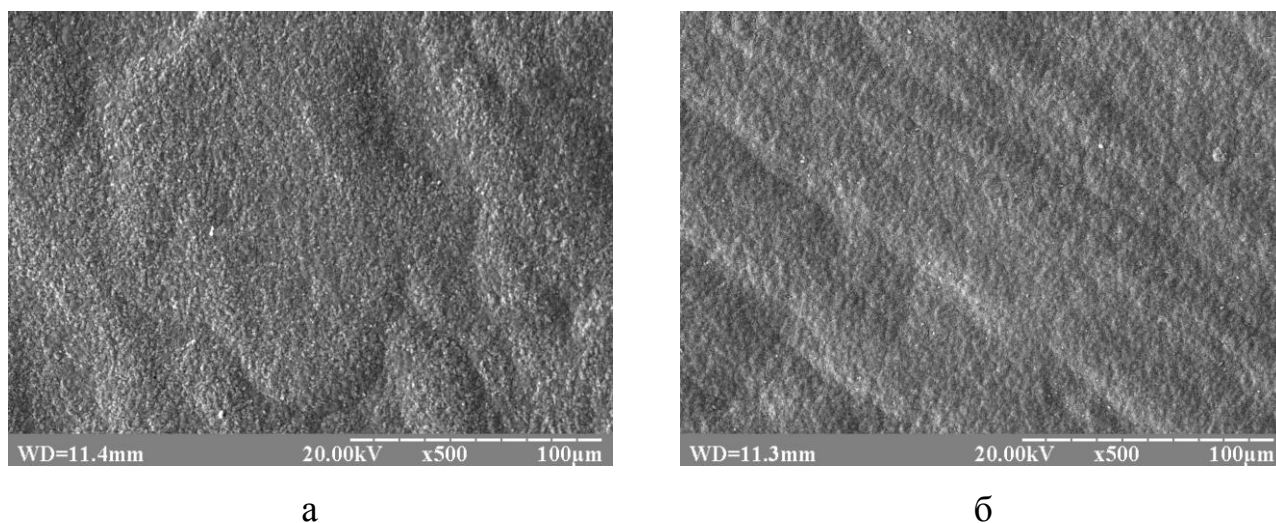


Рис. 3.40 Морфологія (x500) сплавів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 1 г/л; б – 5 г/л

Причому, дещо грубіший мікрорельєф поверхні спостерігається для сплавів Fe-Ni, електроосаджених з електролітів з малою концентрацією легуючого елементу (1 та 5 г/л) (рис. 3.40), де елементи сферолітної структури

відсутні (1 г/л) (рис. 3.41, а), або слабо виражені (5г/л) (рис. 3.40, а). Тобто наявність сферолітної структури приводить до певного зрівнювання рельєфу поверхні, що найкраще виражене при концентрації нікелю в електроліті 10 г/л (рис. 3.41, а).

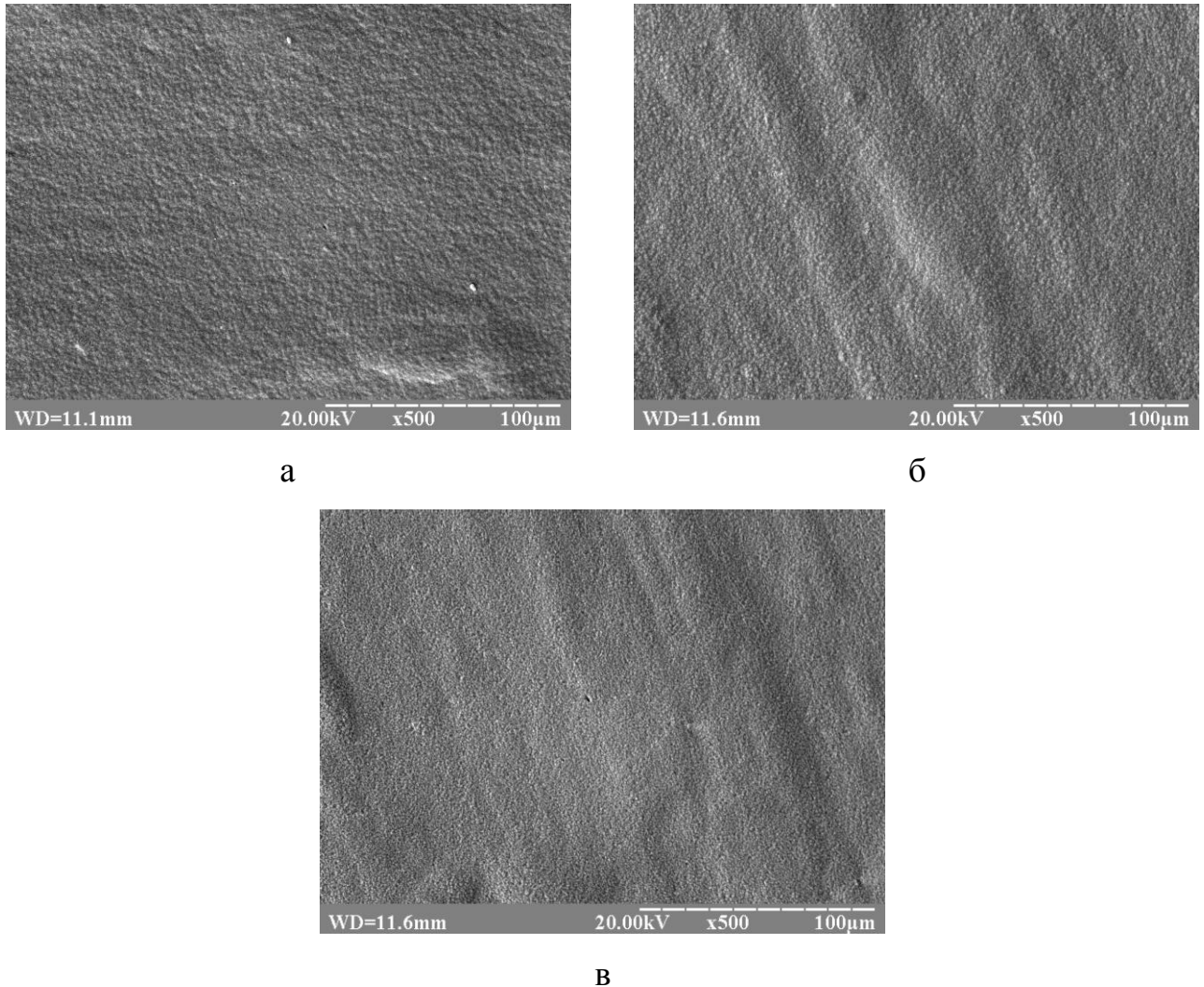


Рис. 3.41 Морфологія (x500) сплавів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 10 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

Таким чином, встановлено [16], що характерною особливістю досліджених електрокристалізованих сплавів Fe-Ni є формування в їх структурі сферолітів – агрегатів кристалів радіально променевої будови.

Через наявність сферолітів для сплавів Fe-Ni, на відміну від сплавів Fe-Cr, статистичний розподіл кристалів за розмірами не розраховувався.

### 3.3. Вплив легуючих елементів на властивості електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni. Взаємозв'язок між механічними та магнітними властивостями покриттів

Для всіх досліджених вищих зразків електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni були проведені [7] вимірювання мікротвердості за стандартною методикою. Незважаючи на відносно невеликий вміст легуючих елементів у складі одержаних покриттів, результати свідчать [2] про істотний вплив концентрації легуючих елементів на мікротвердість електрокристалізованих сплавів на основі заліза (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Мікротвердість електрокристалізованих сплавів на основі заліза в залежності від концентрації легуючих елементів в електроліті

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

На рис. 3.42 наведена зміна мікротвердості сплавів у відносних одиницях у порівнянні з мікротвердістю заліза без легування для більш легкого порівняння цих даних з даними зміни магнітного опору покриттів, який обчислювався лише у відносних одиницях, причини чого пояснені у пункті 2.6.5.

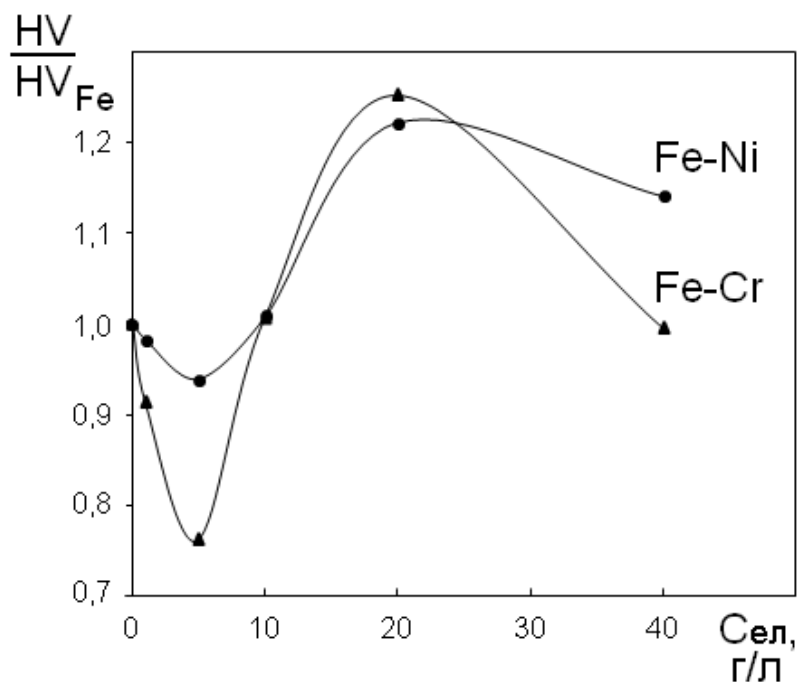


Рис. 3.42 Зміна мікротвердості HV 0,05 сплавів Fe-Cr та Fe-Ni (відносно електрокристалізованого заліза) в залежності від концентрації легуючого елемента в електроліті

Характер зміни мікротвердості досліджених покриттів (рис. 3.42) і його зіставлення з даними про вміст легуючих елементів в їх складі (рис. 3.22) 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. Так, коефіцієнт лінійної кореляції відповідної залежності для досліджених сплавів Fe-Cr (рис. 3.43) складає лише 0,39, а для електрокристалізованих сплавів Fe-Ni (рис. 3.44) є дещо більшим (0,66), що ускладнює коректну побудову ліній регресії. Проте, очевидно, що концентрація твердих розчинів в обох випадках не є визначальним фактором зміни мікротвердості, а її коливання, напевне, зумовлене іншими структурними параметрами.

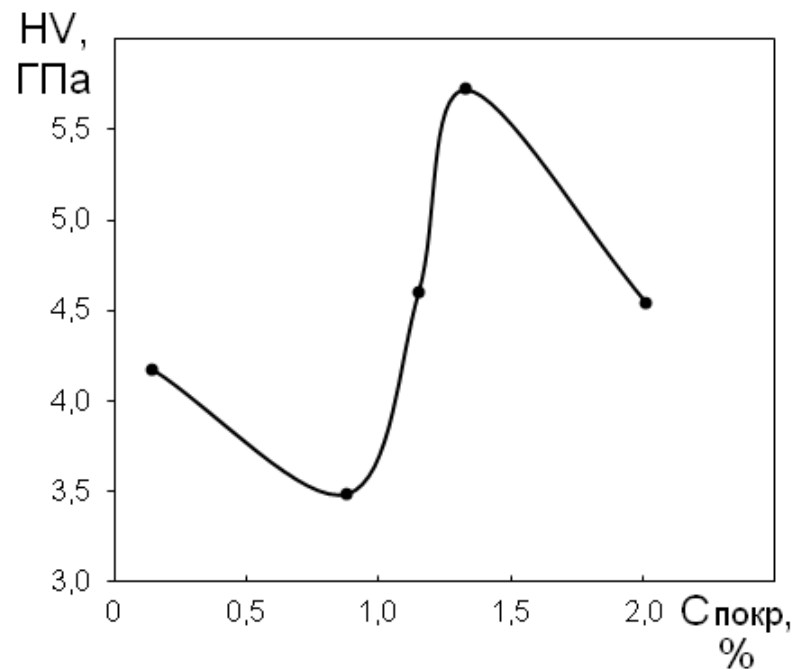


Рис. 3.43 Мікротвердість HV 0,05 сплавів Fe-Cr в залежності від вмісту хрому в покриттях

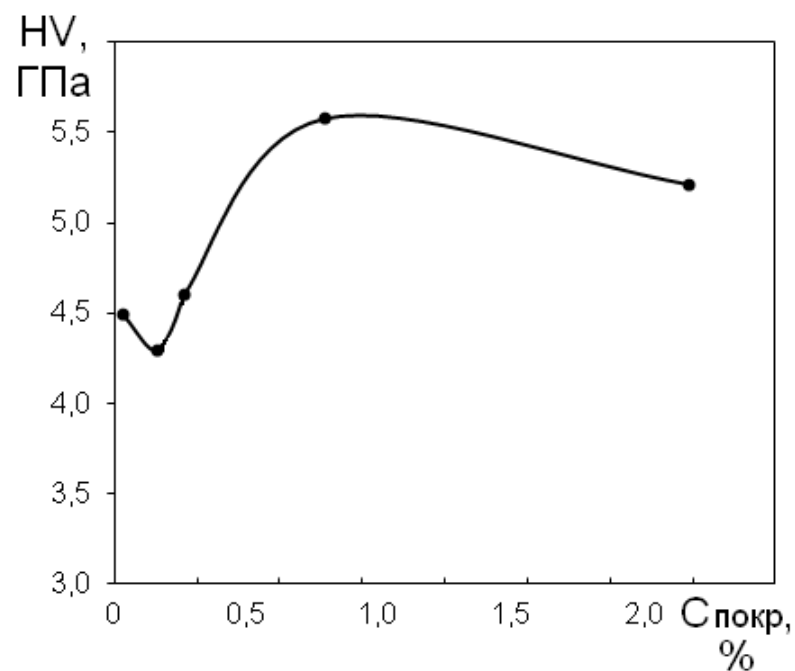


Рис. 3.44 Мікротвердість HV 0,05 сплавів Fe-Ni в залежності від вмісту нікелю в покриттях

Аналізуючи характер кривих на рис. 3.42, слід також звернути увагу на досить цікавий факт, що легуючі елементи, в залежності від концентрації, можуть приводити не тільки до зміцнення, а і до знеміцнення

електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Так зміцнюючий вплив хрому та нікелю у твердих розчинах на основі заліза є загальновідомим. Проте знеміцнення в твердих розчинах систем Fe-Cr та Fe-Ni також спостерігалось дослідниками [265] при малих концентраціях хрому та нікелю у зразках, одержаних металургійним способом, але переважно при температурах вимірювання менших за нормальну (особливо - для сплавів Fe-Ni). Але слід враховувати, що електрокрисалізовані матеріали осаджуються в термодинамічно нерівноважних умовах і за структурним станом суттєво відрізняються від матеріалів металургійного походження. Іншою причиною знеміцнення може бути вплив водню, що виділяється на катоді при електроосадженні металів в результаті побічної електрохімічної реакції. Неоднозначний вплив водню, який може приводити як до зміцнення, так і до знеміцнення  $\alpha$ -заліза відомий в літературних джерелах, причому встановлено [266], що характер такого впливу може змінюватись в залежності від типу та кількості розчинених атомів інших компонентів, присутніх в кристалічній решітці альфа-заліза.

Слід відзначити очевидний однаковий характер зміни мікротвердості для обох типів сплавів на основі заліза, що, враховуючи істотні розбіжності морфології, викликало подальший інтерес у дослідженні причин таких спільних змін.

Для пошуку можливих причин виявленої нелінійної зміни мікротвердості електрокрисалізованих сплавів від концентрації легуючих елементів в електроліті перш за все треба було перевірити 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 [52, 83], може суттєво впливати на формування структури електрокрисалізованих покриттів. Для оцінки інтенсивності виділення водню в процесі електролізу був розрахований вихід водню за струмом для процесів одержання досліджених електрокрисалізованих сплавів Fe-Cr (рис. 3.45) та Fe-Ni (рис. 3.46).

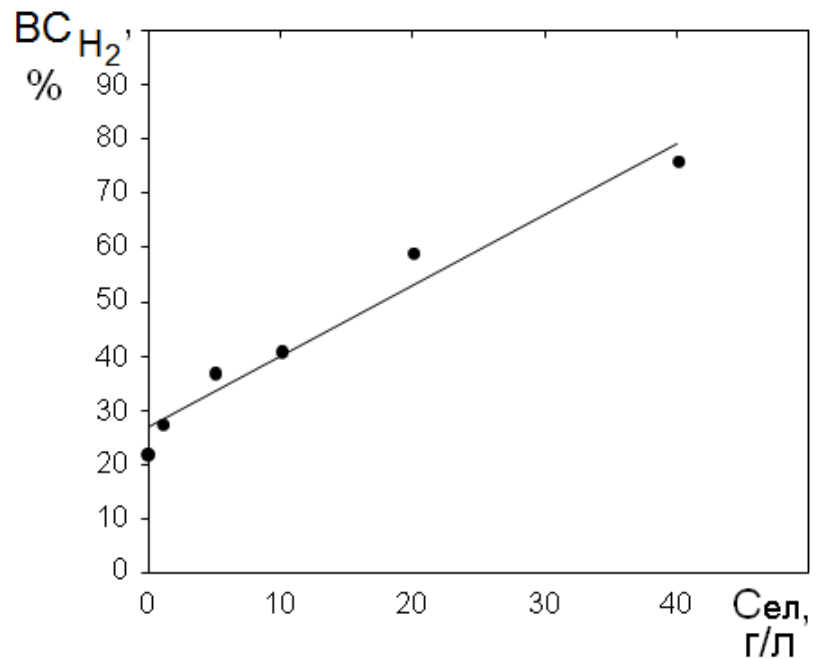


Рис. 3.45 Вихід водню за струмом при електроосадженні сплавів Fe-Cr в залежності від вмісту хрому в електроліті

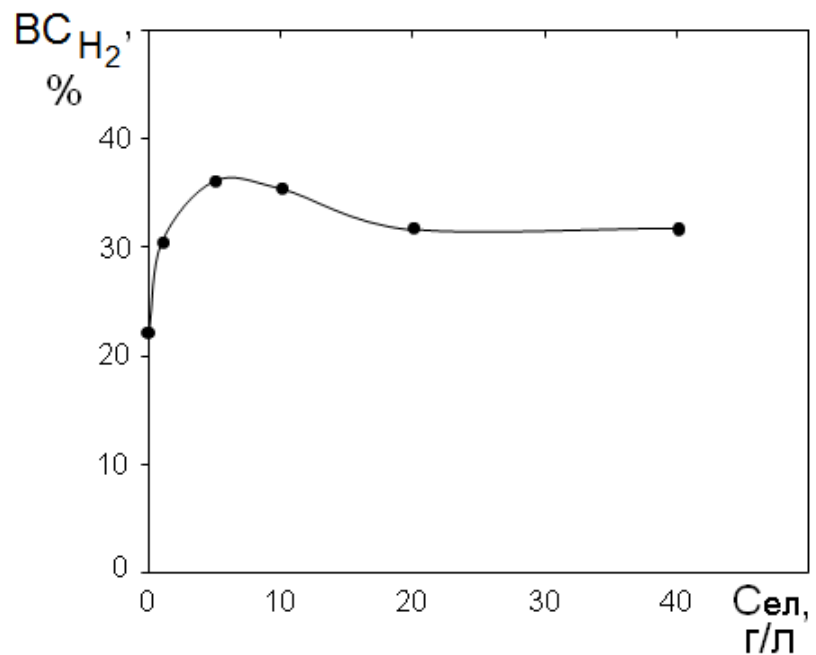


Рис. 3.46 Вихід водню за струмом при електроосадженні сплавів Fe-Ni в залежності від вмісту нікелю в електроліті

Слід відзначити досить чіткий лінійний характер залежності виходу водню за струмом від концентрації легуючого елемента в електроліті для сплавів Fe-Cr (рис. 3.45), який свідчить про збільшення інтенсивності виділення

водню з ростом концентрації хрому в електроліті, що є цілком прогнозованим результатом, оскільки для процесів електроосадження хрому традиційно характерні дуже низькі значення виходу за струмом у порівнянні з іншими електроосаджуваними металами.

Відповідна залежність виходу за струмом від концентрації легуючого елемента в електроліті для сплавів Fe-Ni, навпаки, має нелінійний характер (рис. 3.46). Так, при введенні нікелю в електроліт залізнення вихід заліза за струмом спочатку досить стрімко зменшується, вказуючи на інтенсивне виділення водню на катоді, але потім, із збільшенням концентрації нікелю, поступово стабілізується на рівні близько 30%.

Аналіз впливу виходу водню за струмом водню на розміри структурних складових у сплавах Fe-Cr показав наявність лінійної кореляції між цими параметрами (рис. 3.47), що підтверджує відомий вплив водню на процеси структуроутворення покриттів. Проте кореляція між виходом водню за струмом та мікротвердістю є слабкою, але характер нелінійної залежності мікротвердості електрокристалізованих покриттів від виходу водню за струмом (рис. 3.48) є подібним до розглянутої вище залежності на рис. 3.42, що, звісно, вказує на наявність певного впливу водню і 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.

Для подальшого пошуку можливих причин виявленої нелінійної зміни мікротвердості електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni були проведені [7] вимірювання магнітного опору одержаних покриттів, які показали, що залежність його зміни від концентрації легуючих елементів в електроліті (рис. 3.49) має аналогічний характер з розглянутою залежністю зміни мікротвердості (рис. 3.42) – як для сплавів Fe-Cr, так і Fe-Ni. Як і для мікротвердості, для магнітного опору покриттів простежується певний вплив



водню на властивості покриттів, що можна спостерігати, аналізуючи характер відповідної залежності (рис. 3.50).

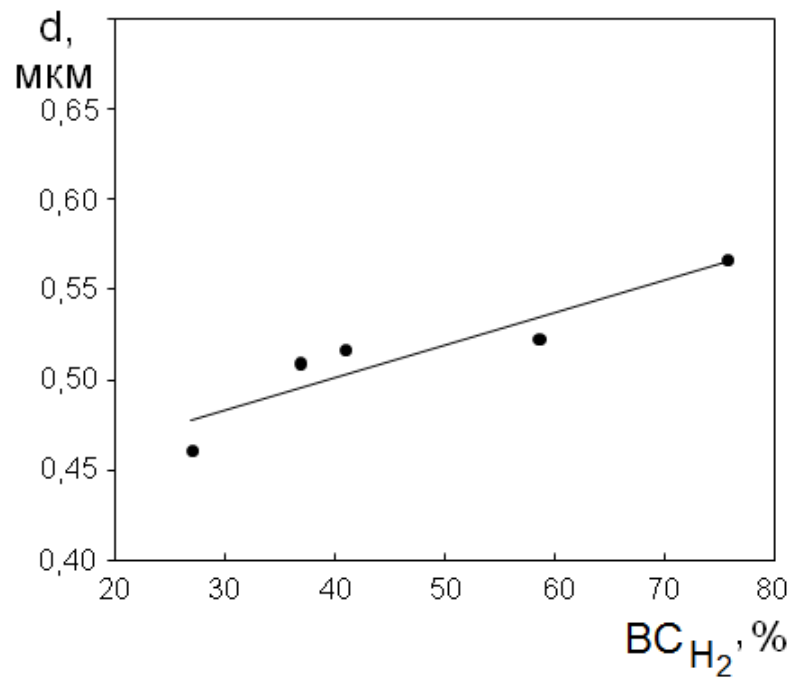


Рис. 3.47 Залежність середнього розміру структурних складових електрокристалізованих сплавів Fe-Cr від виходу водню за струмом

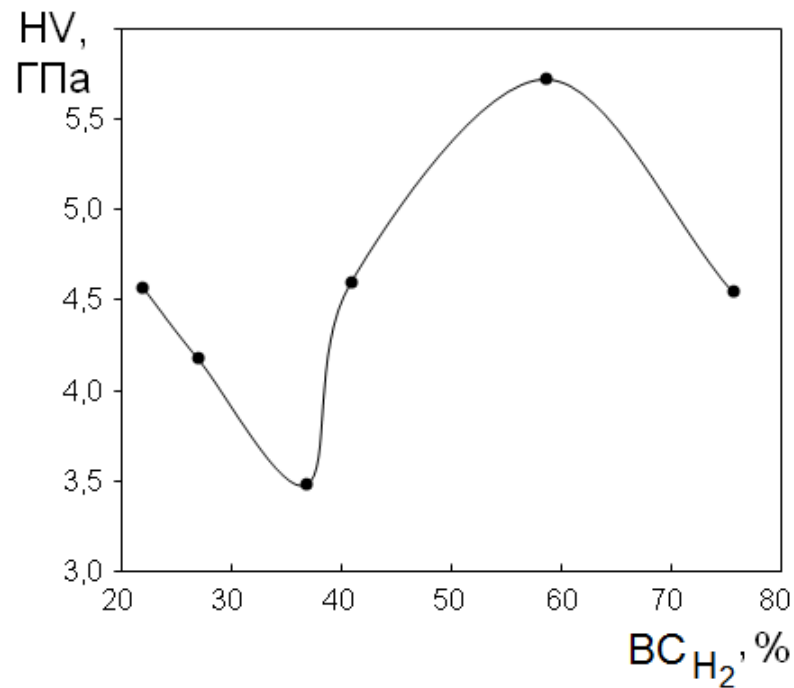


Рис. 3.48 Залежність мікротвердості HV 0,05 електрокристалізованих сплавів Fe-Cr від виходу водню за струмом

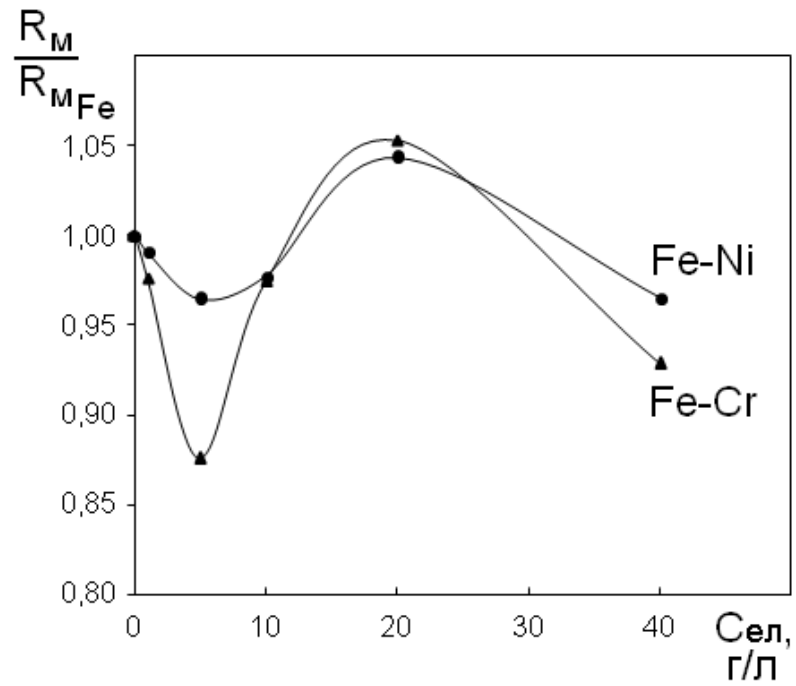


Рис. 3.49 Зміна магнітного опору сплавів Fe-Cr та Fe-Ni (відносно електрокристалізованого заліза) в залежності від концентрації легуючого елемента в електроліті

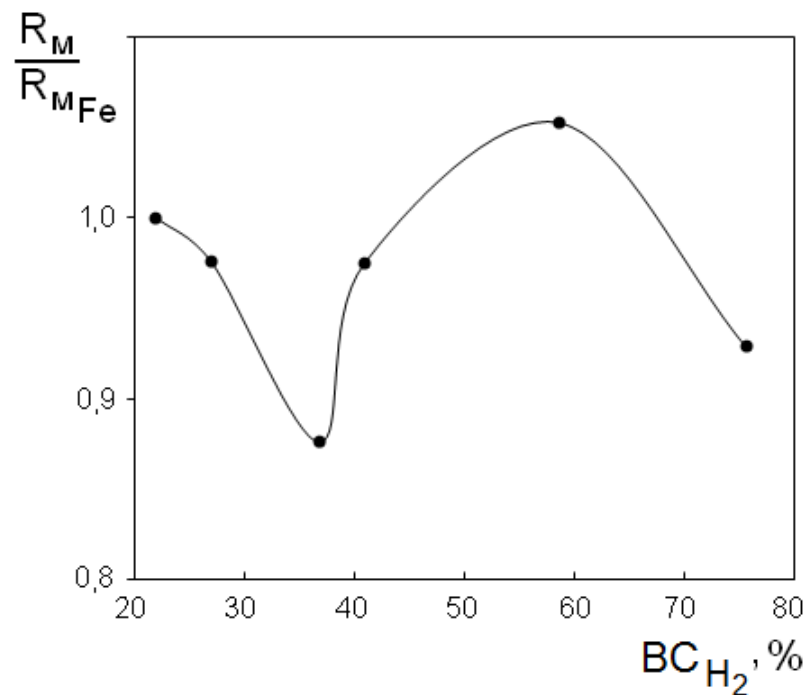


Рис. 3.50 Залежність магнітного опору сплавів Fe-Cr (відносно електрокристалізованого заліза) від виходу водню за струмом

Проведений на підставі одержаних експериментальних даних літературний пошук дає змогу вважати, що найбільш вірогідною причиною виявленого одноманітного характеру зміни як мікротвердості, так і магнітного опору електрокристалізованих сплавів на основі заліза можуть бути залишкові макронапруження в покриттях [7].

Відомо, що для покриттів одержаних способом електроосадження, як правило, є характерним досить високий рівень залишкових напружень [52], 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. З іншого боку, відомим є вплив механічних напружень на комплекс магнітних властивостей матеріалів. Дослідженню цього питання присвячені численні наукові роботи, наприклад – [267-269].

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 згідно з методикою [201]. Вихідні дифрактограми наведені в наступному підрозділі 3.4.

Одержані залежності періоду решітки від концентрації легуючих елементів (рис. 3.51) показали їх досить високий ківень кореляції за характером кривих до аналогічних залежностей змін мікротвердості (рис. 3.42) і магнітного опору (рис. 3.49), що вказує на вірогідність висловленої гіпотези щодо переважного впливу макронапружень на властивості покриттів.

Оскільки зміна періоду решітки зумовлена не тільки макронапруженнями, але ще й наявністю атомів розчиненого елемента у твердому розчині, для одержання більш достовірних результатів 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 Любарди (див. підрозділ 2.3).

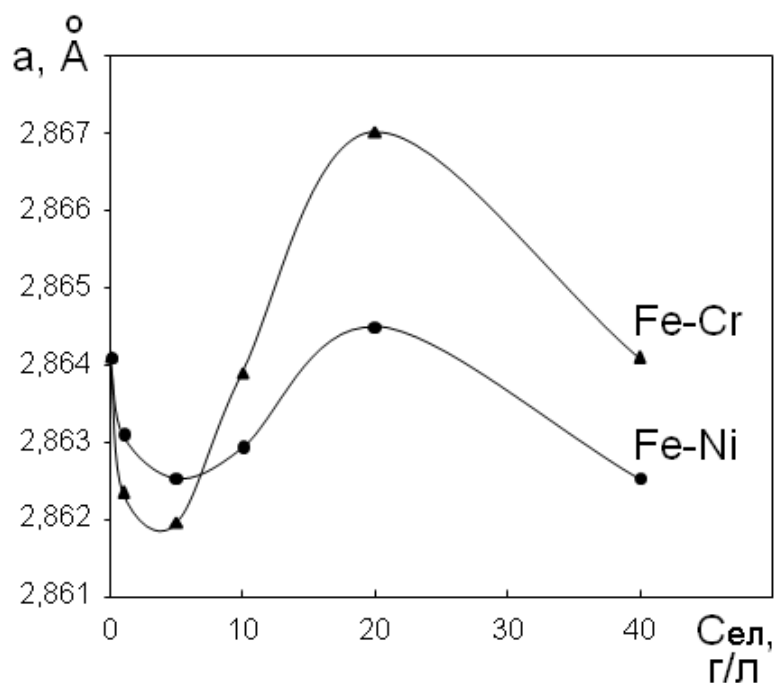


Рис. 3.51 Зміна періоду решітки сплавів Fe-Cr та Fe-Ni в залежності від концентрації легуючого елемента в електроліті

Так, розраховані за формулою (2.5) значення періоду кристалічної решітки твердого розчину в залежності від вмісту хрому та нікелю (до 10% ат.) наведені на рис. 3.52.

Необхідне для розрахунку значення періоду решітки заліза ( $\alpha$ -Fe) було взяте з літературних джерел. Аналіз відповідної літератури показав суттєві розбіжності у значеннях цього параметру, одержаних різними авторами протягом останніх десятиріч. Так, експериментально визначений період решітки заліза коливається в досить широкому діапазоні від 2,8654 Å [270] до 2,9315 Å [271]. Проте, більшість з джерел вказує на значення цього параметру на рівні 2,8664-2,8665 Å (наприклад, довідкові видання [201] і [272] відповідно). Тому, остаточно для розрахунку періоду твердих розчинів було обрано значення 2,8665 Å (0,28665 нм).

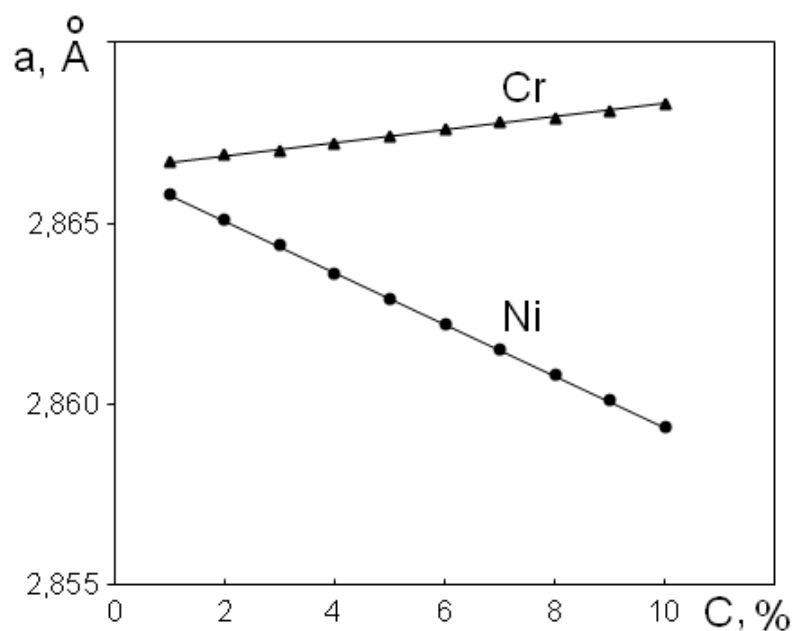


Рис. 3.52 Розрахункові значення періоду кристалічної решітки твердих розчинів заміщення на основі  $\alpha$ -Fe в залежності від вмісту хрому та нікелю

За результатами виконаних розрахунків (рис. 3.52) можна зробити важливий висновок щодо суттєво протилежного напрямку впливу легуючих елементів на величину періоду решітки твердого розчину заміщення на основі заліза, що зумовлене різними розмірами атомів хрому та нікелю у порівнянні із залізом: якщо більші за розмірами атоми хрому приводять до збільшення періоду решітки твердого розчину заміщення у порівнянні з залізом без легування, то менші за розмірами атоми нікелю зумовлюють зменшення кристалічної решітки твердого розчину. При цьому, зміна періоду решітки, зумовлена атомами нікелю, у 3,5-4 рази перевищує відповідну зміну періоду від наявності аналогічної концентрації атомів нікелю.

Виходячи з даних щодо вмісту легуючих елементів у покриттях, одержаних з використанням методу рентгеноспектрального аналізу (див. рис. 3.22) і розрахункових даних періодів решітки твердих розчинів (рис. 3.52) були розраховані значення періоду решітки одержаних покриттів, який вони б мали за умов повної відсутності будь-яких залишкових макронапружень, тобто значення, зумовлені лише наявністю легуючих елементів у твердому розчині з

використанням довідкового значення періоду решітки заліза ( $\alpha$ -Fe). Потім, за цими даними були обчислені відповідні коригуючі значення (табл. 3.3), які слід додавати або віднімати від експериментально визначених величин періоду кристалічної решітки для того щоб видалити з них складову впливу концентрації легуючих елементів і залишити тільки складову впливу макронапружень.

Таблиця 3.3

Розрахункові величини зміни періоду кристалічної решітки електрокристалізованого заліза, зумовленої тільки наявністю легуючих елементів

Концентрація легуючого елемента в електроліті, г/л	Період кристалічної решітки сплаву, Å	
	Cr	Ni
1	0,00000	0,00000
5	0,00018	-0,00020
10	0,00018	-0,00040
20	0,00018	-0,00160
40	0,00036	-0,00250

Результати з рис. 3.51, відкориговані з урахуванням даних табл. 3.3 з метою виділення з них лише впливу макронапружень на величину періоду кристалічної решітки твердих розчинів в досліджених сплавах Fe-Cr та Fe-Ni, наведені на підсумковому рис. 3.53.

Одержані залежності коригованого значення періоду решітки від концентрації легуючих елементів [7] (рис. 3.53) ще раз підтвердили добру відповідність залежності цього структурного параметру до аналогічних залежностей мікротвердості (рис. 3.42) і магнітного опору (рис. 3.49), що досить переконливо підтверджує висловлену гіпотезу з переважного впливу

макронапружень на властивості електрокристалізованих покриттів Fe-Cr та Fe-Ni.

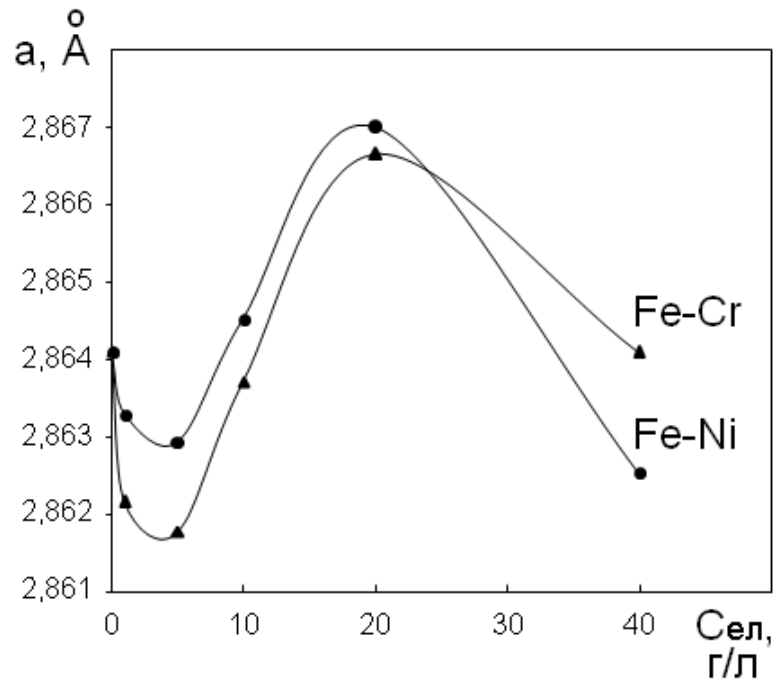


Рис. 3.53 Зміна періоду решітки сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, зумовлена наявністю макронапружень у покриттях, в залежності від концентрації легуючого елемента в електроліті

Так, навіть візуальний порівняльний аналіз графічних залежностей на рис. 3.42, 3.49, 3.53 вказує на наявність достатньо доброї кореляції між обраними показниками механічних та магнітних властивостей і періодом решітки електрокристалізованих покриттів. Додатково на рис. 3.54 показана відмінна лінійна кореляція значень змін мікротвердості з періодом кристалічної решітки досліджених сплавів на основі заліза. Коефіцієнт кореляції для цієї залежності склав 0,97.

Залежність періоду кристалічної решітки від виходу водню за струмом (рис. 3.55) має подібний характер, що добре узгоджується з міркуваннями, викладеними вище, щодо наявності впливу водню на властивості покриттів через певні структурні параметри. Тобто в цьому випадку таким параметром певно є період кристалічної решітки.

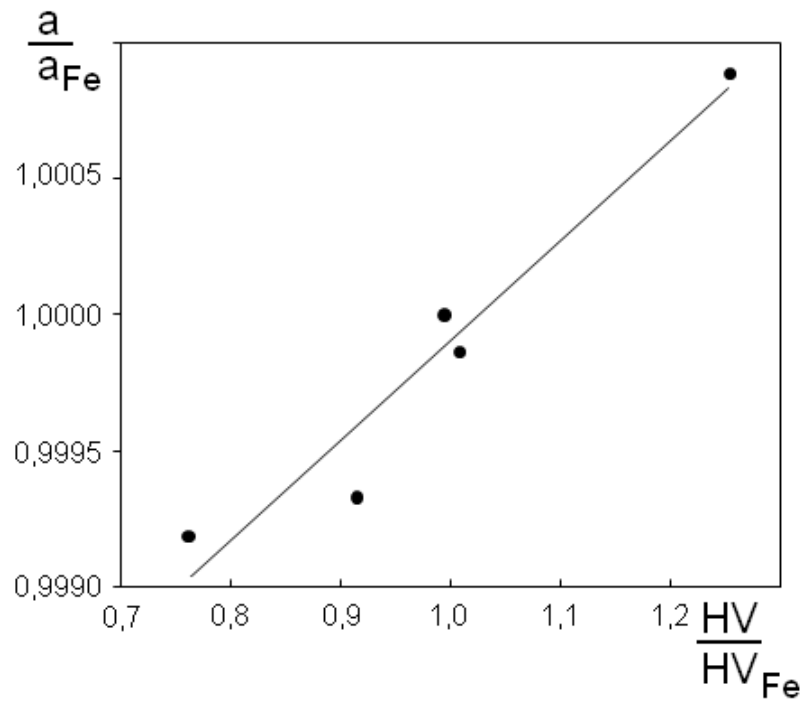


Рис. 3.54 Взаємозалежність змін мікротвердості  $HV_{0,05}$  та періоду кристалічної решітки електрокристалізованих сплавів Fe-Cr (відносно електрокристалізованого заліза без легування)

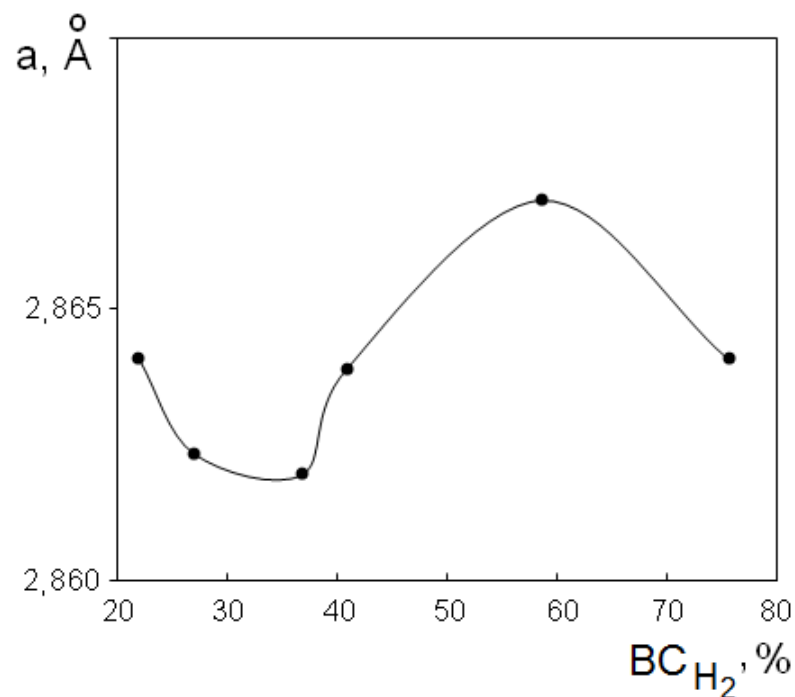


Рис. 3.55 Залежність періоду кристалічної решітки сплавів Fe-Cr від виходу водню за струмом



Додатково за даними дифрактограм для досліджених покриттів Fe-Cr був розрахований середньоквадратичний статичний зсув атомів відносно їх рівноважних положень в кристалічній решітці сплавів  $\sqrt{U_{ст}^2}$ . На жаль, достовірно розрахувати цей структурний параметр для сплавів Fe-Ni не було можливим через відсутність необхідних для розрахунку пар дифракційних максимумів (110) та (220) на дифрактограмах зразків цих покриттів, для їх характерна гостра аксіальна текстура  $\langle 111 \rangle$ .

Порівняння характеру одержаної залежності рівня статичних спотворень (рис. 3.56) з відповідною залежністю для періоду кристалічної решітки (рис. 3.53) вказує на наявність певного взаємозв'язку між різними типами дефектної структури сплавів, що можна пояснити єдиною природою їх формування в нерівноважних умовах електроосадження сплавів, проте зміна статичного зсуву меншою мірою відповідає характеру зміні вимірюваних показників властивостей покриттів.

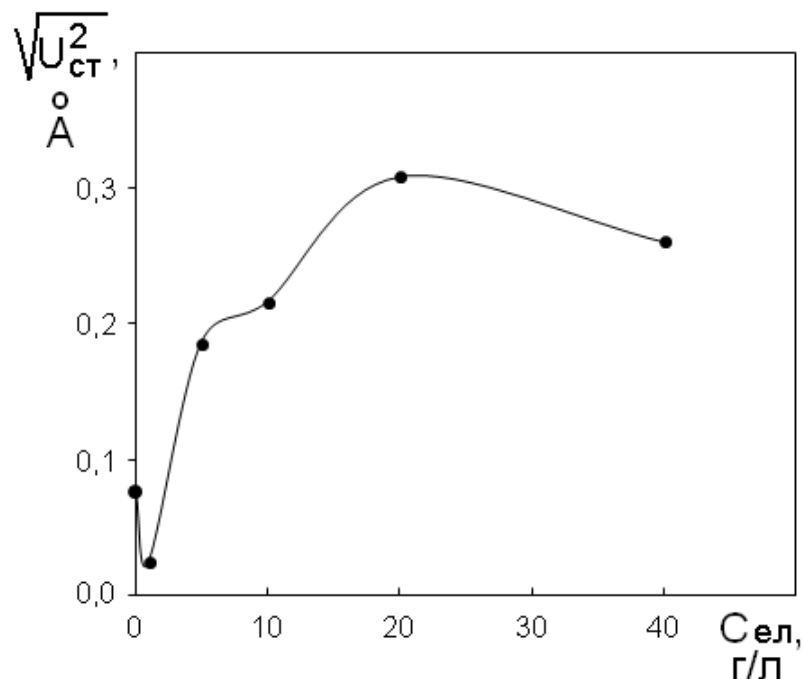


Рис. 3.56 Зміна середньоквадратичного статичного зсуву атомів в кристалічній решітці електрокристалізованих сплавів Fe-Cr в залежності від концентрації хрому в електроліті

Так, коефіцієнт лінійної кореляції значень змін мікротвердості з статичним зсувом атомів досліджених сплавів Fe-Cr складає лише 0,59 (рис. 3.57), а рівень кореляції між періодом решітки та статичного зсувом (рис. 3.58) також є невисоким (0,77).

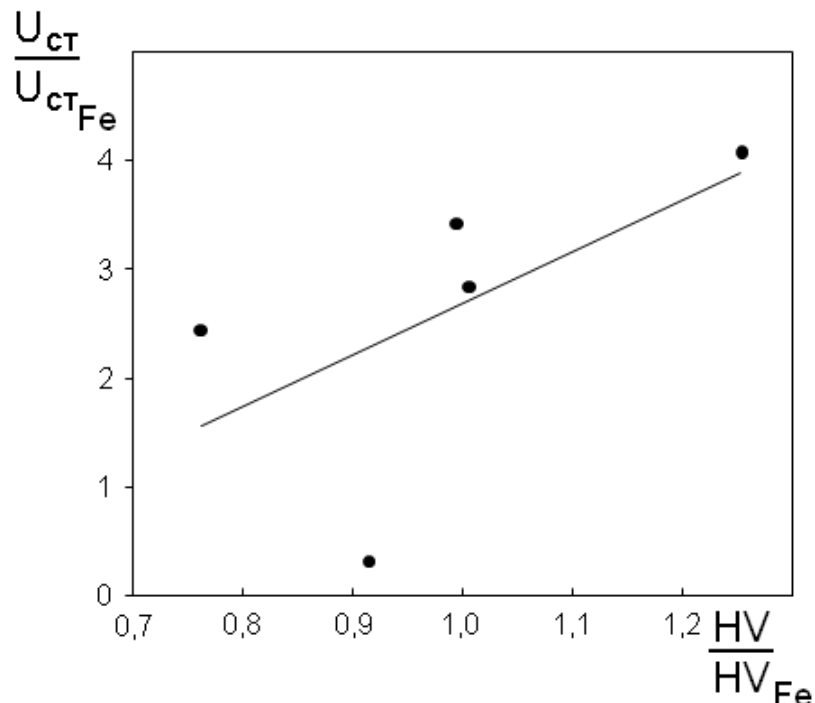


Рис. 3.57 Взаємозалежність змін мікротвердості HV 0,05 та середньоквадратичного статичного зсуву атомів в кристалічній решітці електрокристалізованих сплавів Fe-Cr (відносно електрокристалізованого заліза без легування)

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 електроосадженні покриттів.

Практичним результатом проведених досліджень можна вважати встановлений ефект підвищення мікротвердості покриттів як сплавів Fe-Cr, так і Fe-Ni, при концентрації легуючого елементу (відповідно – хрому чи нікелю) на рівні 20 г/л (див. табл. 3.2 та рис. 3.42), пов'язаний із зміною рівня залишкових макронапружень в обох електрокристалізованих сплавах.

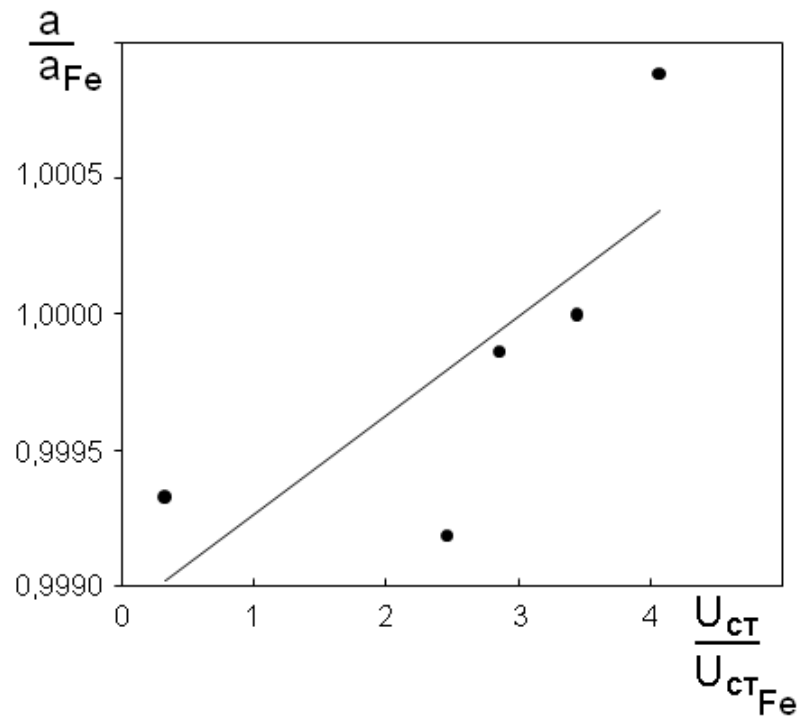


Рис. 3.58 Взаємозалежність змін середньоквадратичного статичного зсуву атомів та періоду кристалічної решітки електрокристалізованих сплавів Fe-Cr (відносно електрокристалізованого заліза без легування)

Таким чином, на основі одержаних результатів вимірювань обрано оптимальну концентрацію легуючих елементів в сульфатних електролітах для одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni з максимальною мікротвердістю, що дозволило підвищити цей параметр механічних властивостей на 22-25%.

#### **3.4. Аналіз взаємозв'язку нелінійної зміни рівня макропружень і особливостей структуроутворення сплавів Fe-Cr та Fe-Ni**

Як показано вище, враховуючи слабку кореляцію значень періоду кристалічної решітки із вмістом легуючих елементів у покриттях, очевидно, що причиною нелінійної зміни властивостей покриттів є залишкові макропруження і відповідні зміни періоду кристалічної решітки. Аналіз результатів електронно-мікроскопічних та рентгеноструктурних досліджень

показав [7], що такі зміни також пов'язані і з особливостями формування морфології та кристалографічної текстури покриттів.

Так, згадаємо, що структура електрокристалізованого заліза без легування представлена компактно розташованими кристалами з чітким огранюванням (див. рис. 3.8, б) і ярко вираженим переважним орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$  (див. рис. 3.6). Але вже при концентрації хрому або нікелю в електроліті 5 г/л в структурі покриттів переважають здебільшого дрібнодисперсні кристали (рис. 3.59).

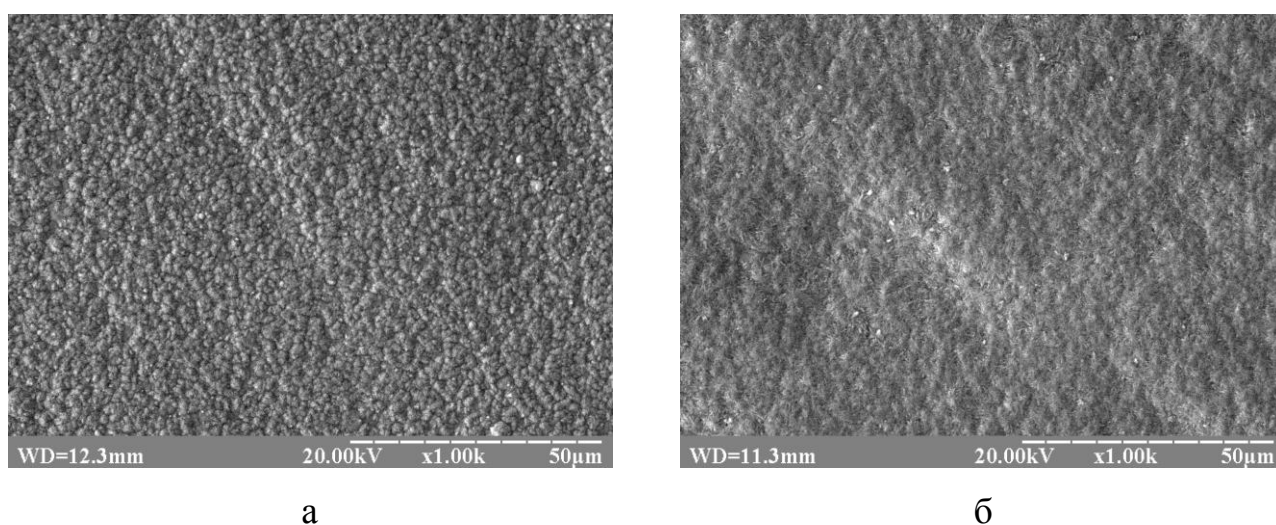


Рис. 3.59 Морфологія (x1000) сплавів Fe-Cr (а) та Fe-Ni (б) (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією легуючого елемента 5 г/л

При цьому в сплавах Fe-Ni кристали мають переважне орієнтування  $\langle 111 \rangle$  (рис. 3.60) і утворюють порівняно гладкий рельєф поверхні (рис. 3.59, б; див. також рис. 3.27, б). У сплавах Fe-Cr дрібнодисперсні кристали формують різнорідні за розмірами, досить рельєфні конгломерати (рис. 3.59; див. також рис. 3.38, б). У цьому випадку переважне орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , характерне для чистого заліза, зберігається, однак істотно зростає об'ємна частка кристалів з невпорядкованим орієнтуванням (рис. 3.61).

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.

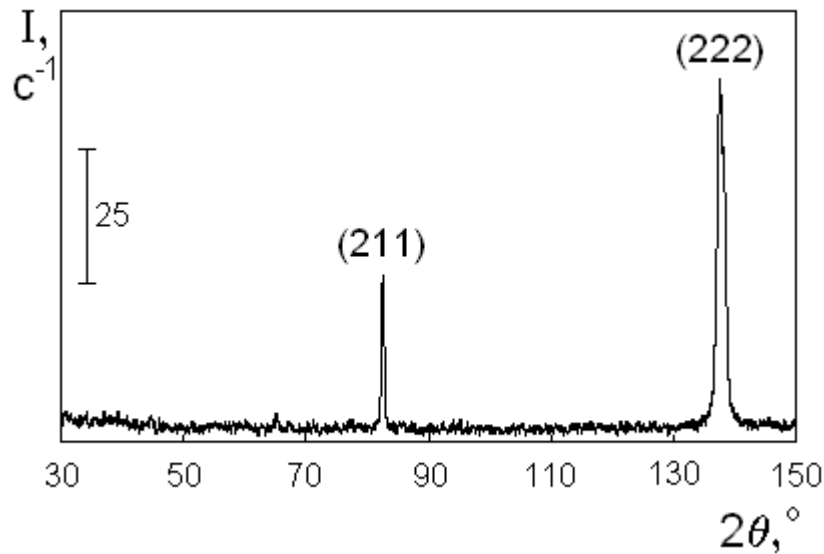


Рис. 3.60 Дифрактограма (Cu-K $\alpha$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 5 г/л

Слід ще раз звернути увагу на кристалографічну текстуру електрокристалізованого сплаву Fe-Ni. Незважаючи на відносно малу концентрацію нікелю в електроліті і покриттях, в таких зразках утворюється яскраво виражена аксіальна текстура  $\langle 111 \rangle$ , причому на дифрактограмі покриття (рис. 3.60) окрім дуже інтенсивної лінії (222) відсутні майже всі інші дифракційні максимуми (за винятком дуже невеликого за інтегральної інтенсивністю максимуму (211)).

Причому, наявність такої ж самої концентрації хрому в електроліті (5 г/л) приводить до порівняно незначних змін кристалографічної текстури відносно зразків електрокристалізованого заліза без легування. Дифрактограма такого покриття (рис. 3.61) з інтенсивним максимумом (211) майже не відрізняється від відповідної дифрактограми електрокристалізованого заліза, розглянутої вище. Така різка зміна текстури електрокристалізованого сплаву Fe-Ni, звісно, має бути пов'язана з початком формування сферолітної структури.

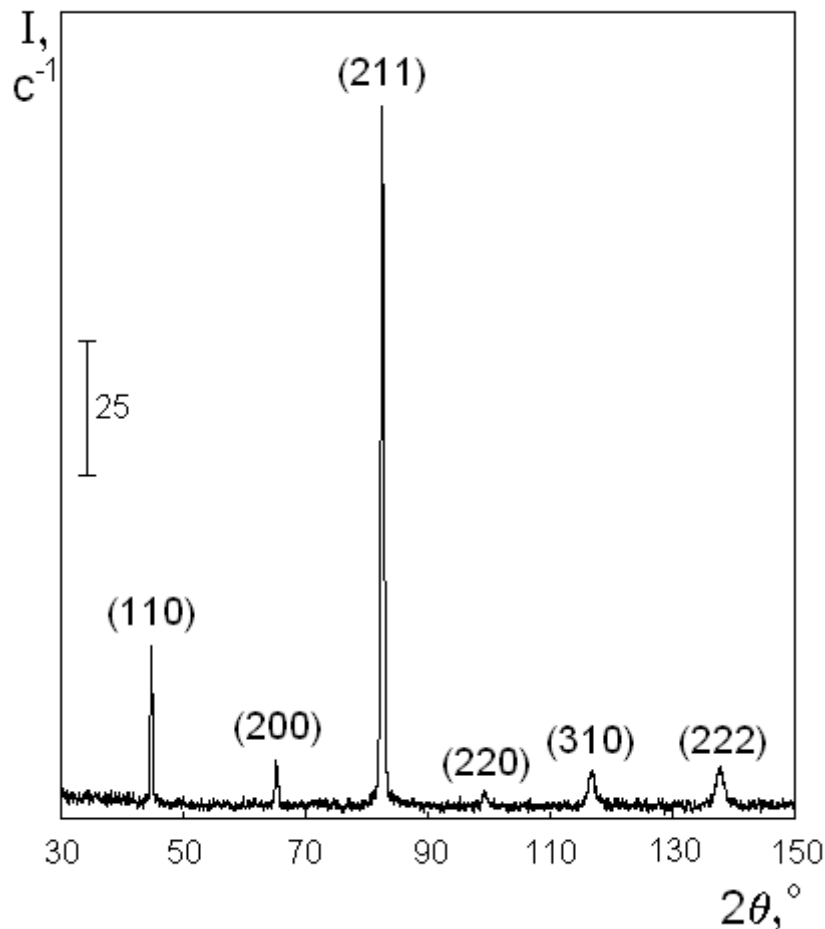


Рис. 3.61 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 5 г/л

Таким чином, встановлено [16, 37], що утворення аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$  в електрокристалізованих сплавах Fe-Ni супроводжується формуванням сферолітів в їх структурі.

Подальше збільшення концентрації легуючих в електроліті до 20 г/л приводить до поступового росту рівня макронапружень, що пов'язане з укрупненням структурних складових в обох типах покриттів (рис. 3.62) у порівнянні із зразками, одержаними з менш концентрованих електролітів.

Так, у сплавах Fe-Ni дрібнодисперсні кристали формують агрегати радіально-променевої будови, створюючи згадану вище сферолітну структуру (рис. 3.62, б), характерні елементи якої вже дуже чітко розрізняються при цій концентрації електроліту залізнення.

Із збільшенням концентрації електроліту до 10 і 20 г/л на дифрактограмах зразків електрокристалізованих сплавів Fe-Ni [31] (рис. 3.63 та 3.64 відповідно) не відбувається значних змін у порівнянні з попередньою розглянутою концентрацією 5 г/л. Так, для всіх цих зразків характерна гостра аксіальна текстура  $\langle 111 \rangle$ , що ще раз підтверджує її взаємозв'язок з формуванням сферолітної структури покриттів [16].

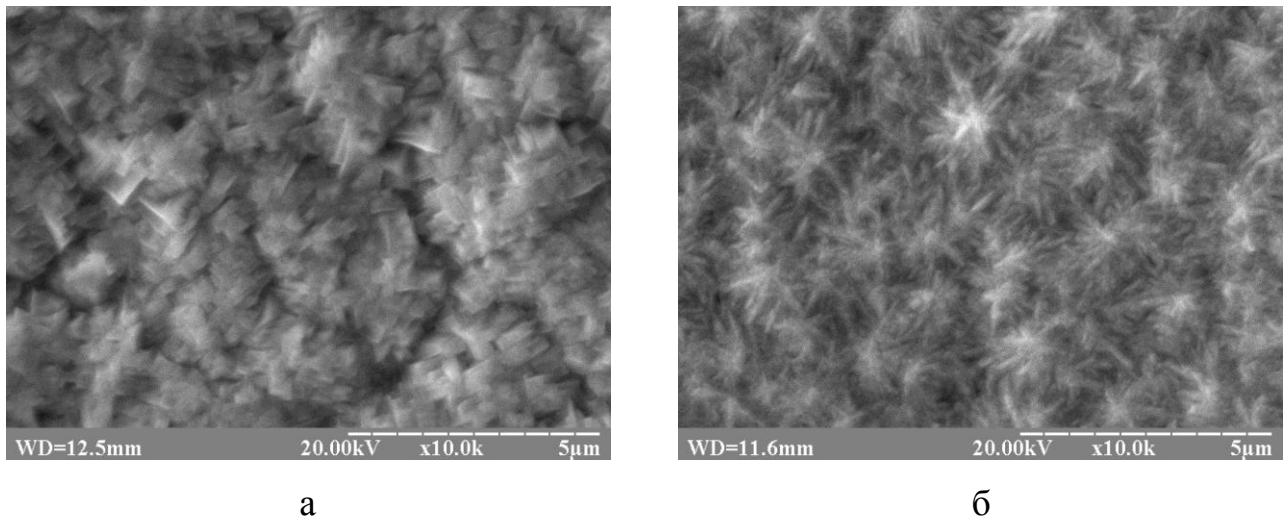


Рис. 3.62 Морфологія ( $\times 10000$ ) сплавів Fe-Cr (а) та Fe-Ni (б) (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією легуючого елементу 20 г/л

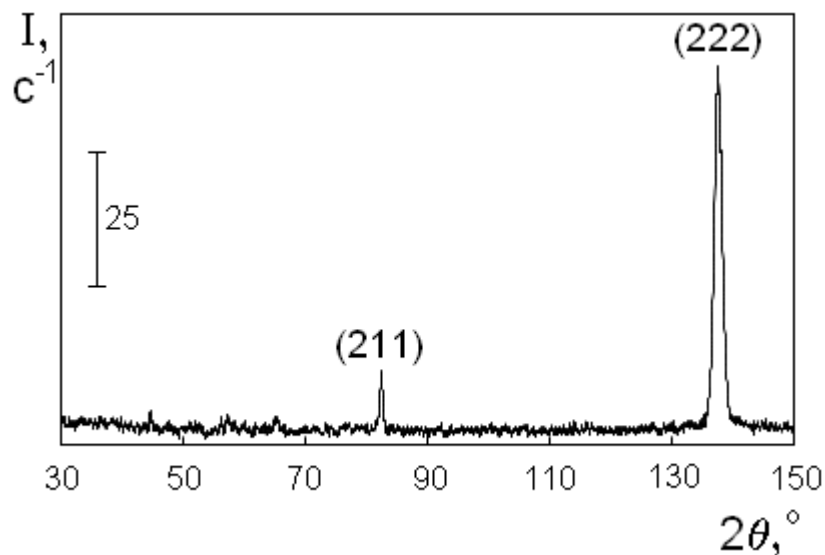


Рис. 3.63 Дифрактограма (Cu- $K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 10 г/л

У сплавах Fe-Cr хоча і не відбувається формування сферолітів, однак спостерігається як укрупнення кристалів з проявом типових ознак огранювання кристалів чистого заліза, так і деяке збільшення розмірів утворених ними конгломератів (рис. 3.62, а).

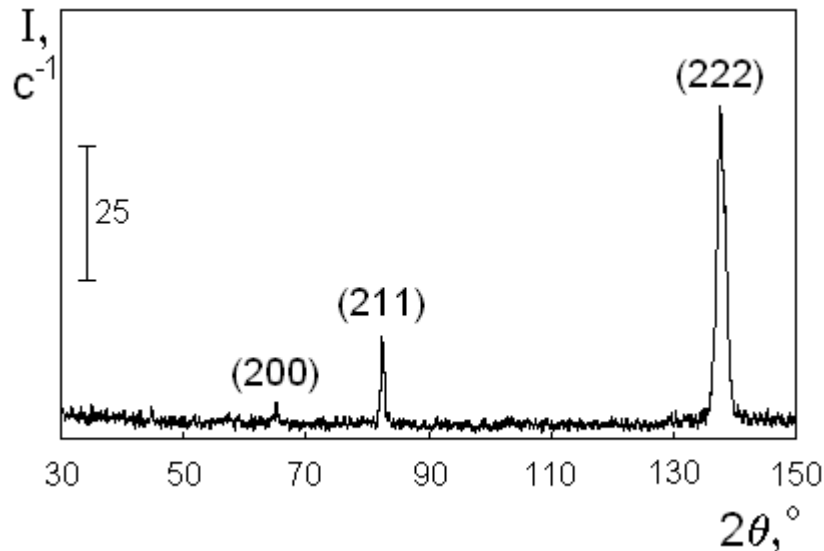


Рис. 3.64 Дифрактограма (Cu-K $\alpha$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л

Як і у випадку з електрокристалізованими сплавами Fe-Ni із збільшенням концентрації електроліту до 10 і 20 г/л на дифрактограмах зразків сплавів Fe-Cr (рис. 3.65 та 3.66 відповідно) не відбувається значних змін у порівнянні із попередніми зразками покриттів, одержаних з електроліту з концентрацією хрому 5 г/л. Всі ці зразків характеризуються досить сильною аксіальною текстурою  $\langle 211 \rangle$ , характерною для електрокристалізованого заліза без легування.

Подальше збільшення концентрації легуючих елементів в електроліті до 40 г/л приводить до структурної неоднорідності електрокристалізованих покриттів обох типів (рис. 3.67), проте, найбільш вираженої в сплавах Fe-Cr, в структурі поверхні яких можна спостерігати окремі великі кристали (рис. 3.67, а).



На дифрактограмах таких зразків (рис. 3.68) збільшується інтенсивність дифракційного максимуму (110), що свідчить про збільшення об'ємної частки кристалів з неупорядкованим розташуванням, оскільки теоретична дифрактограма заліза, розрахована для порошкового зразка за відсутності будь-яких переважних орієнтувань кристалів характеризується саме дуже інтенсивним максимумом (110) (див. рис. 2.2).

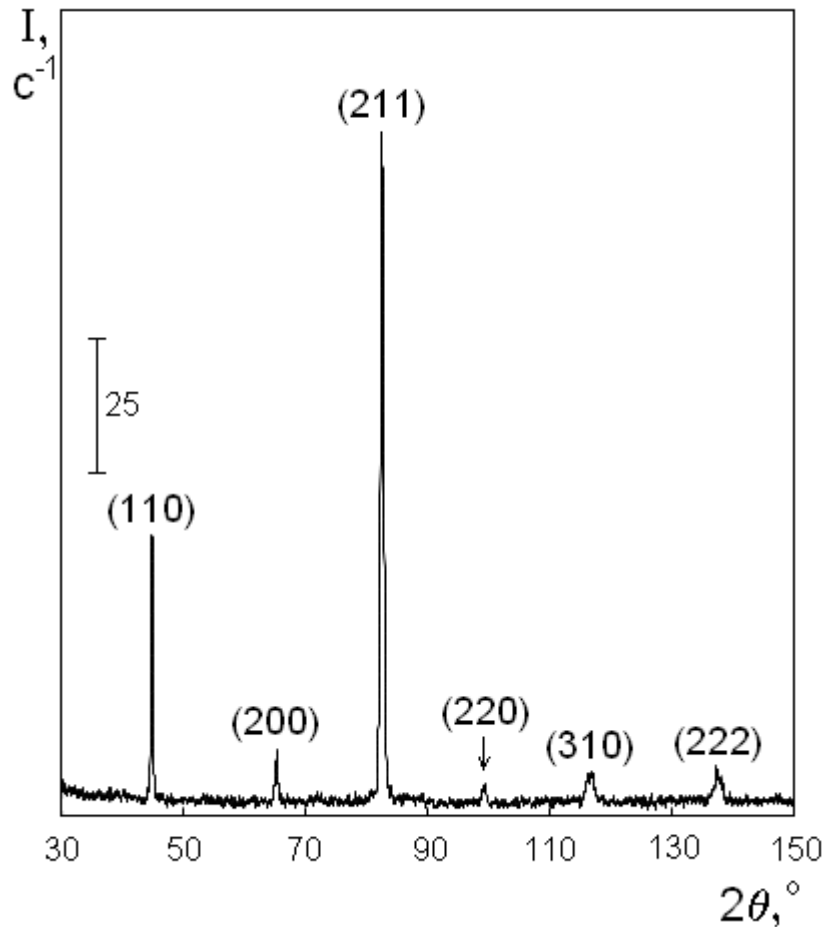


Рис. 3.65 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л

Таким чином, крупні кристали, що з'являються в покриттях при цій концентрації електроліту, очевидно, належать до неупорядкованого компоненту текстури, або відрізняються більш високою його часткою, ніж менші за розмірами кристали, характерні і для зразків, одержаних з менш концентрованих електролітів.

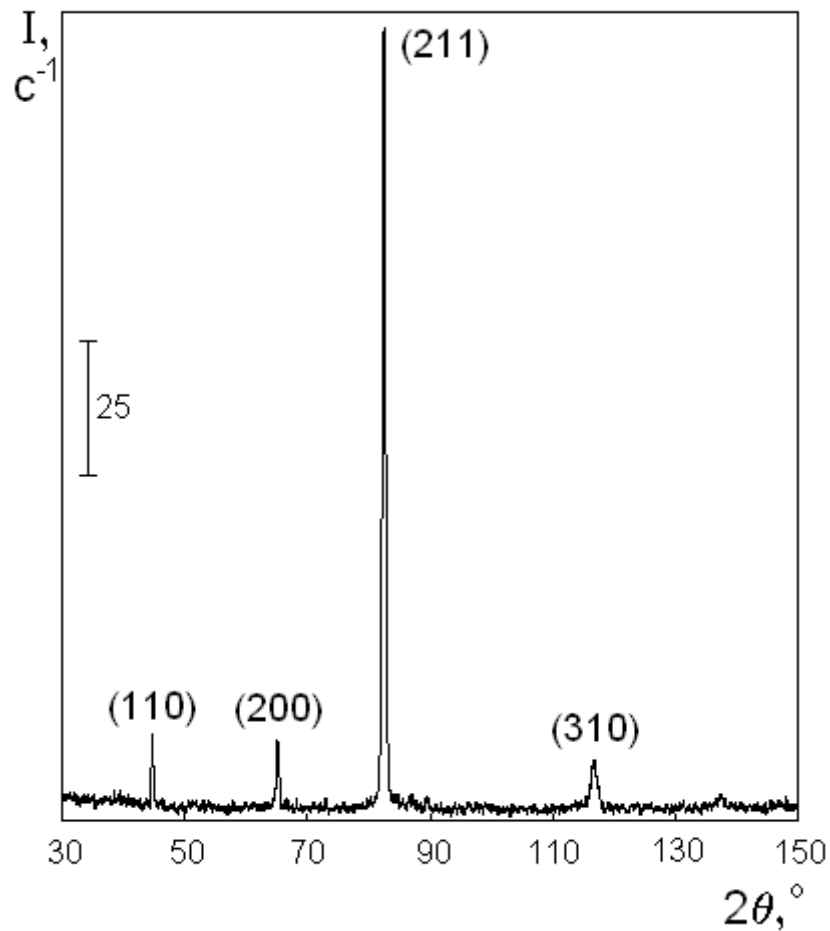
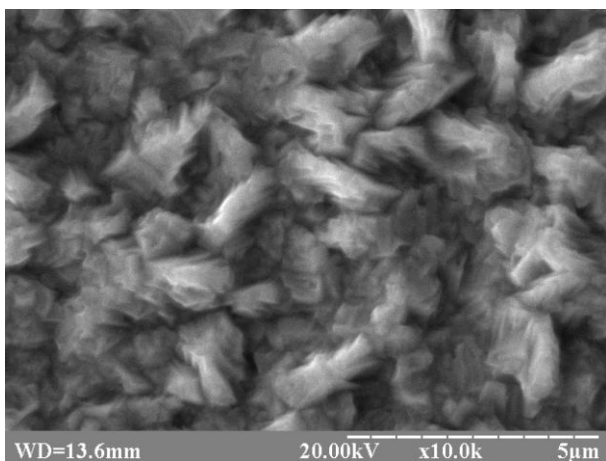
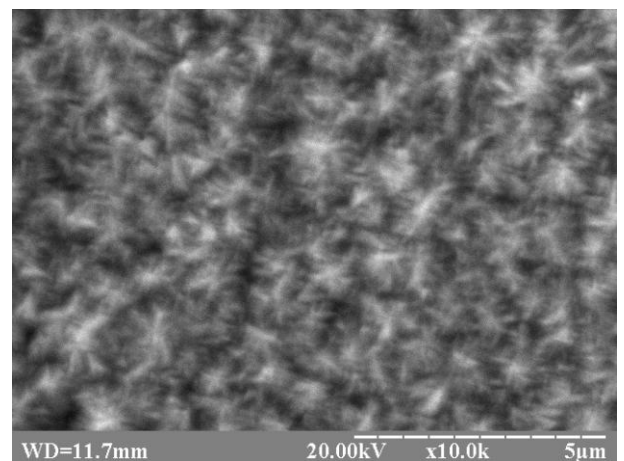


Рис. 3.66 Дифрактограма (Cu-K<sub>α</sub>) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л



а



б

Рис. 3.67 Морфологія (x10000) сплавів Fe-Cr (а) та Fe-Ni (б) (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією легуючого елементу 40 г/л

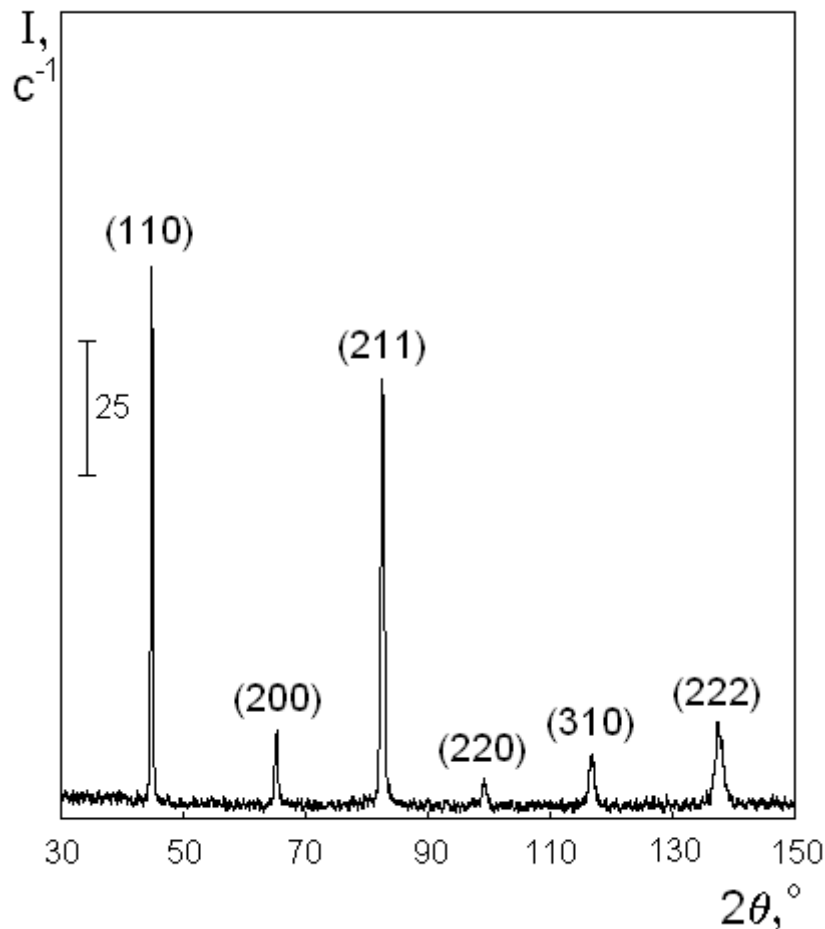


Рис. 3.68 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 40 г/л

Також, слід зазначити деяке збільшення інтенсивності дифракційного максимуму (222), що може свідчити про появу певної частки кристалів з відповідним орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$  в структурі покриттів.

У сплавах Fe-Ni, одержаних при такій концентрації нікелю в електроліті (40 г/л), наявні як окремі сфероліти з чіткою радіально-променевою симетрією, так і ділянки поверхні з неупорядковано розташованими голчастими кристалами (рис. 3.67, б). Виходячи з вигляду дифрактограм таких зразків (рис. 3.69), при цій концентрації нікелю в електроліті залізнення об'ємна частка кристалів з орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$ , характерного для сферолітної структури, в одержаних покриттях зменшується. Так, відносна інтенсивність дифракційного максимуму (222) у порівнянні з дифрактограмами попередніх зразків з більш

досконалою сферолітною структурою дещо зменшується, хоча і продовжує домінувати над іншими лініями.

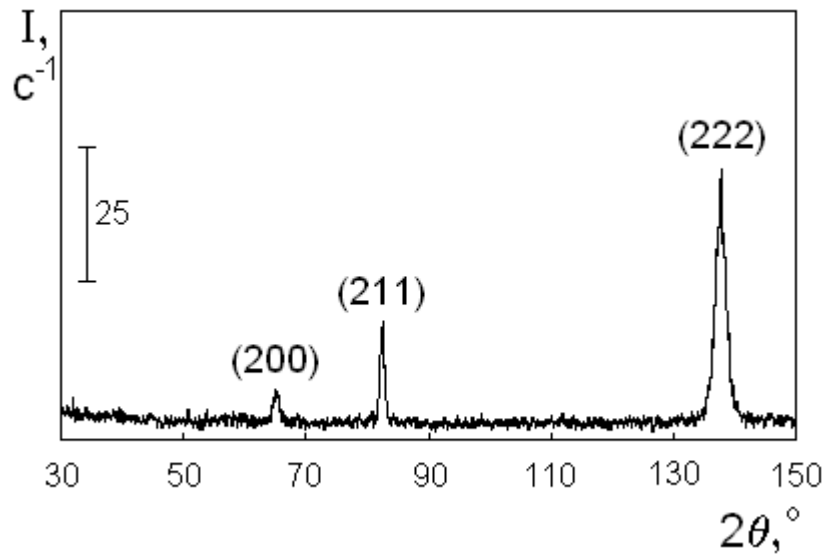


Рис. 3.69 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 40 г/л

Як виявилось, в даному випадку різномірність структури обох типів досліджених покриттів (електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni) 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 поступового заповнення його поверхні електроосаджуваним металом.

На завершення даного підрозділу слід навести результати текстурного аналізу одержаних електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni. Хоча виконаний вище аналіз дифрактограм, досить переконливо показує наявність сильно виражених аксіальних орієнтувань кристалів у досліджених покриттях, для подальшого уточнення даних щодо кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів і підвищення достовірності одержаних результатів були побудовані як зворотні полюсні фігури (за результатами обробки дифрактограм) [16, 17], так і спеціально зняті текстурні криві для всіх

розглянутих покриттів, найбільш характерні з яких наведені нижче. Виходячи з того, що кристалографічна текстура всіх досліджених покриттів, безперечно, містить переважно аксіальні та неупорядковані компоненти (без помітних проявів обмежених компонентів текстури), прямі полюсні фігури на даному етапі досліджень не будувались.

Як виявилось, результати аналізу зворотних полюсних фігур (рис. 3.70, 3.71) добре підтверджують одержані вище дані щодо переважних орієнтувань кристалів.

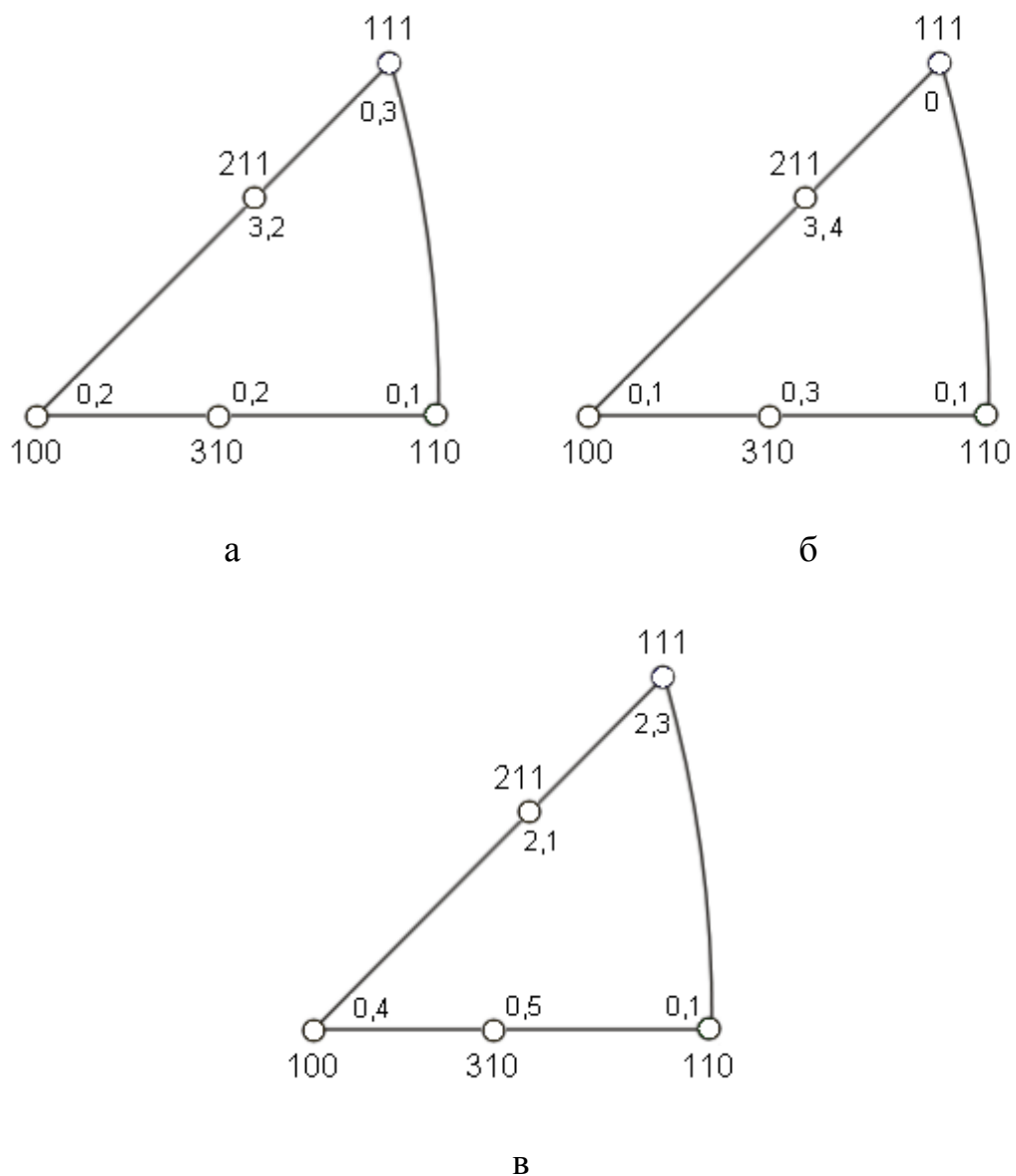


Рис. 3.70 Зворотні полюсні фігури ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Cr (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 5 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

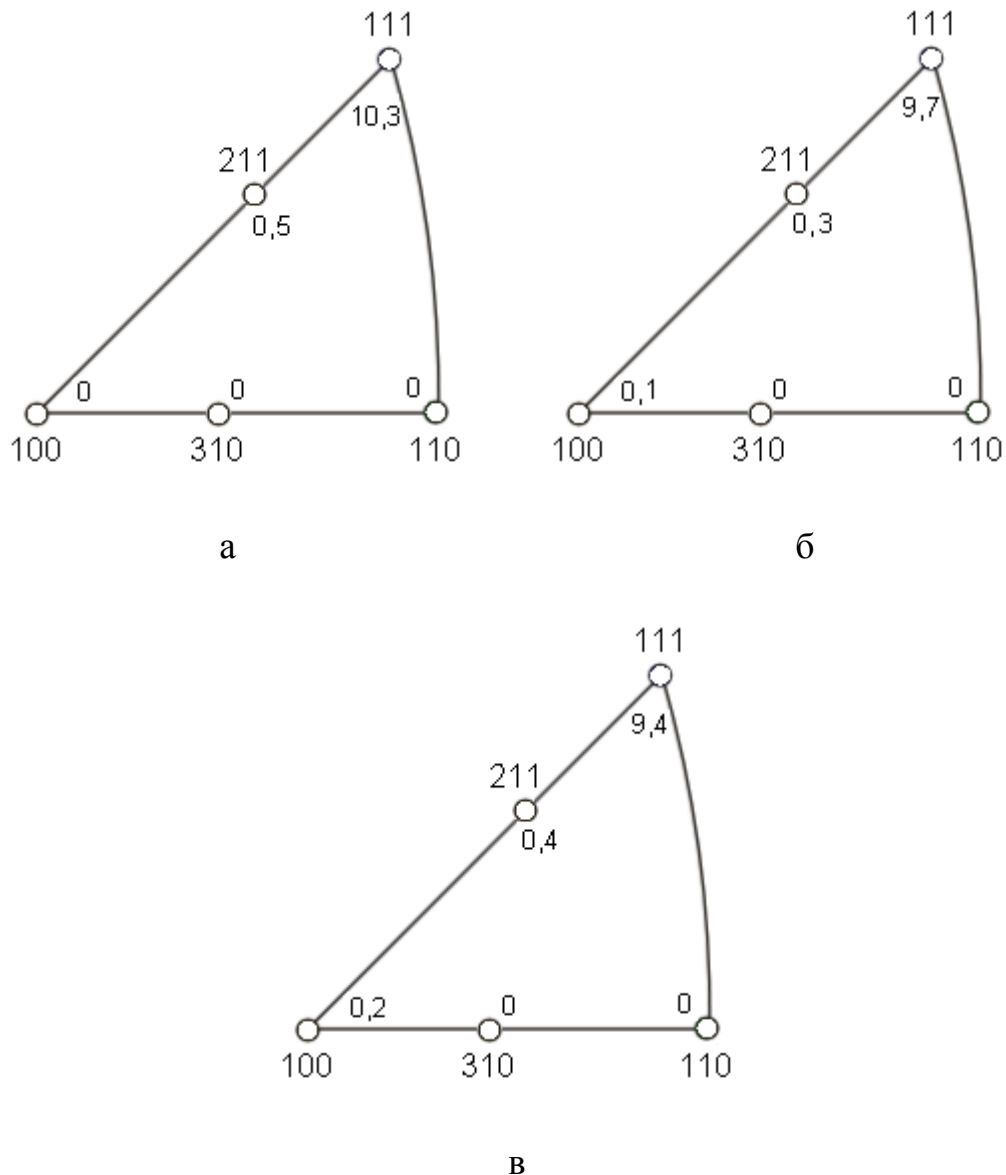


Рис. 3.71 Зворотні полюсні фігури ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) сплавів Fe-Ni (50 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією нікелю: а – 5 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

Так, зворотні полюсні фігури електрокристалізованих сплавів Fe-Cr (рис. 3.70) відрізняються підвищеними значеннями полюсної щільності (211) у порівнянні із щільностями інших індексів. Деякий виняток становить зворотна полюсна фігура покриттів, одержаних з електроліту з концентрацією хрому 40 г/л, де підвищується полюсна щільність (111), підтверджуючі вірогідність наявності відповідного орієнтування кристалів, згадану вище.

Зворотні полюсні фігури електрокристалізованих сплавів Fe-Ni (рис. 3.71) прогнозовано відрізняються дуже підвищеними значеннями полюсної щільності (111), ще раз вказуючи на наявність великої об'ємної частки кристалів з відповідним орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$ . Причому, така текстура в сплавах Fe-Ni є значно більш вираженою, ніж текстура  $\langle 211 \rangle$  у сплавах Fe-Cr, що можна бачити з числових значень полюсних щільностей найбільш текстурованих зразків (10,3 та 3,4 відповідно).

Одержані результати щодо кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів [16, 17, 34, 37] також підтверджуються даними текстурних кривих, знятих у хромовому випромінюванні для індексів інтерференції (110), наприклад для сплавів Fe-Cr (рис. 3.72) та Fe-Ni (рис. 3.73), одержаних з електролітів з концентрацією легуючого елементу 20 г/л (середина досліджуваного діапазону концентрацій 0-40 г/л).

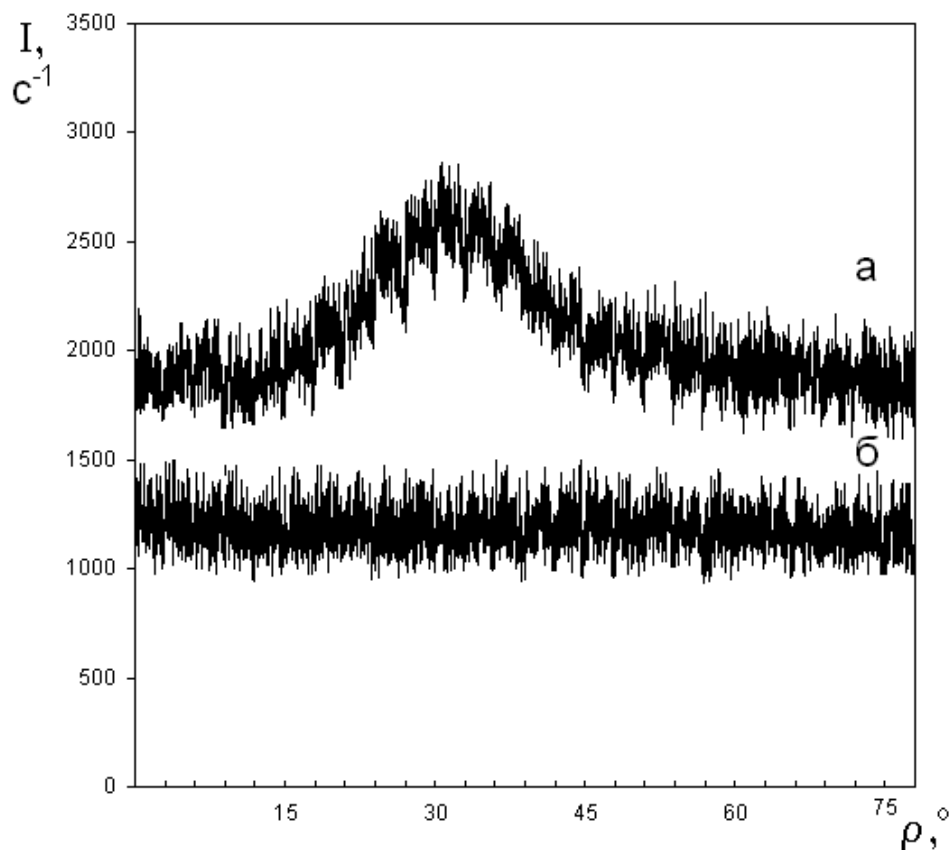


Рис. 3.72 Текстурна крива (110) (а) і відповідна лінія фону (б) (Cr-K $_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л

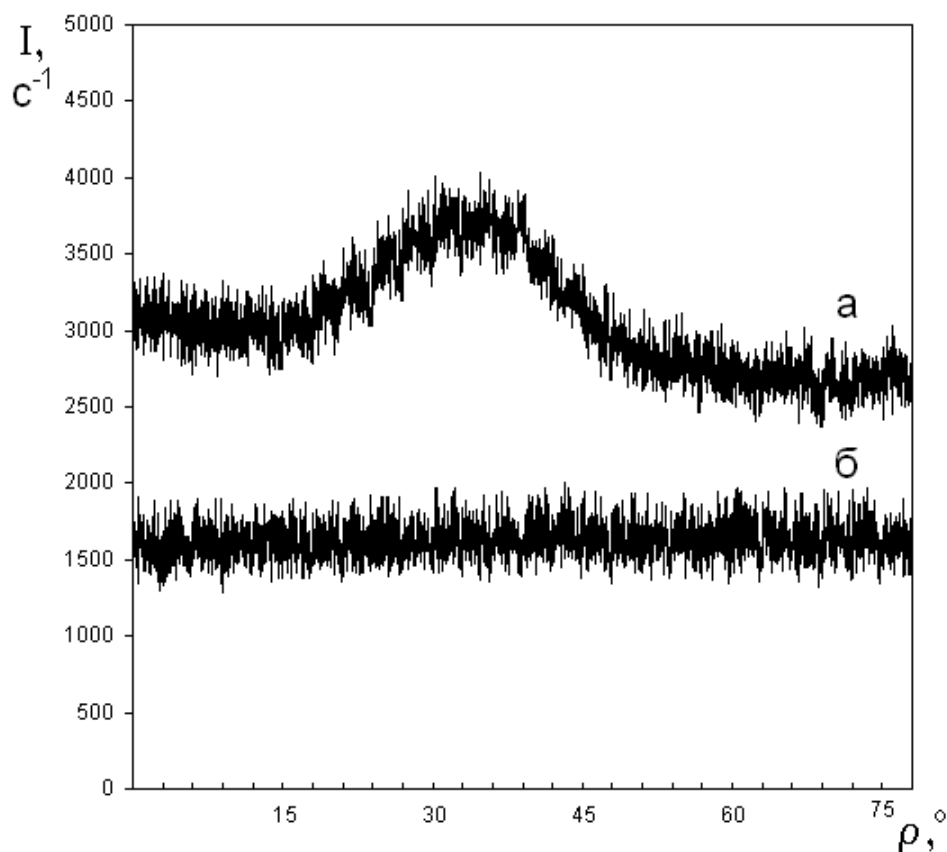


Рис. 3.73 Текстурна крива (110) (а) і відповідна лінія фону (б) ( $\text{Cr-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л

Так, на рис. 3.72 можна бачити текстурний максимум переважного орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , положення якого добре відповідає довідковим даним ( $30^\circ 1'$ ) [202]. На рис. 3.73 спостерігається текстурний максимум переважного орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$ , положення якого також добре збігається з відповідним теоретичним значенням кута ( $35^\circ 16'$ ) згідно з даними [193].

Дуже близькі значення кутів для двох зазначених орієнтувань  $\langle 211 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$  дещо негативно впливають на наочність порівняння двох відповідних текстурних кривих на рис. 3.72 та 3.73, проте як за центрами тяжіння текстурних максимумів, так і навіть за кутовими значеннями початку підйому на текстурних кривих для кожного з текстурних максимумів можна чітко бачити розбіжність у кутах близько  $5^\circ$ .



Для оцінки ефекту дефокусування, зумовленого геометрією зйомки і пов'язаного зі збільшенням кута нахилу зразків див. рис. 3.74, де наведена відповідна крива безтекстурного еталону (відпаленого порошку заліза), переважні орієнтування кристалів в якому можна умовно вважати відсутніми, тобто нахил кривої в цьому випадку зумовлений лише геометрією зйомки.

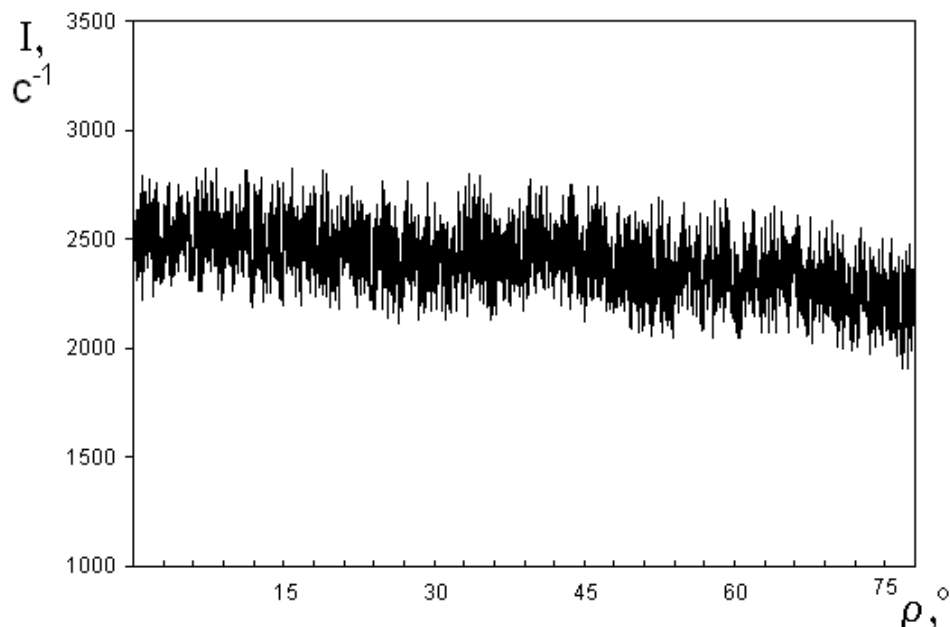


Рис. 3.74 Текстурна крива (110) ( $\text{Cr-K}\alpha$ ) порошкового еталону заліза

Таким чином, одержані результати показали, що нелінійні зміни макронапружень і відповідні зміни періоду кристалічної решітки досліджених електрокристалізованих сплавів на основі заліза, тісно пов'язані з особливостями формування морфології та кристалографічної текстури покриттів сплавами Fe-Cr та Fe-Ni, одержаних з електролітів з різною концентрацією легуючих елементів.

### 3.5. Висновки з розділу

У 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.

1. Морфологія електрокристалізованого заліза 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, а рельєф поверхні з ростом товщини помітно згладжується. Залізні покриття, електроосажені з сульфатного електроліту, мають достатню зрівнюючу здатність.

2. Кристалографічна текстура електрокристалізованих залізних покриттів завтовшки 15-150 мкм, електроосаджених з сульфатного електроліту, характеризується яскраво вираженим аксіальним компонентом  $\langle 211 \rangle$ . Зі збільшенням товщини покриттів в дослідженому діапазоні ступінь досконалості текстури зростає. Наявність аксіального компонента  $\langle 211 \rangle$  в текстурі електрокристалізованого заліза зумовлює зменшення його мікротвердості у порівнянні з нетекстурованими покриттями.

3. Показано вплив концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті на фазовий та елементний склад, морфологію, кристалографічну текстуру і мікротвердість покриттів сплавами Fe-Cr та Fe-Ni. Характерними особливостями процесів структуроутворення електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni є формування аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$  відповідно.

4. Встановлено, що залежності показників механічних (мікротвердість) та магнітних (магнітний опір) властивостей покриттів із електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації відповідних легуючих елементів в сульфатному електроліті та загального вмісту кожного з них у сплаві мають суттєво нелінійний характер (з максимумом при концентрації в електроліті близько 20 г/л), який практично аналогічний із характером залежності періоду кристалічної решітки цих сплавів від концентрації легуючих елементів в електроліті. Залежність мікротвердості від періоду кристалічної решітки близька до лінійної, що дозволяє зробити

висновок про переважний вплив зміни кристалічної решітки електрокристалізованих сплавів на їх механічні та магнітні властивості.

5. На основі одержаних результатів визначено оптимальну концентрацію легуючих елементів в сульфатних електролітах для одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, що складає близько 20 г/л як для хрому, так і для нікелю, яка забезпечує підвищення мікротвердості покриттів на 22-25%.

## РОЗДІЛ 4

### АНАЛІЗ ВПЛИВУ СПІЛЬНОГО ЛЕГУВАННЯ ХРОМОМ ТА НІКЕЛЕМ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

#### 4.1. Особливості спільного легування хромом та нікелем на структуроутворення і властивості електрокристалізованих сплавів на основі заліза

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

Структурні дослідження на цьому етапі виконувались [5] на зразках з покриттям з товщиною 15 мкм. Для достовірного виявлення спільного впливу легуючих елементів спочатку одержували зразки покриттів з електролітів, що містять кожен з легуючих елементів окремо, а вже потім осаджували покриття з електроліту з обраною сумарною концентрацією двох легуючих елементів.

Для одержаних покриттів цієї серії перш за все був визначений елементний склад електрокристалізованих покриттів [5] (табл. 4.1) методом енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу.

Виходячи з одержаних результатів, 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 сплавами Fe-Cr-Ni, одержаних з електролітів з рівними концентраціями цих легуючих елементів (табл. 4.1).

Середній вміст легуючих елементів в електрокристалізованих покриттях  
в залежності від їх концентрації в електроліті

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

Фазовий склад всіх досліджених сплавів товщиною 15 мкм [5] представлений виключно твердими розчинами на основі заліза з об'ємноцентрованою кубічною решіткою  $\alpha$ -Fe (рис. 4.1-4.4).

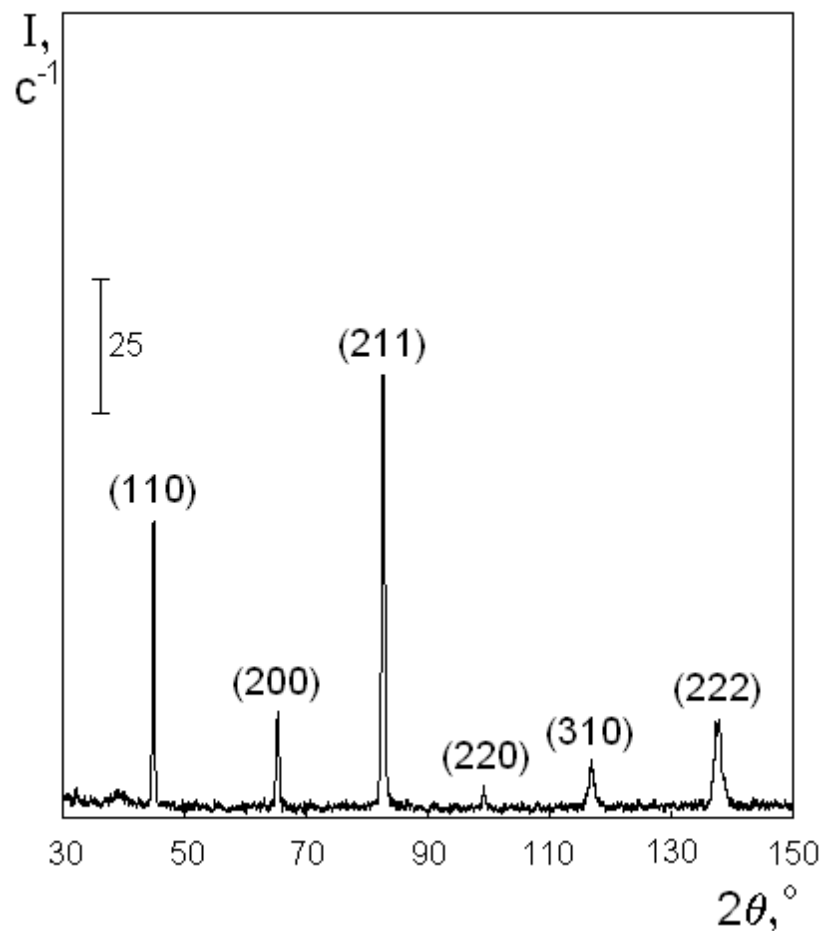


Рис. 4.1 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л

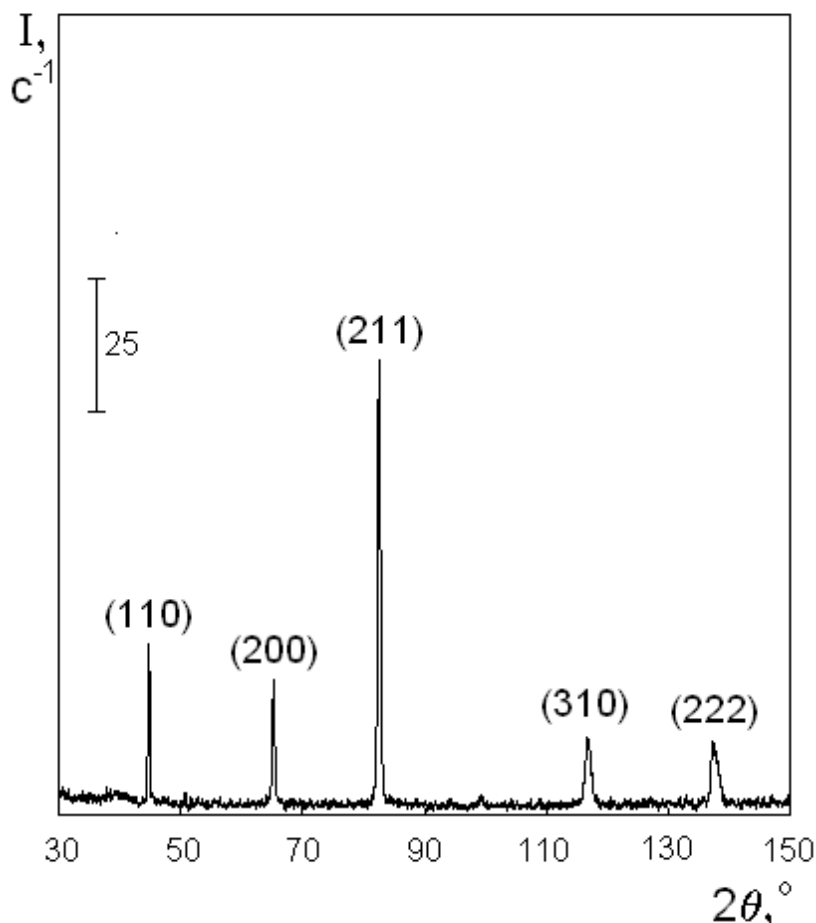


Рис. 4.2 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) сплаву Fe-Cr (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л

Для покриттів подвійними сплавами Fe-Cr та Fe-Ni завтовшки 15 мкм, як і для досліджених в попередньому розділі аналогічних сплавів завтовшки 50 мкм, результати рентгенівського аналізу показали наявність сильних переважних орієнтувань:  $\langle 211 \rangle$  у сплавах Fe-Cr (рис. 4.1-4.2) і  $\langle 111 \rangle$  у сплавах Fe-Ni (рис. 4.3-4.4), які добре помітні навіть без використання спеціальних методів текстурного аналізу – за відносною інтенсивністю дифракційних максимумів.

Таким чином, введення хрому в електроліт мало впливає на текстуру електрокристалізованого заліза, для якого також характерне яскраво виражене орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , а введення нікелю приводить до різкої зміни переважного орієнтування.

Проте слід відзначити, що покриття подвійними сплавами Fe-Cr та Fe-Ni завтовшки 15 мкм є менш текстурованими та характеризуються більшою часткою неупорядкованого компоненту у порівнянні з більш товстими покриттями (50 мкм), розглянутими вище (див. Розділ 3). Такі дані підтверджують факт розвитку текстури покриття з ростом їх товщини.

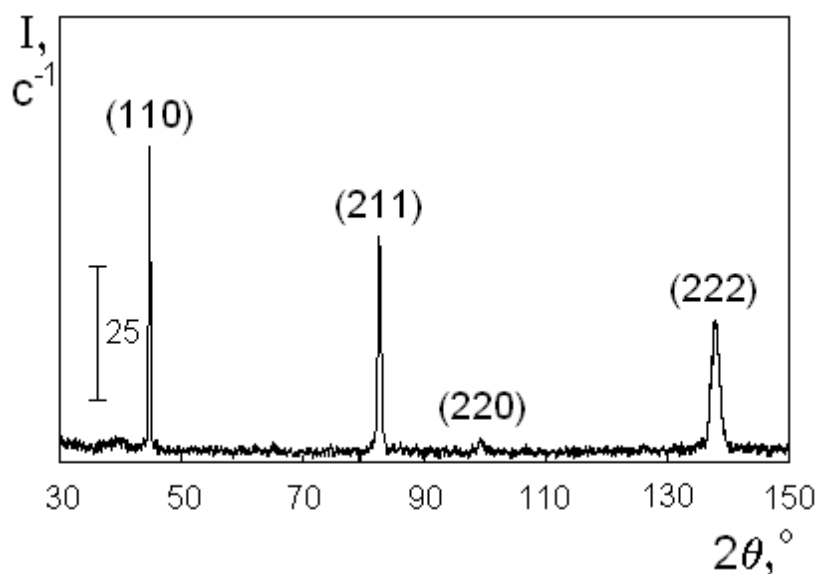


Рис. 4.3 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 10 г/л

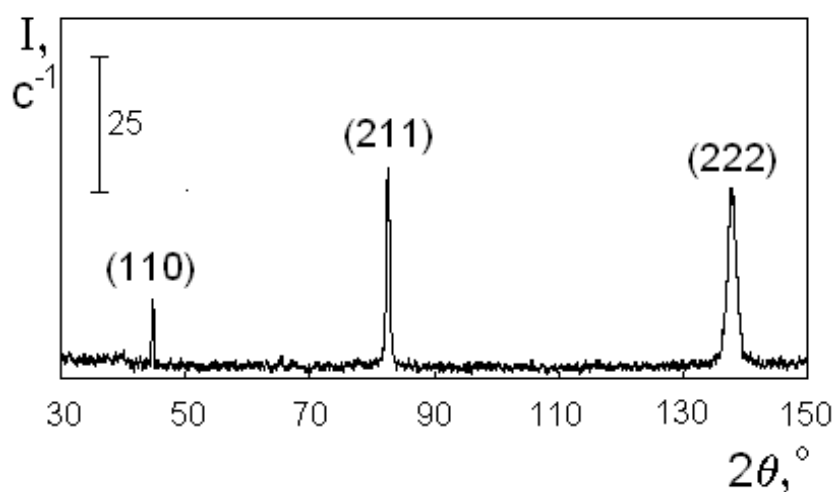


Рис. 4.4 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л

Крім того, у сплавах Fe-Cr такої товщини є вищою інтенсивність дифракційного максимуму (222), вказуючи на дещо більшу частку кристалів з відповідним орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$  у складі покриттів.

Одержані дифрактограми покриттів показують [5], що підвищення концентрації хрому в електроліті від 10 до 20 г/л (рис. 4.1 та 4.2 відповідно) не приводить до суттєвих змін в орієнтуваннях кристалів, хіба що дещо зменшується частка неупорядкованого компоненту кристалографічної текстури електрокристалізованих покриттів Fe-Cr.

Відповідне підвищення концентрації нікелю від 10 до 20 г/л (рис. 4.3 та 4.4 відповідно) приводить до більш помітних змін переважних орієнтувань кристалів у бік збільшення аксіального компоненту текстури  $\langle 111 \rangle$ . Так, співвідношення полюсних щільностей з кристалографічними індексами (222) та (211) для зразків сплавів Fe-Ni, одержаних з цих двох електролітів, склали 5,45 та 8,57 відповідно, що підтверджує перевагу орієнтування кристалів  $\langle 111 \rangle$  у текстурі покриттів і збільшення його частки з ростом концентрації електроліту.

Як і в подвійних сплавах Fe-Cr та Fe-Ni, в електрокристалізованих сплавах Fe-Cr-Ni інтерметалідні сполуки не виявлені, а їх фазовий склад також представлений твердими розчинами на основі заліза (рис. 4.5-4.8).

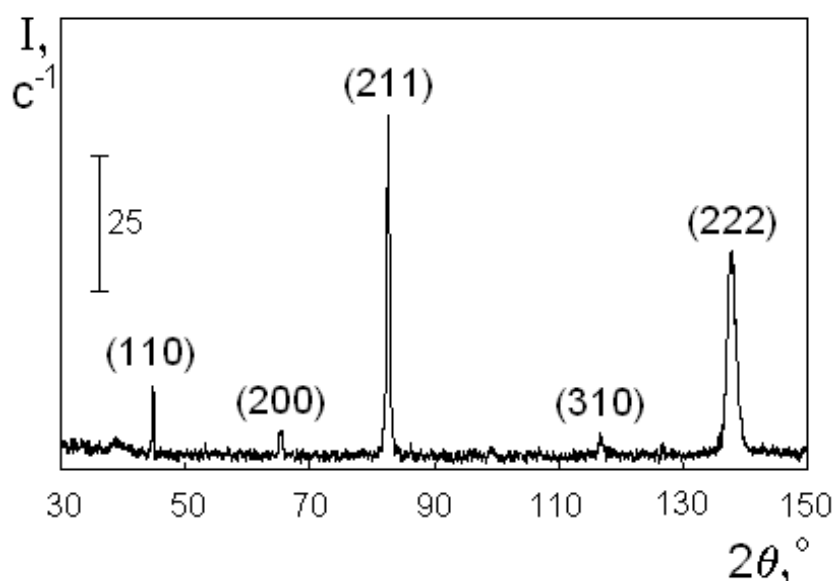


Рис. 4.5 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л та нікелю 10 г/л



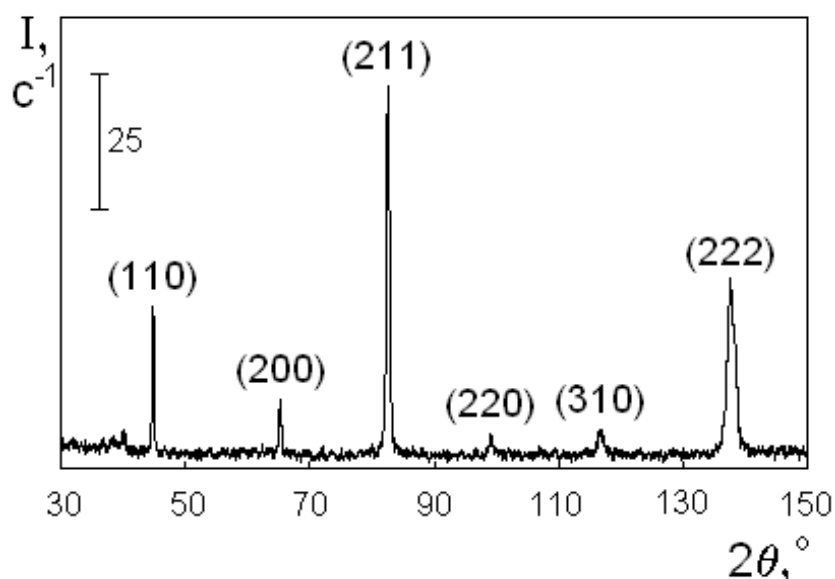


Рис. 4.6 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л та нікелю 10 г/л

При цьому, спільний вплив хрому та нікелю на процеси електроосадження приводить до 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, включаючи ті, де концентрація хрому в електроліті вдвічі перевищує концентрацію нікелю, що добре видно з порівняльного аналізу співвідношень інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів (222) та (211) на одержаних рентгенівських дифрактограмах (рис. 4.5-4.8). Так, співвідношення полюсних щільностей з кристалографічними індексами (222) та (211) для зразків сплавів Fe-Cr-Ni, осаджених з електролітів з рівною концентрацією обох легуючих склали 5,45 (рис. 4.5) та 5,38 (рис. 4.8) для 10 г/л та 20 г/л (кожного легуючого) відповідно.

Зміна співвідношення концентрацій хрому та нікелю в сульфатних електролітах, що застосовуються для електроосадження сплавів Fe-Cr-Ni, приводить до певної зміни об'ємної частки кристалів з домінуючим аксіальним орієнтуванням  $\langle 111 \rangle$ . Звісно, в електрокристалізованих сплавах з більш високим вмістом нікелю частка цього компонента текстури також є більшою.

Так, зазначене вище співвідношення полюсних щільностей для покриттів, електроосаджених з електроліту із більшою концентрацією хрому, ніж нікелю (20 г/л та 10 г/л відповідно) (рис. 4.6) склало 3,46, в той час як для зразків, одержаних з сульфатного електроліту з протилежним співвідношенням легуючих елементів (10 г/л хрому та 20 г/л нікелю) (рис. 4.7) його значення сягає 5,08.

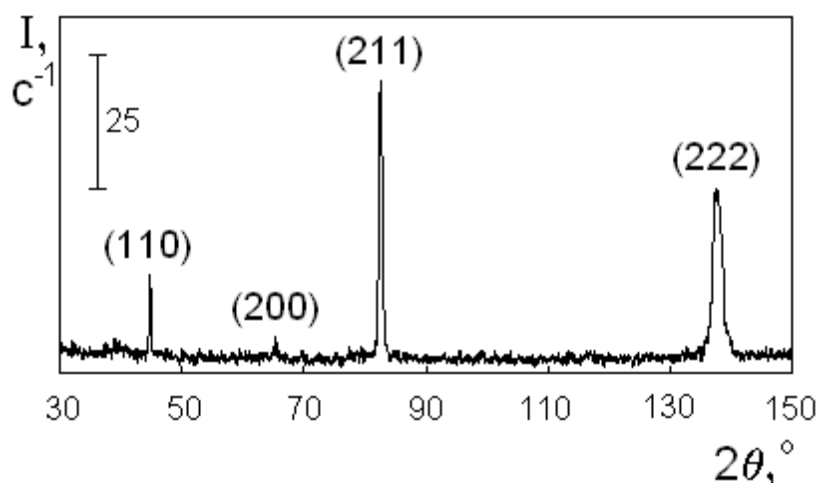


Рис. 4.7 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 10 г/л та нікелю 20 г/л

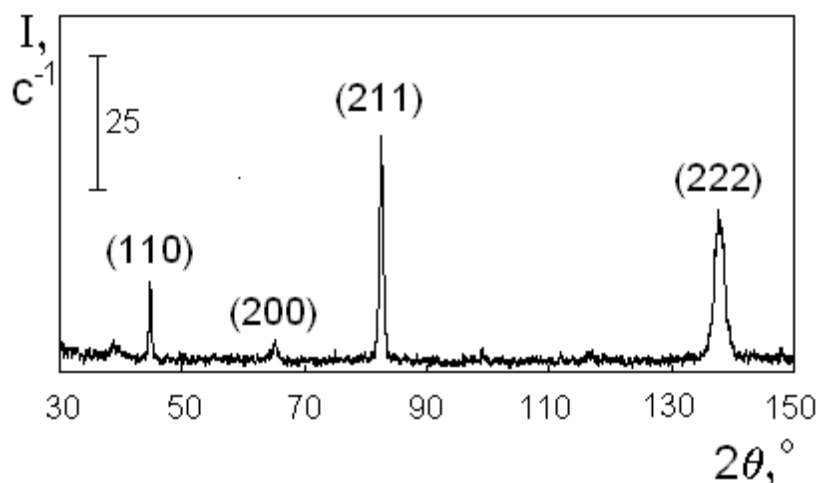


Рис. 4.8 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л та нікелю 20 г/л

Таким чином, одержані результати [5] вказують на те, що саме присутність нікелю в покриттях Fe-Cr-Ni є причиною зміни переважного орієнтування кристалів – з  $\langle 211 \rangle$ , характерного для залізних покриттів, на  $\langle 111 \rangle$ .

Легуючі елементи також зумовлюють помітні зміни в морфології електрокристалізованих сплавів, впливаючи на форму та розмір кристалів, а також на рельєф поверхні досліджених покриттів як у випадку досліджених подвійних (рис. 4.9-4.10), так і потрійних (рис. 4.11-4.12) сплавів.

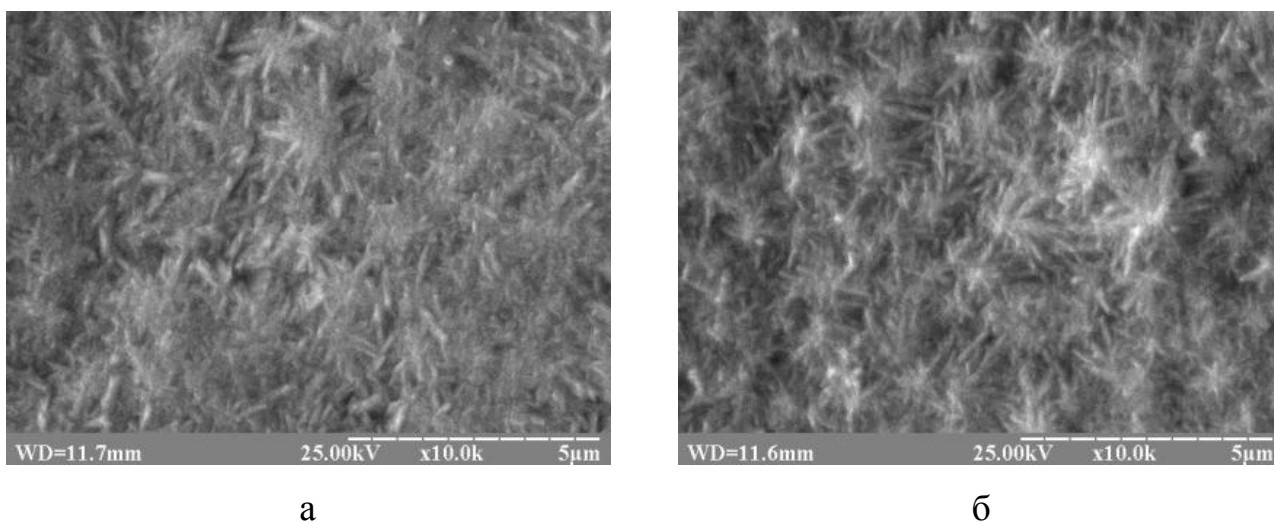


Рис. 4.9 Морфологія (x10000) сплавів Fe-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л

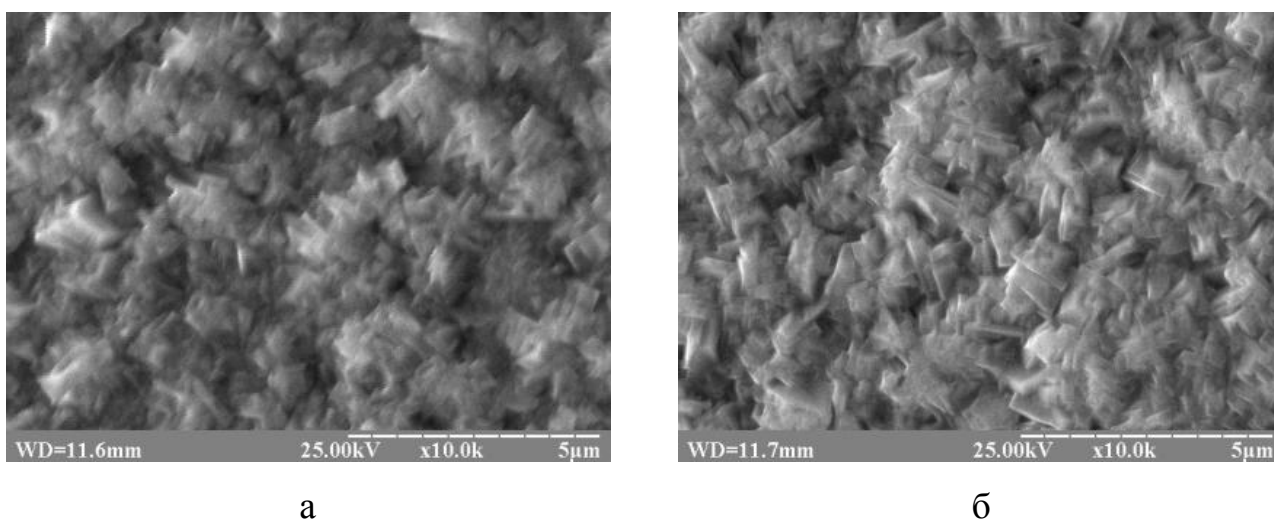
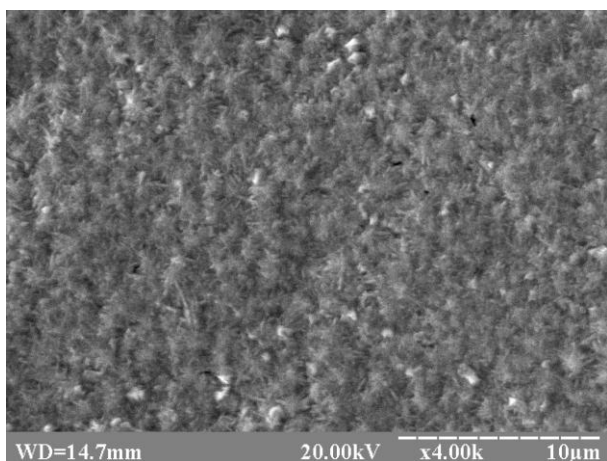
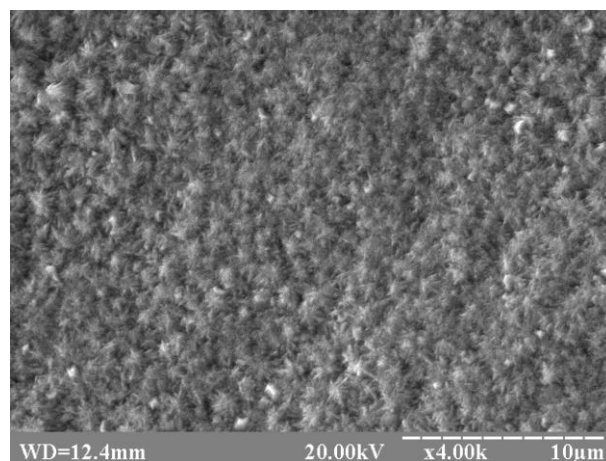


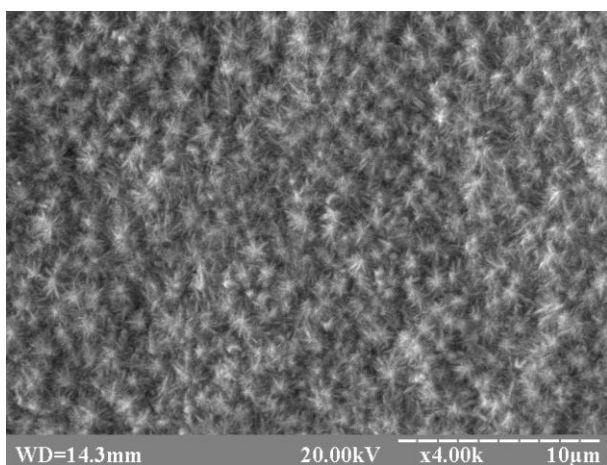
Рис. 4.10 Морфологія (x10000) сплавів Fe-Cr (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією хрому: а – 10 г/л; б – 20 г/л



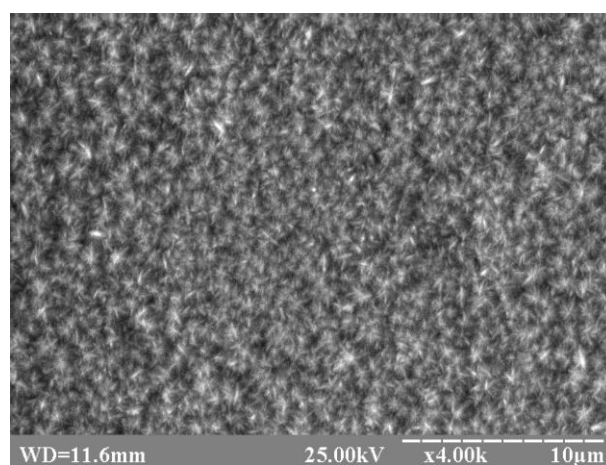
10 г/л Cr; 10 г/л Ni



20 г/л Cr; 10 г/л Ni



10 г/л Cr; 20 г/л Ni



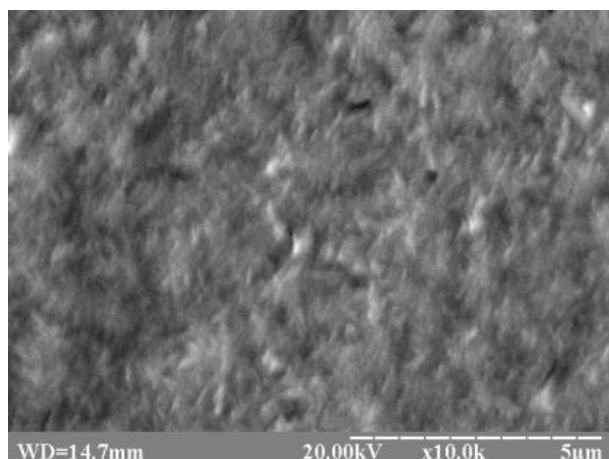
20 г/л Cr; 20 г/л Ni

Рис. 4.11 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому та нікелю

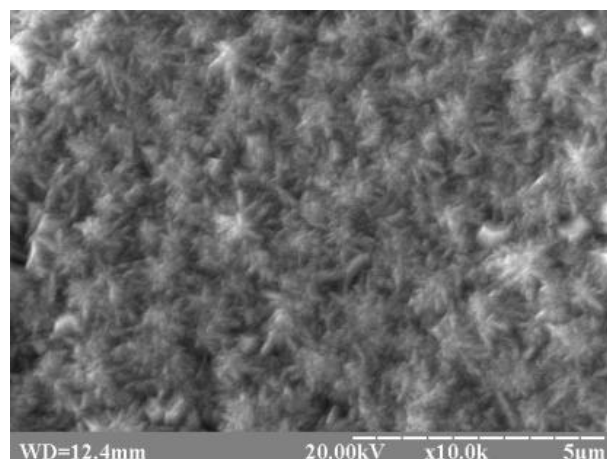
Проте, якщо введення нікелю в електроліт різко змінює тип структури покриттів з дрібнокристалічної на сферолітну структуру (рис. 4.9), то введення хрому не ініціює таких фундаментальних змін, але супроводжується утворенням більш однорідної за розмірами кристалів структури у порівнянні з електрокристалізованим залізом, а огранювання кристалів в цьому випадку стає більш чітким (рис. 4.10).

Враховуючи одержані вище дані [5] щодо спільного впливу хрому та нікелю, цілком очікуваним є той факт, що структура поверхні досліджених потрійних сплавів Fe-Cr-Ni (рис. 4.11-4.12), також як і сплавів Fe-Ni (рис. 4.9), представлена сферолітами. Але в присутності хрому сферолітна структура

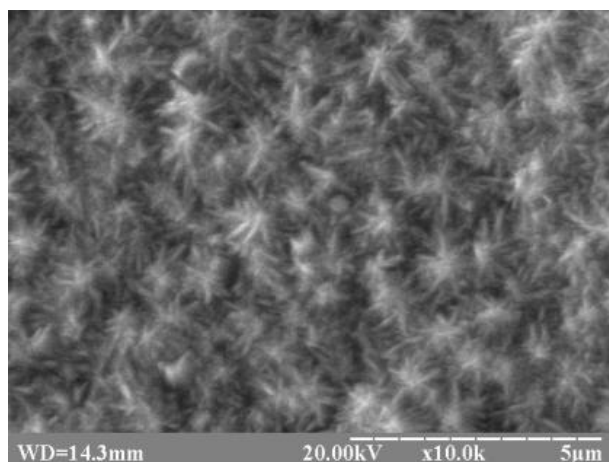
сплавів, формування якої, безперечно, зумовлене саме наявністю нікелю, зазнає деяких незначних змін. Сфероліти стають більш виразними, їх периферійна частина – менш розвиненою, а поверхня покриттів – менш рельєфною (рис. 4.12). Такі особливості структуроутворення вказують на те, що наявність хрому певною мірою стримує процеси росту сферолітів і заважає їх зрощуванню.



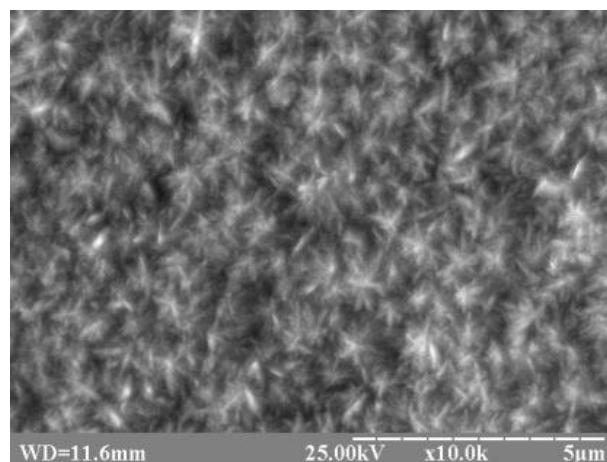
10 г/л Cr; 10 г/л Ni



20 г/л Cr; 10 г/л Ni



10 г/л Cr; 20 г/л Ni



20 г/л Cr; 20 г/л Ni

Рис. 4.12 Морфологія (x10000) сплавів Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією хрому та нікелю

Оскільки при дослідженні сплавів Fe-Cr, що осаджувались за аналогічних умов електролізу з сульфатних електролітів близького складу, сфероліти виявлені не були, то саме наявність нікелю можна вважати причиною

формування сферолітів у розглянутих електрокристалізованих сплавах Fe-Cr-Ni.

Однією з можливих причин такого впливу нікелю на зміну типу структури електрокристалізованого заліза на сферолітну (і відсутності аналогічного впливу хрому) є наступні факти. Відомо, що на початковій стадії росту сфероліту відбувається його розщеплення на окремі дрібні кристали, що розростаються у радіальних напрямках [93, 98]. Причиною цього розщеплення може бути гетерогенність будь-якої природи та походження, наприклад – домішки, розділення фаз та інші [93].

Атоми нікелю приводять до більшого спотворення кристалічної решітки заліза, ніж атоми хрому, через більшу різницю атомних радіусів, отже створюють більш сприятливі умови для розщеплення зародку. Так, вплив атомів нікелю та хрому на кристалічну решітку заліза можна порівняти, зокрема, за даними зміни її періоду в залежності від концентрації легуючого елементу (див. табл. 3.2-3.3). Така зміна періоду решітки, зумовлена атомами нікелю, у 3,5-4 рази перевищує відповідну зміну періоду від наявності аналогічної концентрації атомів хрому. Напрямок впливу є протилежним, через той факт, що атоми нікелю, на відміну від хрому, є меншими за атоми заліза.

Аналіз даних щодо статичного зсуву атомів в кристалічній решітці досліджених сплавів показав, що при спільному легуванні хромом та нікелем спостерігається значно менший рівень спотворень кристалічної будови, ніж при окремому легуванні заліза хромом або нікелем (табл. 4.2). Цей факт досить добре узгоджується із зазначеними вище фактами формування менш рельєфної структури сплавів Fe-Cr-Ni та гальмуванням росту сферолітів в периферійному напрямку через наявність хрому у покриттях.

Виходячи з одержаних даних щодо морфології, фазового складу та кристалографічної текстури, 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.

Таблиця 4.2

Середньоквадратичний статичний зсув атомів

відносно рівноважних положень в кристалічній решітці сплавів  $\sqrt{U_{cm}^2}$   
в залежності від концентрації легуючих елементів в електроліті, Å

Концентрація Ni в електроліті, г/л	Концентрація Cr в електроліті, г/л		
	0	10	20
0	0,12	0,23	0,33
10	0,32	0,12	0,08
20	0,28	0,20	0,18

Подальші вимірювання мікротвердості досліджених зразків показали, що в подвійних сплавах як хром, так і нікель приводять до зміцнення твердих розчинів на основі заліза (табл. 4.3), як це відомо і для сплавів, одержуваних металургійним способом.

Таблиця 4.3

Мікротвердість електрокристалізованих покриттів HV 0,05

в залежності від концентрації легуючих елементів в електроліті, ГПа

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

Вплив нікелю на мікротвердість HV 0,05 є менш вираженим у порівнянні із хромом. Так, введення в електроліт 20 г/л нікелю приводить до збільшення цього показника механічних властивостей від 2,73 ГПа (для заліза без легування) до 3,75 ГПа, в той час як з електроліту з такою самою концентрацією хрому осаджуються покриття з мікротвердістю 4,32 ГПа. Спільний вплив нікелю та хрому при концентрації легуючих елементів в електролітів 10+10 г/л на мікротвердість електрокристалізованих покриттів, яка склала 4,01 ГПа, переважає вплив рівноцінної сумарної концентрації нікелю (20 г/л), але поступається впливу хрому. Дещо несподівано збільшення концентрації обох легуючих в електроліті 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 (див. рис. 4.12), яка чинить менший опір проникненню індентора у порівнянні з суцільним гладким шаром сферолітів, що осаджується при концентраціях легуючих елементів в електроліті 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. Структура поверхні такого сплаву також як і попередніх електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni представлена сферолітами (рис. 4.13), морфологія яких є більш розвиненою, ніж сплаву, одержаного з близького за складом електроліту, що містить 10 г/л хрому і 10 г/л нікелю (див. рис. 4.12) і за рельєфністю більш схожа на зразки, осаджені з електроліту, в якому концентрації хрому та нікелю складають 10 г/л та 20 г/л відповідно (див. рис. 4.12).



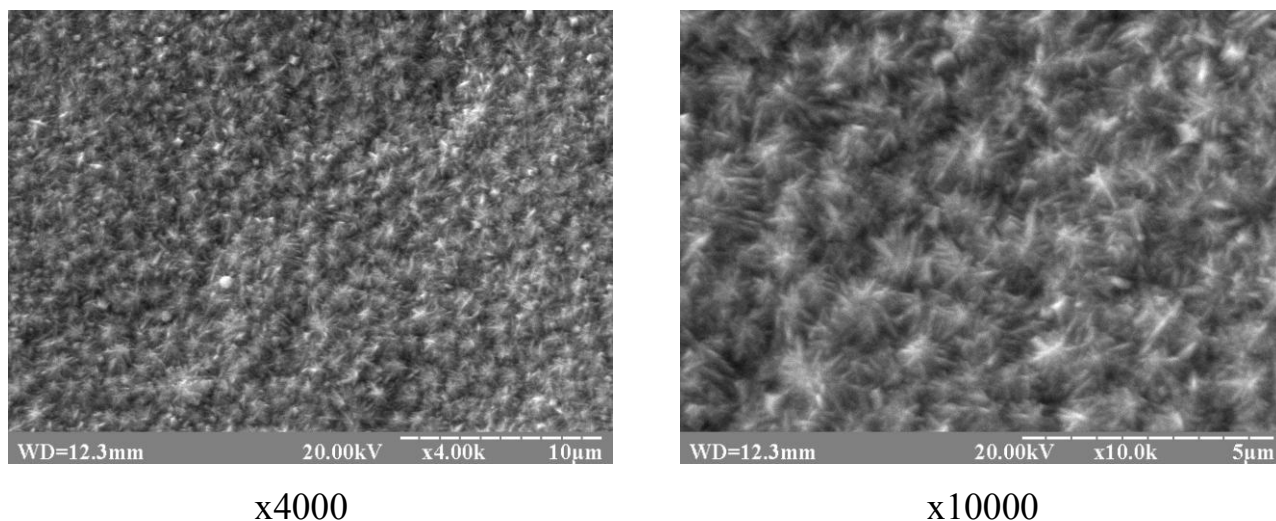


Рис. 4.13 Морфологія сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю

Для покриттів завтовшки 50 мкм мікротвердість сплаву, одержаного з цього електроліту (12,5 г/л хрому і 12,5 г/л нікелю), склала 6,73 ГПа, що також перевищує показники інших досліджених сплавів Fe-Cr-Ni на цій товщині. Порівняльна характеристика впливу легуючих елементів на мікротвердість електрокристалізованих сплавів при товщині покриттів 15 та 50 мкм [20] наведена на рис. 4.14.

Певний інтерес становив також контроль рівномірності товщини покриття по поверхні зразків. З цією метою електронно-мікроскопічному дослідженню піддавались травлені поперечні шліфи покриттів. Одержані результати [3] показали цілком задовільний рівень цього параметру електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni (рис. 4.15).

Додатковим результатом даного етапу досліджень [3] стала можливість спостерігати більш дрібнокристалічну мікроструктуру сплаву у порівнянні з електрокристалізованим залізом без легування (рис. 4.16) на поперечному шліфі, який готувався традиційним способом, в той час як інші зразки (тобто, зразки поверхні покриттів) досліджувались методом растрової електронної мікроскопії без приготування шліфів через малу товщину покриттів і необхідність дослідити форми росту кристалів.

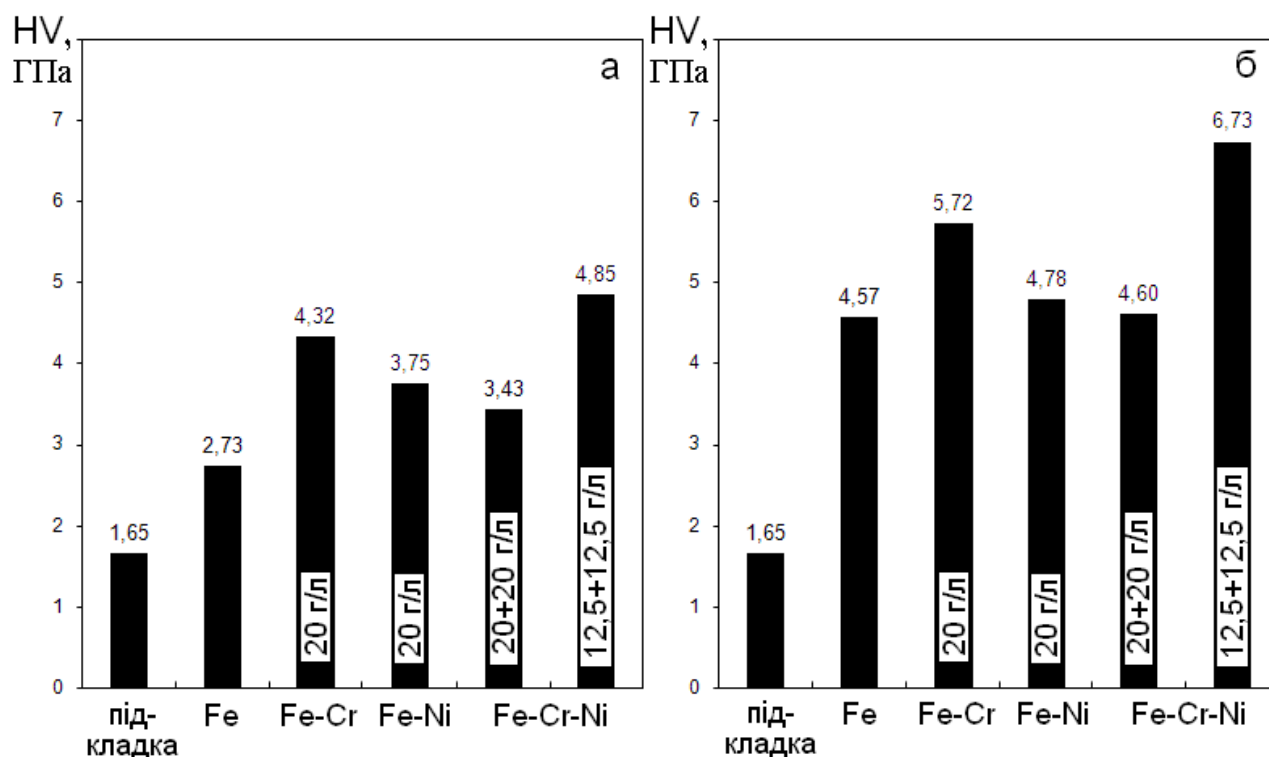


Рис. 4.14 Мікротвердість електрокристалізованих сплавів на основі заліза, одержаних з електролітів з різною концентрацією легуючих елементів, товщина покриттів: а – 15 мкм; б – 50 мкм

Незважаючи на дещо різні швидкості осадження заліза, хрому та нікелю, зумовлені різницею їх електрохімічних потенціалів, та відносно невелику концентрацію легуючих елементів в електроліті, тим не менш, розподіл елементів у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni є досить рівномірним за товщиною [3, 27] (рис. 4.17). 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.

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. 4.18, а) і

показати її суттєву відмінність від традиційної зеренної структури матеріалів, одержаних іншими способами, яку, наприклад, можна спостерігати на тих самих електронно-мікроскопічних знімках, дивлячись на структуру сталевій підкладки. Для порівняння параметрів мікроструктури також було розглянуто зразки електрокристалізованих покриттів Fe-Cr (рис. 4.18, б) та Fe-Ni (рис. 4.18, в), одержаних за аналогічних умов тривалого травлення.

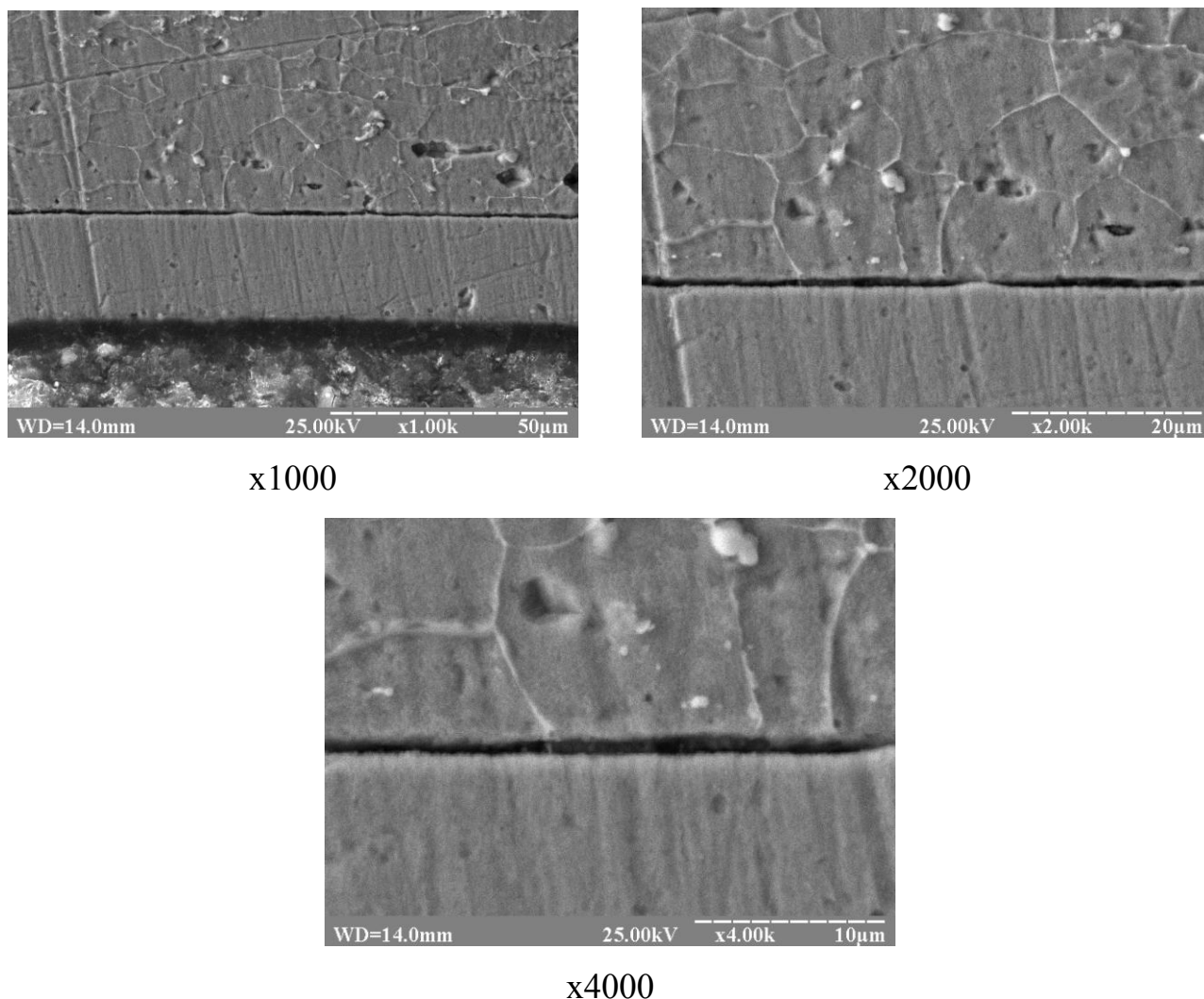


Рис. 4.15 Мікроструктура сплаву Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, поперечний шліф (зверху – сталеві підкладка, знизу – покриття)

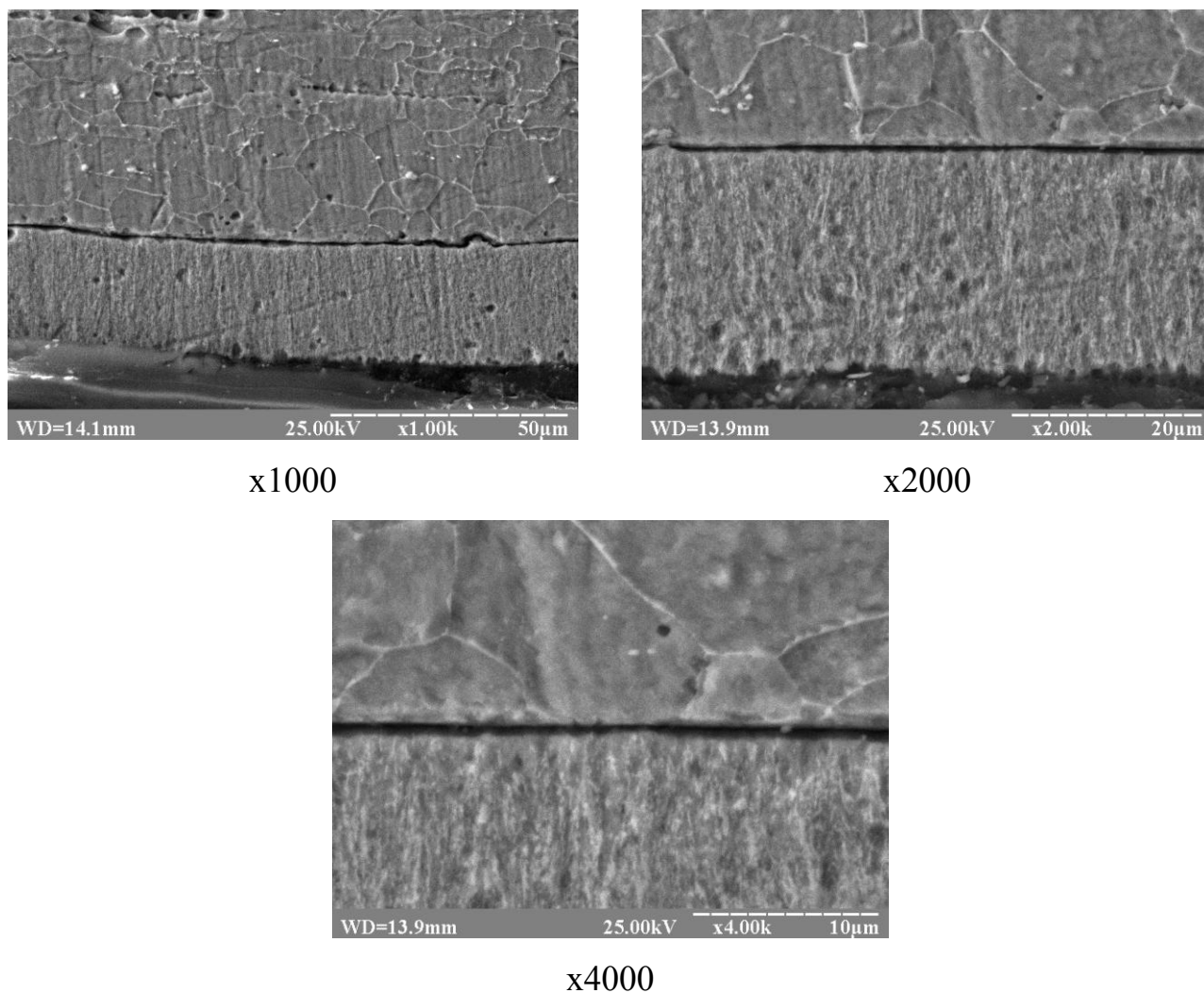


Рис. 4.16 Мікроструктура електрокристалізованого заліза (15 мкм), поперечний шліф (зверху – сталева підкладка, знизу – покриття)

Слід згадати, що мікроструктура електрокристалізованих металевих матеріалів суттєво відрізняється від аналогічних за складом матеріалів, одержаних металургійним способом. За даними попередніх дослідників [91] структура електрокристалізованих покриттів є дуже різноманітною, важко піддається класифікації та значно залежить від умов електроосадження. Традиційна для інших матеріалів зеренна структура для таких покриттів не є характерною, а розміри структурних складових часто складають менше 1 мкм. Можливим є також утворення нанокристалічної та аморфної структури (наприклад, див. рис. 1.8-1.10, 1.13). Зважаючи на малі розміри структурних складових, такі дрібнодисперсні структури, що утворюються при

електроосадженні металів та сплавів, сучасні дослідники часто класифікують як ультрадисперсні, субзеренні, крупноблочні, коміркові [91, 273]. За формою кристалів та характером формування покриттів в літературних джерелах (наприклад, [274]) структуру електроосаджених покриттів також характеризують як глобулярну, стовпчасту або багатошарову.

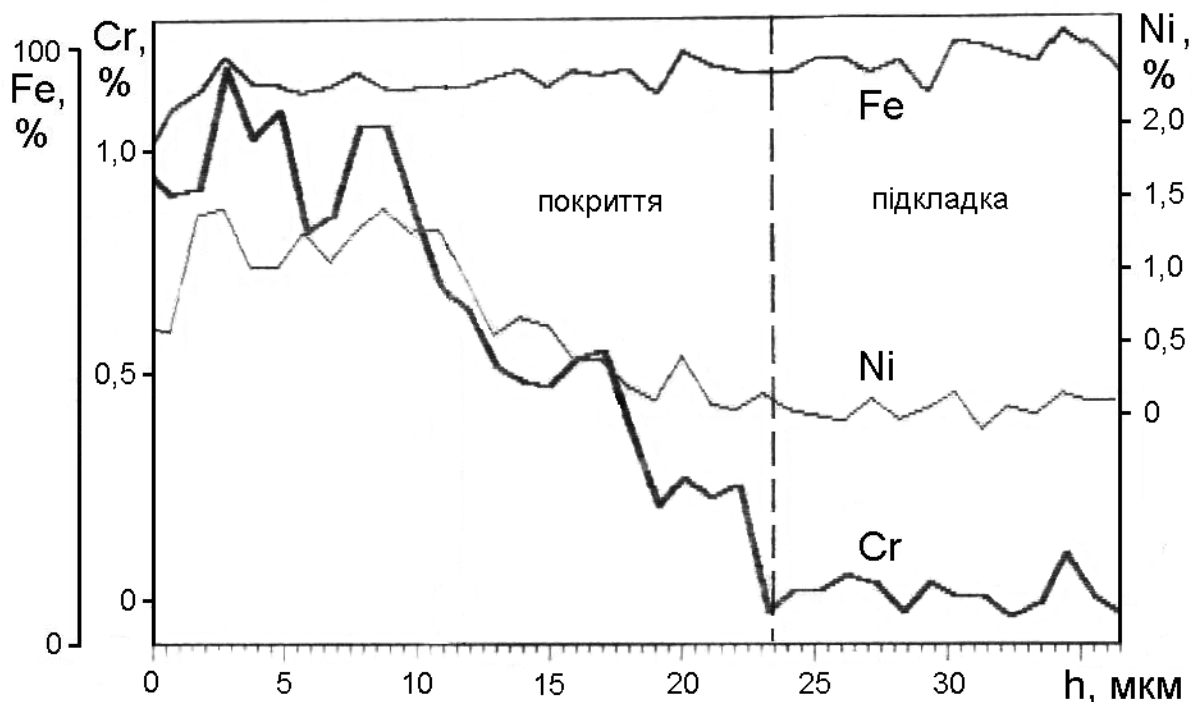


Рис. 4.17 Розподіл елементів (мас. %) у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni

Аналізуючи одержані зразки покриттів, слід відзначити, що структуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза також можна віднести до дрібнодисперсних через дуже малі розміри структурних складових (значно менші за 1 мкм) (рис. 4.18-4.19). Як і слід було очікувати, виходячи з попередніх результатів дослідження морфології поверхневого шару покриттів, структура сплавів Fe-Ni є більш дисперсною і у поперечному перетині, ніж інші досліджені сплави. Структура сплаву Fe-Cr-Ni за рівнем дисперсності займає проміжне положення, що також добре узгоджується із відповідними даними щодо морфології поверхневого шару. Деяко більші структурні складові мають сплави Fe-Cr, проте демонструють аналогічний характер мікроструктури, без

принципових розбіжностей (рис. 4.19). За формою та характером розташування кристалів одержані структури можна віднести до стовпчастих. Подібну стовпчасту структуру спостерігав також автор роботи [274] в електрокристалізованому нікелі.

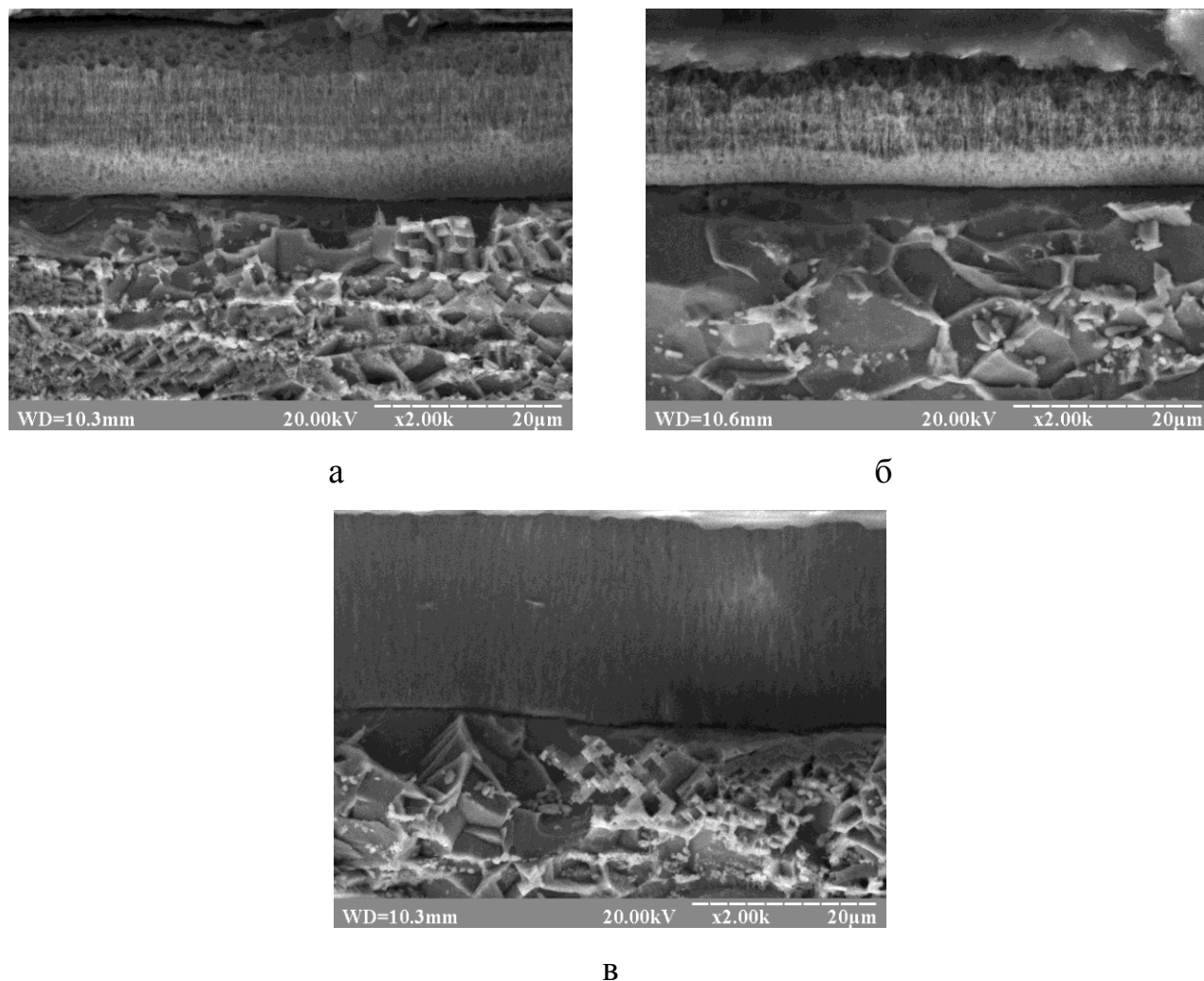


Рис. 4.18 Мікроструктура електрокристалізованих сплавів (поперечні шліфи,  $\times 2000$ , зверху – покриття, знизу – сталева підкладка): а – Fe-Cr-Ni; б – Fe-Cr; в – Fe-Ni

Проведені дослідження мікроструктури електрокристалізованих покриттів Fe-Cr-Ni методами просвічувальної електронної мікроскопії у поздовжньому перетині підтвердили висновок щодо її дрібнодисперсного типу, що можна добре спостерігати на зображеннях, одержаних у режимах світлого (рис. 4.20) та темного поля (рис. 4.21).

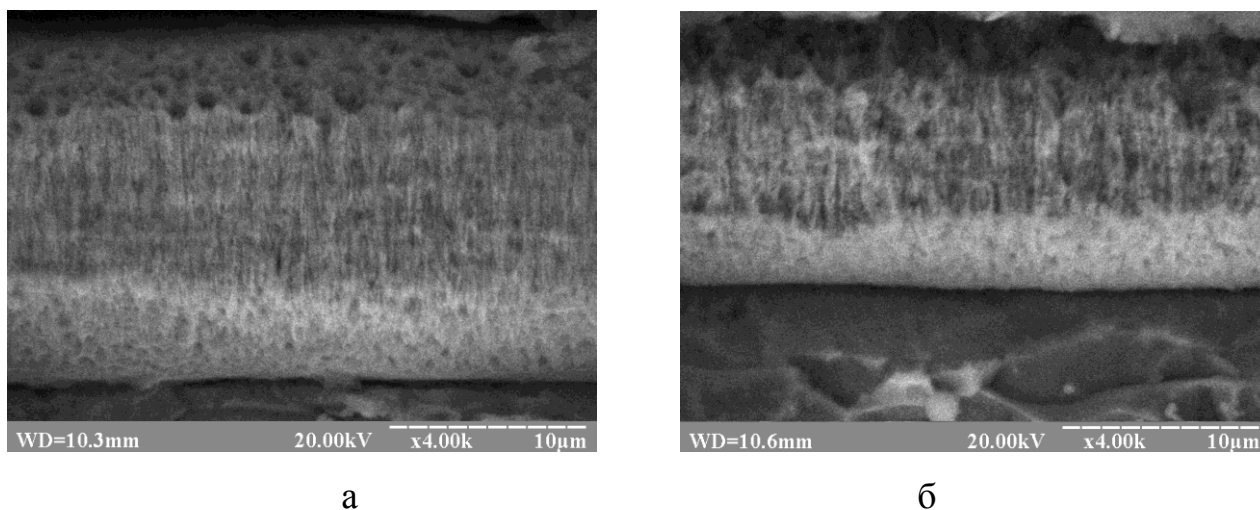


Рис. 4.19 Мікроструктура електрокристалізованих сплавів (поперечні шліфи,  $\times 4000$ ): а – Fe-Cr-Ni; б – Fe-Cr

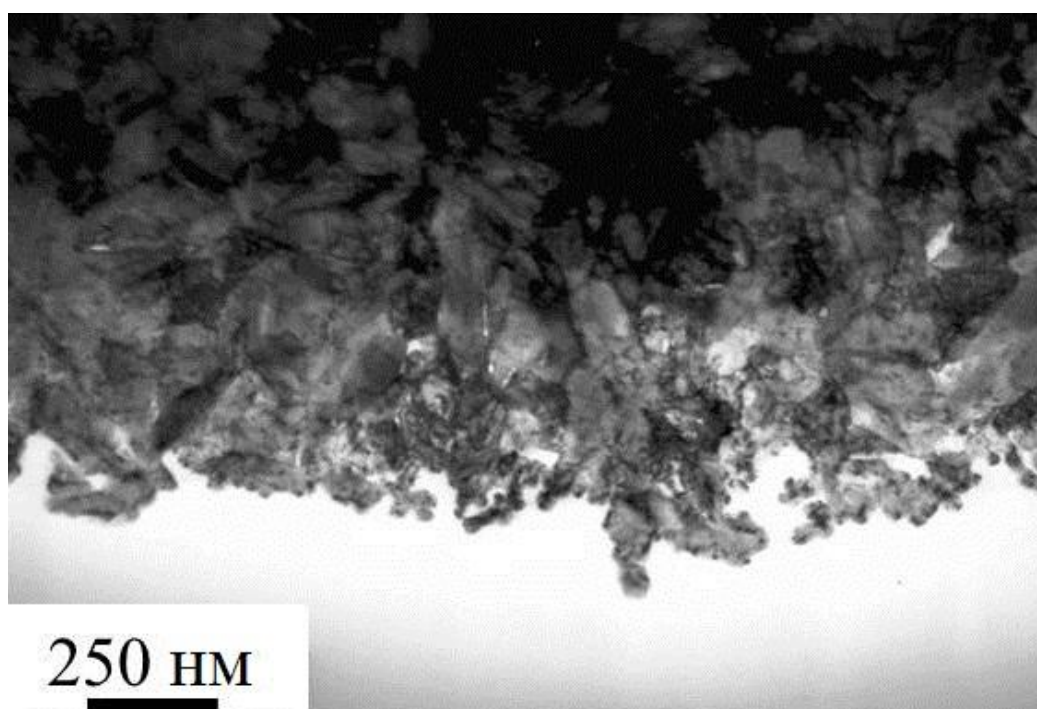
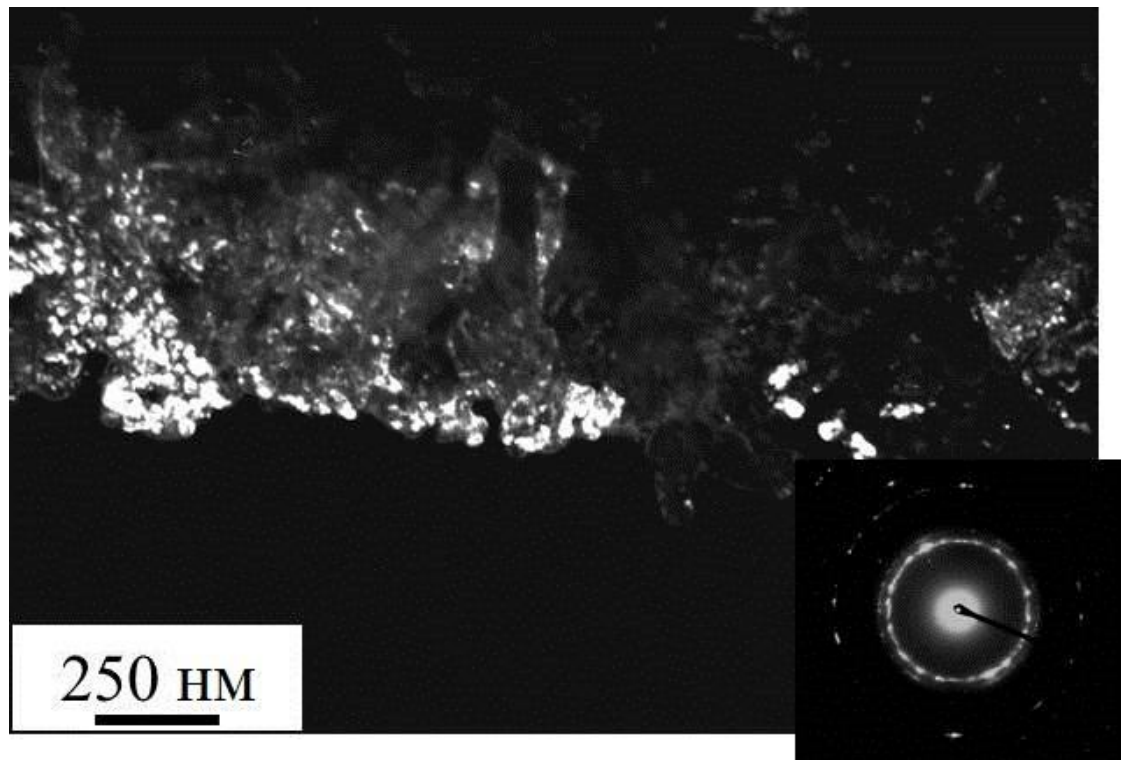


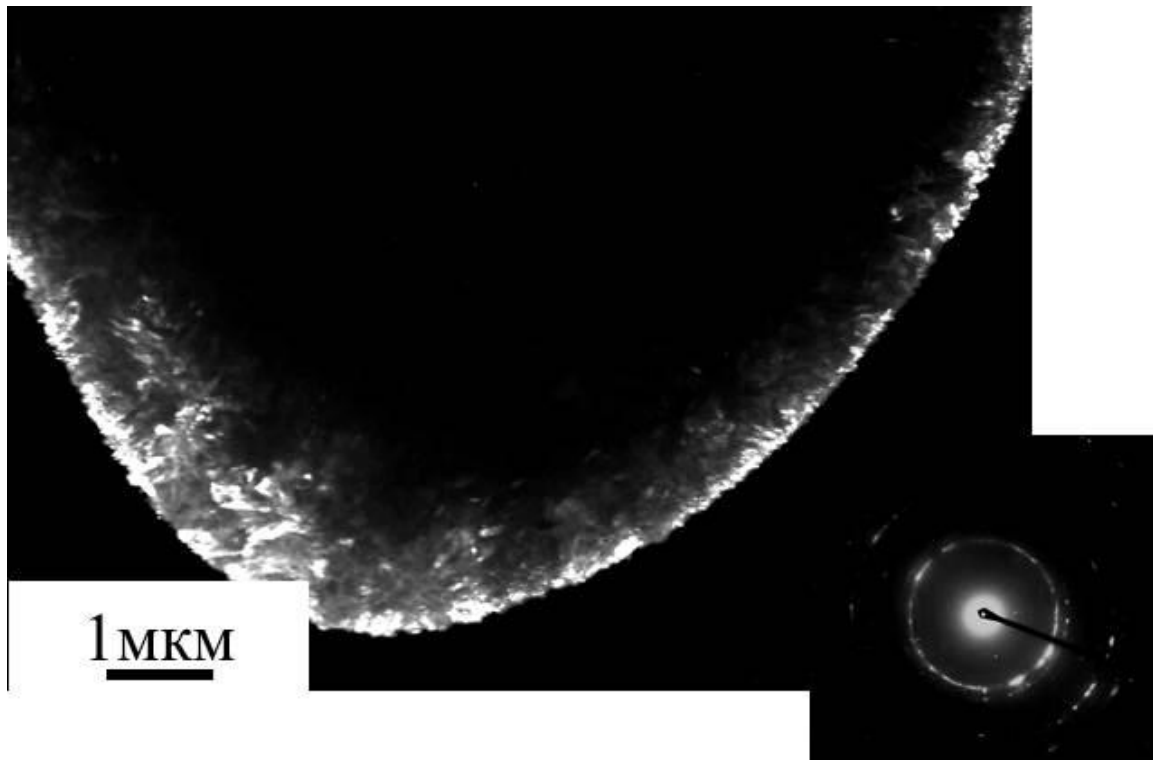
Рис. 4.20 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni (поздовжній перетин, просвічувальна електронна мікроскопія, режим світлого поля)

Такий дрібнодисперсний характер мікроструктури (рис. 4.20-4.21) добре узгоджується з результатами попередніх дослідників щодо просвічувальної електронної мікроскопії електрокристалізованих сплавів Fe-Ni, осаджених з більш складних електролітів з органічними домішками [174, 177]. Хоча в даному випадку (за відсутності поверхнево-активних речовин в електроліті) в

електрокристалізованих сплавах Fe-Cr-Ni формується структура з дещо більшими розмірами структурних складових, ніж у зазначених роботах, але тим не менш, вони не перевищують 0,2 мкм.



а



б

Рис. 4.21 Мікроструктура електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni (поздовжній перетин, просвічувальна електронна мікроскопія, режим темного поля та електронна мікродифракція): а; б – різні збільшення



Також слід відзначити добре узгодження одержаних результатів просвічувальної електронної мікроскопії з попередніми даними, одержаними методом растрової електронної мікроскопії. Так, у структурі електрокристалізованого покриття Fe-Cr-Ni відносно добре помітні агрегати кристалів з радіально-променевою будовою – сфероліти. Наприклад, на рис. 4.22 наведене збільшене зображення фрагменту мікроструктури з рис. 4.20, на якому можна бачити декілька сферолітів, периферійні частини яких стикаються в наслідок їх росту в процесі електроосадження. Звісно, спостереження сферолітів на растрових електронно-мікроскопічних зображеннях є більш наочним (див. рис. 4.13), проте, слід зазначити, що характер прояву сферолітної структури на просвічувальних електронно-мікроскопічних зображеннях добре узгоджується з результатами попередників (наприклад, [103]) щодо дослідження сферолітів в інших електрокристалізованих металевих покриттях.

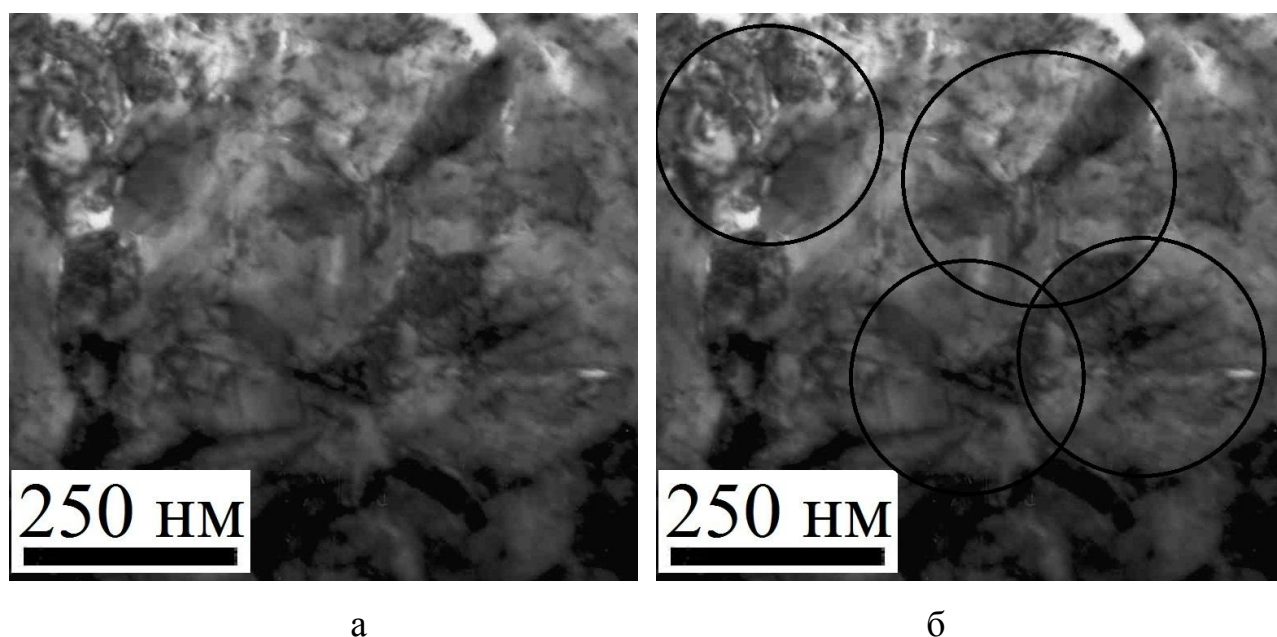


Рис. 4.22 Сфероліти у мікроструктурі електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni (поздовжній перетин, просвічувальна електронна мікроскопія, режим світлого поля): а – оригінал зображення; б – зображення з позначеними сферолітами

Таким чином, за результатами досліджень структури і властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni обрано склад електроліту, який забезпечує максимальну мікротвердість покриттів, що через досить високе значення цього параметру механічних властивостей відкрило можливість практичного застосування дослідженого сплаву Fe-Cr-Ni, зокрема для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення сталевих деталей машин.

#### **4.2. Вплив технологічних параметрів на структуроутворення електрокристалізованого покриття сплавом Fe-Cr-Ni**

На наступному етапі для запропонованого вище електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю були проведені дослідження [12] впливу основних технологічних параметрів (щільності струму і температури електроліту) на структуру осаджуваних покриттів з метою визначення оптимальних умов електролізу.

Аналіз макроструктури одержаних зразків електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni показав, що найбільш прийнятна за однорідністю і компактністю осадів поверхня покриттів формується при  $10 \text{ А/дм}^2$ , що, як показано в Розділі 3, відповідає оптимальній щільності струму для електроосадження заліза без легування з обраного сульфатного електроліту. Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків показав такий зміст легуючих елементів в покриттях, осаджених з електроліту обраного складу: 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  $\alpha\text{-Fe}$ .

Порівняльний аналіз інтенсивностей дифракційних максимумів на рентгенівських дифрактограмах досліджених зразків вказує на різку зміну переважних орієнтувань кристалів у покриттях при підвищенні щільності струму від 10 (рис. 4.23) до 20 А/дм<sup>2</sup> (рис. 4.24).

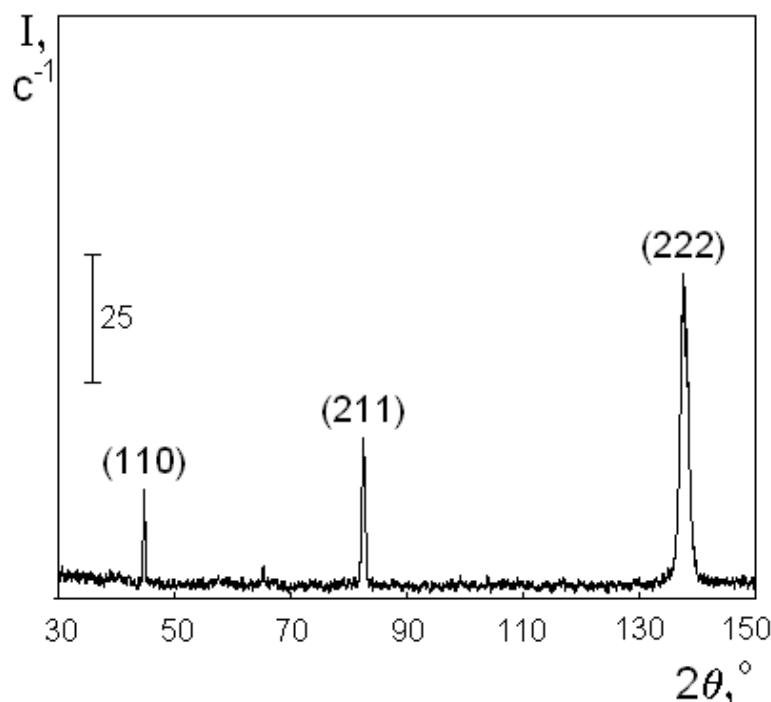


Рис. 4.23 Дифрактограма (Cu-K<sub>α</sub>) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, температура 55°C, щільність струму 10 А/дм<sup>2</sup>

Так, якщо в зразках, одержаних при щільності струму 10 А/дм<sup>2</sup>, переважає аксіальне орієнтування кристалів <111>, то при 20 А/дм<sup>2</sup> воно зникає, а на дифрактограмах зразків значно збільшується інтенсивність максимуму (110), що, виходячи з вигляду теоретичної дифрактограми заліза без переважних орієнтувань кристалів (див. рис. 2.2), свідчить про збільшення частки неупорядковано розташованих кристалів у досліджених покриттях.

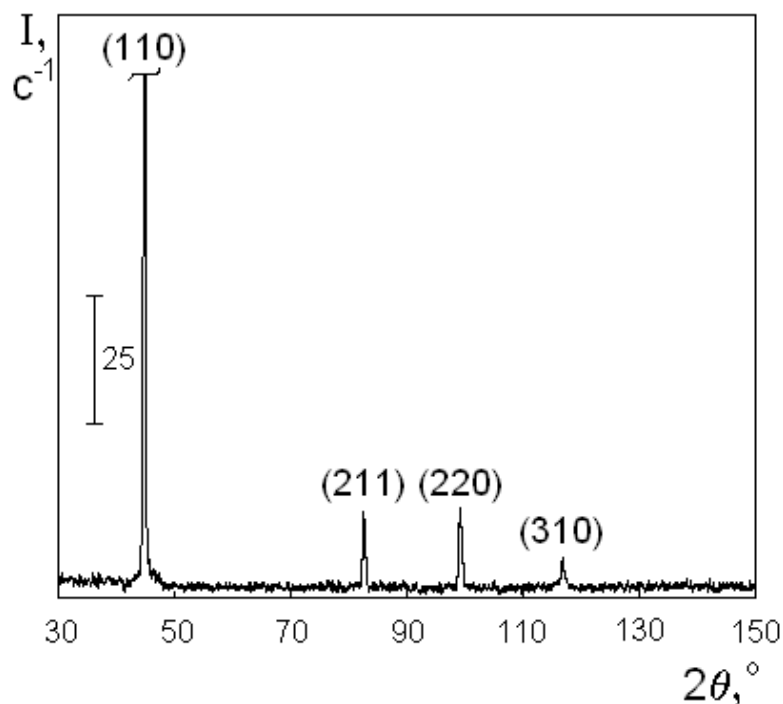


Рис. 4.24 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, температура  $55^\circ\text{C}$ , щільність струму  $20 \text{ А/дм}^2$

Цікавим є той факт, що зниження щільності струму до  $5 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4.25), а також її підвищення до  $40 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4.26) не приводить до будь-яких відчутних змін в орієнтуванні кристалів у порівнянні з  $10$  (рис. 4.23) і  $20 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4.24) відповідно, оскільки співвідношення інтенсивностей на розглянутих дифрактограмах майже не змінюється.

Виявлені особливості структуроутворення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni підтверджуються також результатами електронно-мікроскопічного дослідження морфології (рис. 4.27). Так, електрокристалізовані покриття, осаджені при щільностях струму  $20$  (рис. 4.27, в) і  $40 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4.27, г), різко відрізняються від зразків, одержаних при  $5$  (рис. 4.27, а) і  $10 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4.27, б), набагато більшими розмірами кристалів і більш грубим рельєфом поверхні.

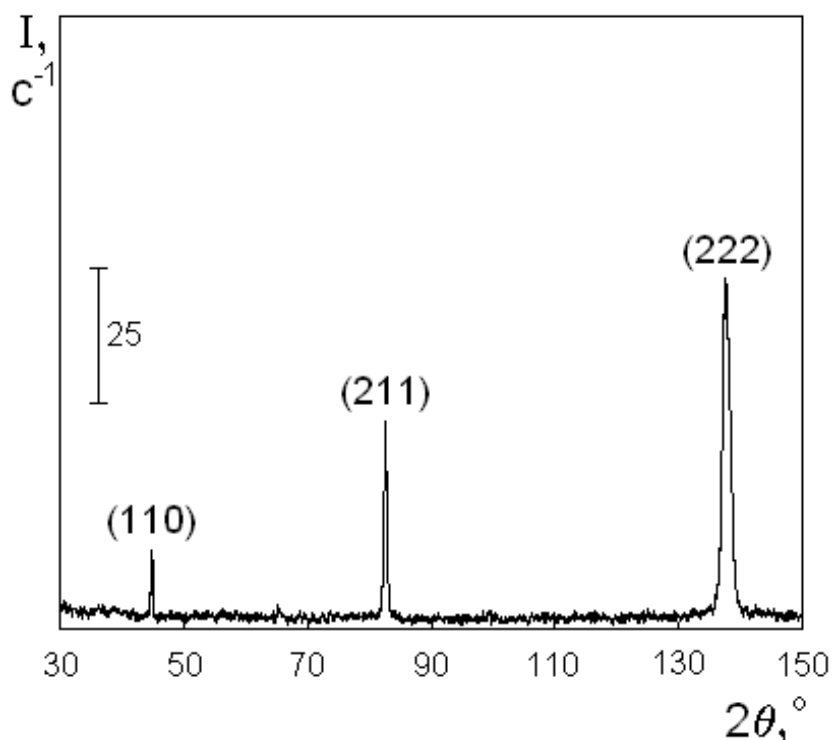


Рис. 4.25 Дифрактограма (Cu- $K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, температура 55°C, щільність струму 5 А/дм<sup>2</sup>

При щільності струму 10 А/дм<sup>2</sup> (рис. 4.27, б) в структурі покриттів наявні сфероліти, утворені дрібними кристалами. Структура сплаву, що формується при 5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 4.27, а) також є переважно дрібнодисперсною, проте в ній присутні окремі більш крупні кристали, а сфероліти практично не виявляються, але орієнтування переважуючих в структурі дисперсних кристалів, очевидно, відповідає орієнтуванню кристалів, що утворюються при 10 А/дм<sup>2</sup>, тобто  $\langle 111 \rangle$ , у зв'язку зі згаданим вище однаковим характером дифрактограм. Деяке зменшення розмірів кристалів, що спостерігається при підвищенні щільності струму від 20 до 40 А/дм<sup>2</sup>, також не пов'язане з будь-якою зміною їх переважних орієнтувань.

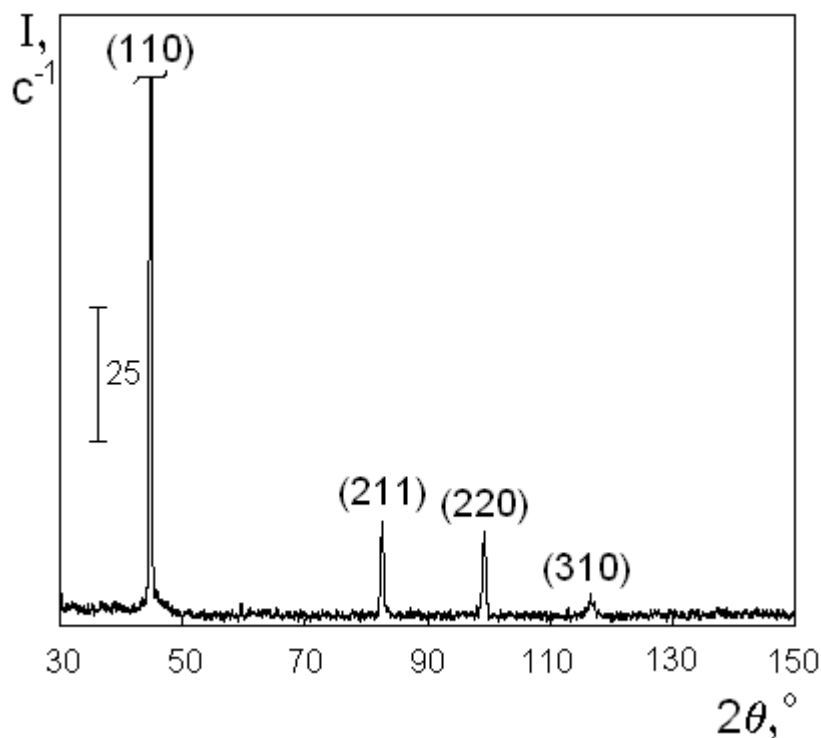


Рис. 4.26 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, температура  $55^\circ\text{C}$ , щільність струму  $40 \text{ А/дм}^2$

Вплив температури електроліту на структуроутворення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni досліджували при  $10 \text{ А/дм}^2$  у зв'язку з тим, що саме при цій щільності струму формується оптимальна макроструктура покриттів, як було показано вище. Первинний 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  $75^\circ\text{C}$  (рис. 4.28) 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 (рис. 4.29).

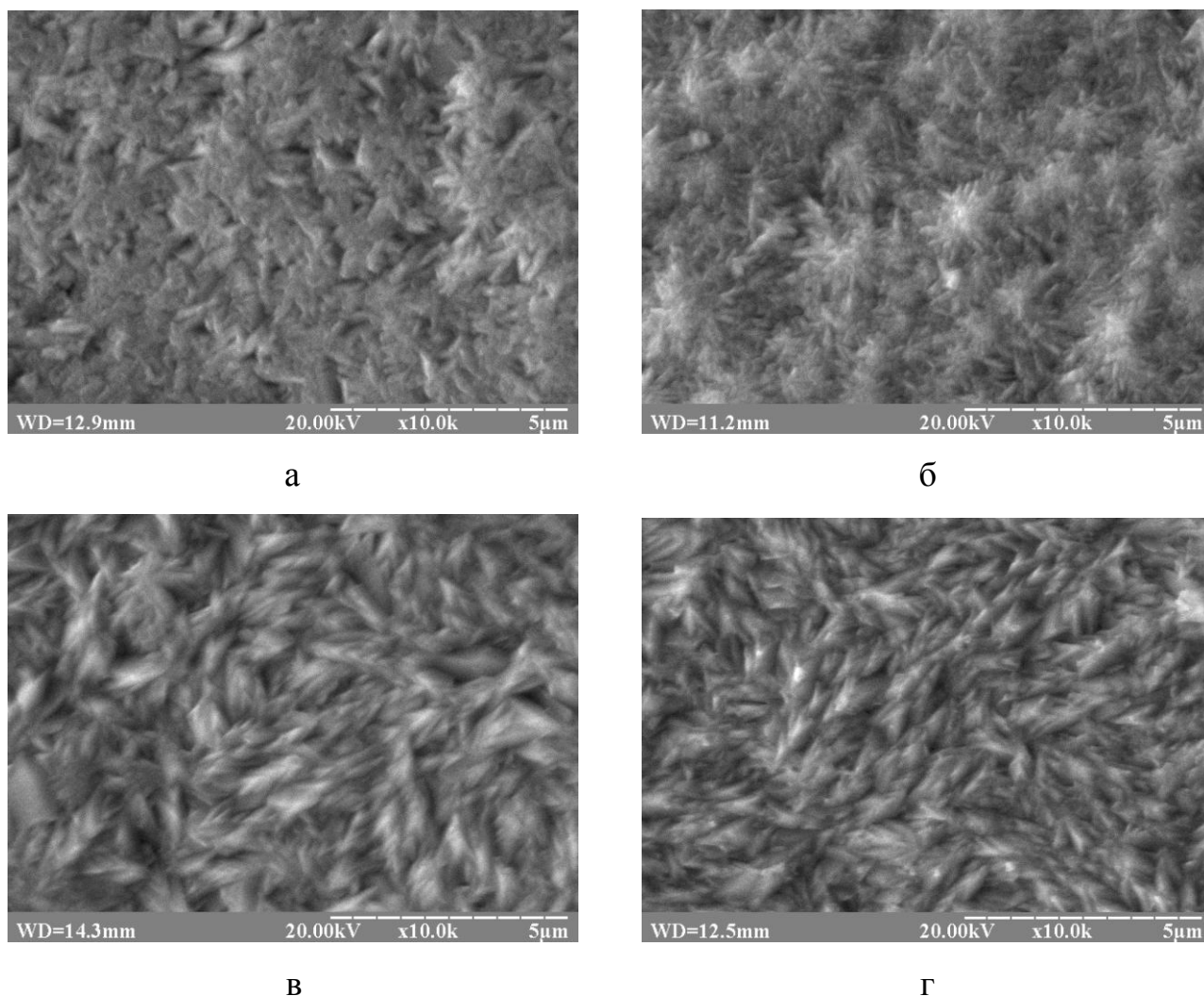


Рис. 4.27 Морфологія (x10000) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, температура електроліту 55°C, щільність струму: а – 5 А/дм<sup>2</sup>; б – 10 А/дм<sup>2</sup>; в – 20 А/дм<sup>2</sup>; г – 40 А/дм<sup>2</sup>

Щодо морфології досліджених покриттів, то відхилення температури від 55°C як у бік збільшення, так і у бік зменшення приводить до укрупнення кристалів і до зникнення сферолітної форми росту. Якщо в структурі поверхні зразків, одержаних при 75°C (рис. 4.30, в), спостерігається певна розмірна неоднорідність кристалів, які, тим не менш, утворюють порівняно гладкий рельєф поверхні, то структура покриттів, осаджених при температурі 25°C (рис. 4.30, а), представлена набагато більшими неупорядковано розташованими обмеженими кристалами, розміри яких сягають 2-3 мкм.

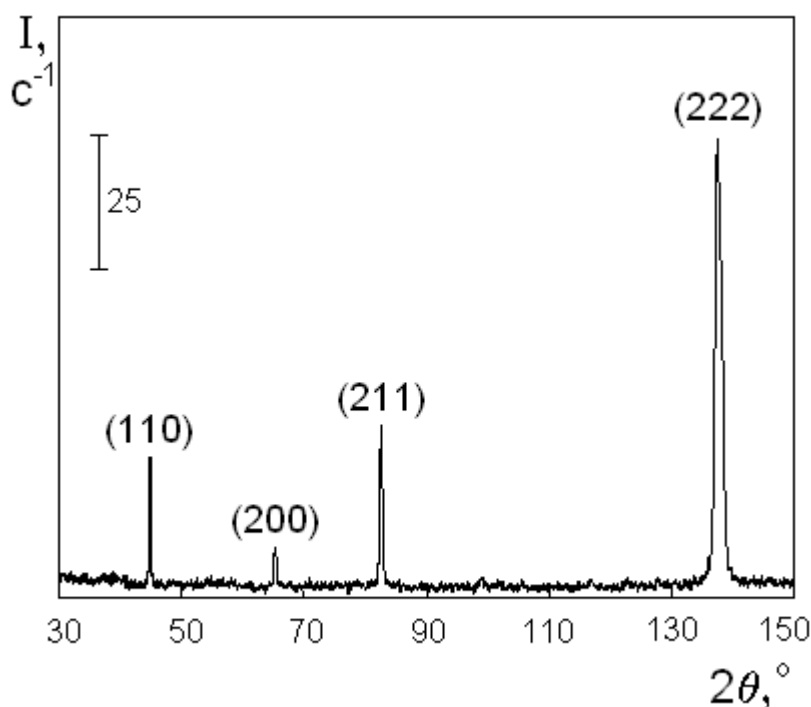


Рис. 4.28 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, щільність струму  $10 \text{ А/дм}^2$ , температура  $75^\circ\text{C}$

Таким чином, встановлено [12], 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, оскільки їх зміна приводить до погіршення якості покриттів та зменшення рівня властивостей та експлуатаційних характеристик одержуваних електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni.

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 мкм і яскраво вираженим орієнтуванням  $\langle 211 \rangle$ .

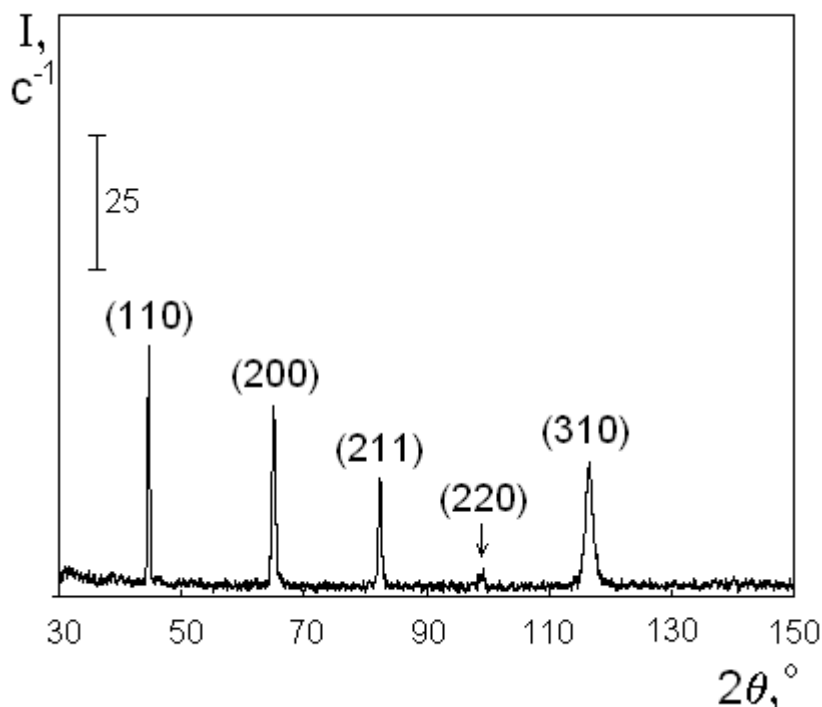


Рис. 4.29 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, щільність струму 10 А/дм<sup>2</sup>, температура 25°C

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, що відкриває можливість практичного застосування даного сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення зношених сталевих деталей машин різного призначення.

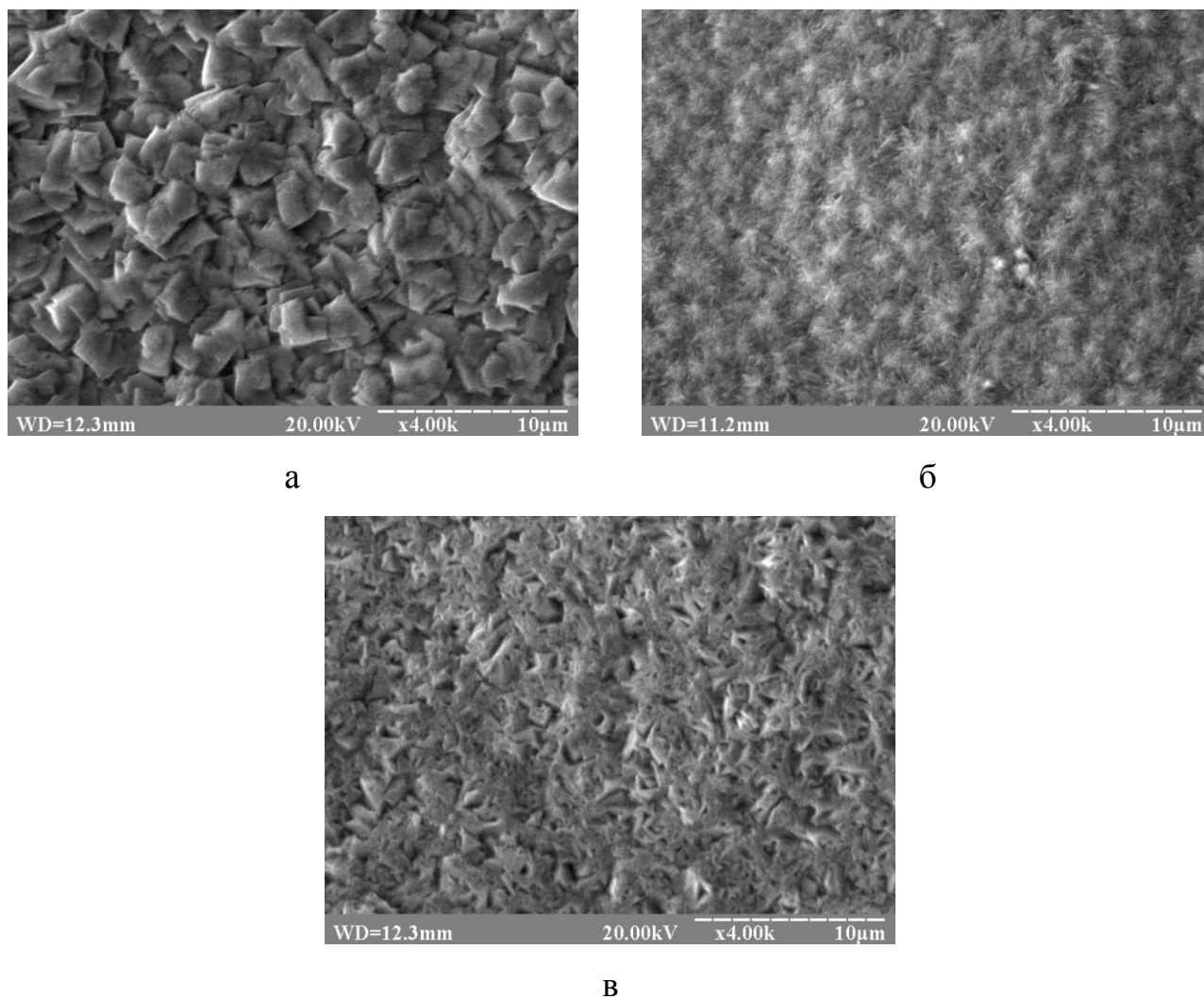


Рис. 4.30 Морфологія (x4000) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, щільність струму 10 А/дм<sup>2</sup>, температура електроліту: а – 25°C; б – 55°C; в – 75°C

### 4.3. Порівняльна характеристика властивостей електрокристалізованого заліза та сплаву Fe-Cr-Ni

Для оцінки можливості практичного застосування розглянутого сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість електрокристалізованого заліза були проведені порівняльні випробування і розрахунок основних параметрів фізико-механічних та

експлуатаційних властивостей покриттів згідно з методиками, викладеними вище у Розділі 2.

Як показав аналіз одержаних результатів [3] (табл. 4.4), покриття з електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni перевершує за основними механічними характеристиками покриття із заліза без легування за всіма основними властивостями, за винятком в'язкості руйнування.

Таблиця 4.4

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
Границя текучості $\sigma_T$ , МПа	1660	2500
В'язкість руйнування $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	52,2	23,8
Залишкові макронапруження $\sigma$ , МПа (для покриттів 150 мкм)	170	175
Інтенсивність зношування, кг/год	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$
Коефіцієнт корозії, % (3% NaCl, 48 год) (для покриттів 15 мкм)	78,8	24,5
Вихід за струмом, %	78	62
Тип структури	дрібнокристалічна	сферолітна
Кристаліграфічна текстура	<211>	<111>

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. Так, вимірювання мікротвердості

покриттів HV 0,05 з використанням в якості індентора алмазної чотиригранної піраміди з квадратною основою (рис. 4.31) показали підвищення цього параметру на 47%.

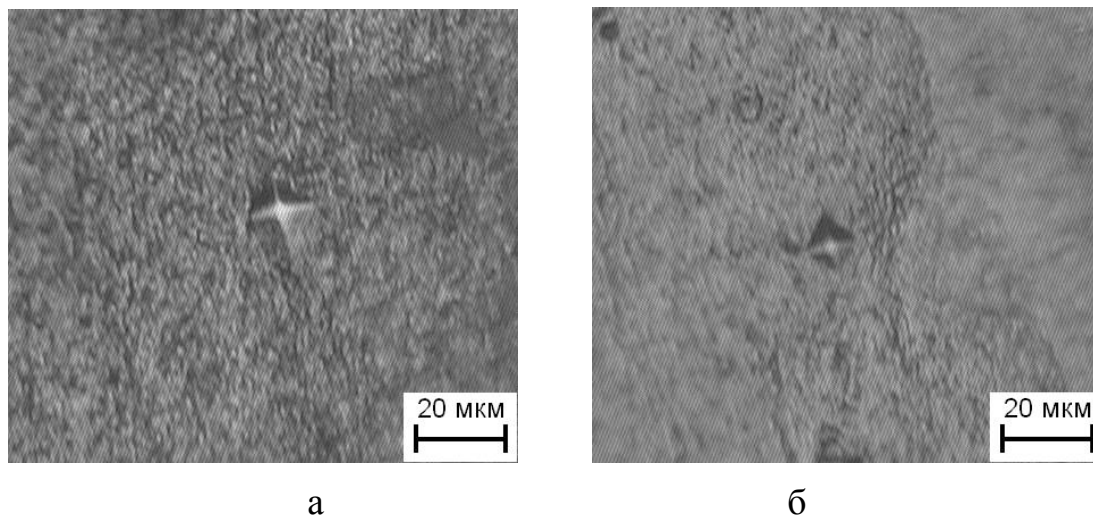


Рис. 4.31 Відбитки алмазного індентора у покриттях електрокристалізованим залізом (а) та сплавом Fe-Cr-Ni, одержаним з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю (б)

Інтенсивність зношування, яку вимірювали при випробуваннях на установці тертя кочення з використанням у якості контр-тіл кульок із сталі ШХ15 [20], у порівнянні із залізом без легування зменшилась на 20%. На додаток до числових значень табл. 4.4 на рис. 4.32 наведені мікрофотографії поверхні тертя покриттів електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni і, для порівняння, покриттів електрокристалізованим залізом без легування після випробувань на зносостійкість, за виглядом яких також можна констатувати більш високий опір зношуванню запропонованого сплаву відносно традиційних залізних покриттів.

Рівень маронапружень для покриттів, що одержуються способом електроосадження, є традиційно високим через нерівноважні умови одержання матеріалу. Електрокристалізоване залізо та сплави на його основі також не є винятком і демонструють досить високий рівень стискаючих макронапружень, який в даній роботі вимірювався за величиною прогину зразка за допомогою

методики, запропонованої здобувачем та захищеної патентом України [45], в якій для достовірного визначення макронапружень використовувався допоміжний модельний зразок (див. підрозділ 2.5). Для одержання більших прогинів та мінімізації похибки вимірювань геометричних параметрів зразків даний вид досліджень виконувався на більш товстих покриттях (150 мкм) і більш тонкій сталевій підкладці (0,25 мм) (рис. 4.33). Проте, одержані значення макронапружень (170 та 175 МПа для заліза та сплаву Fe-Cr-Ni відповідно) вказують на слабкий вплив легування на цю характеристику покриттів у порівнянні з іншими властивостями, розглянутими вище, що підтверджує факт залежності рівня макронапружень скоріше від нерівноважних умов електроосадження, ніж від складу покриттів.

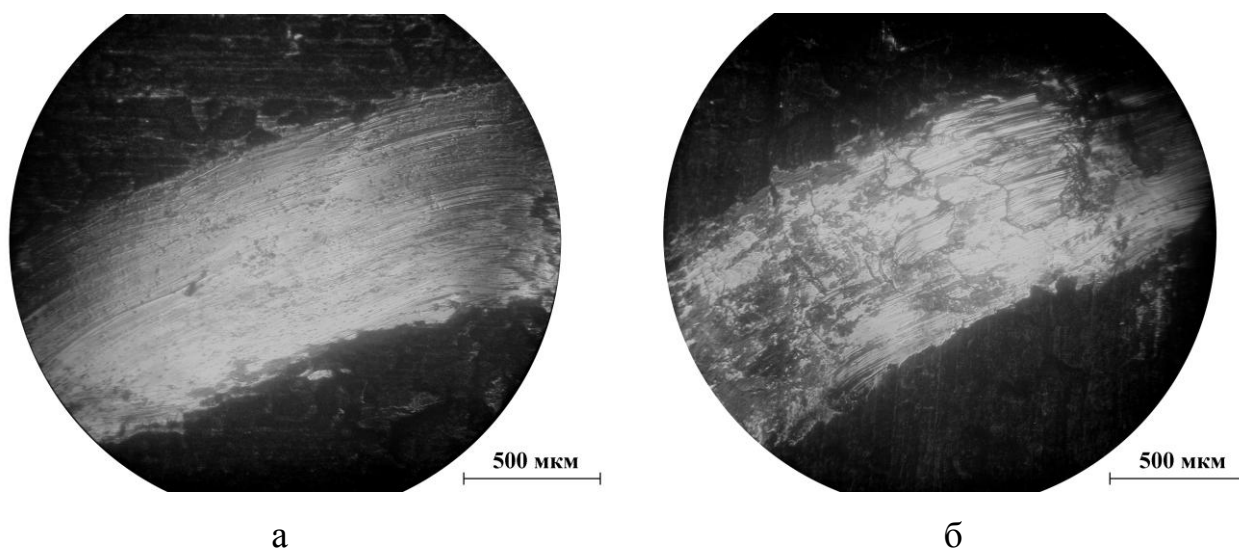


Рис. 4.32 Поверхні тертя електрокристалізованого заліза (а) та сплаву Fe-Cr-Ni (б) після випробувань на зносостійкість на установці тертя кочення

Таким чином, виходячи з призначення покриттів запропонованим сплавом Fe-Cr-Ni, найбільш суттєвою їх перевагою можна вважати підвищений рівень мікротвердості та нижчу швидкість зношування (табл. 4.4) у порівнянні з електрокристалізованим залізом.

Враховуючи всі попередні результати досліджень, виконаних в межах цієї роботи, високу мікротвердість 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.



Рис. 4.33 Вигин зразка жерсті (0,25 мм) з покриттям електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni завтовшки 150 мкм внаслідок стискаючих макронапружень

Якщо підвищення механічних властивостей для більш дрібнодисперсних структур є цілком очікуваним явищем, а позитивний вплив стискаючих напружень також є достатньо очевидним, як і відомий вплив хрому та нікелю на зміцнення в твердому розчині на основі заліза, то особливості впливу кристалографічної текстури потребують більш детальних пояснень, зокрема, з точки зору атомно-кристалічної будови досліджуваних сплавів.

Причини більш високих показників механічних властивостей сплаву з об'ємноцентрованою кубічною решіткою  $\alpha$ -Fe з аксіальною текстурою  $\langle 111 \rangle$  у порівнянні із текстурою  $\langle 211 \rangle$  можна охарактеризувати наступним. Якщо розглядати щільність розташування атомів у кристалографічних площинах (111) та (211) (рис. 4.34 та 4.35 відповідно), то остання є більш щільно упакованою, а кількість атомів на одиницю площі ( $1 \text{ nm}^2$ ) складає 7,0 та 9,9 відповідно. Тобто, виходячи лише з цього параметру, остання площина мала б

сприяти збільшенню показників механічних властивостей матеріалу у нормальному до неї напрямку. Проте, аналіз геометрії розташування атомів у двох кристалографічних площинах вказує на більш рівномірний їх розподіл у площині (111), де вони утворюють рівносторонні трикутники із стороною близько 4,05 Å (рис. 4.34), в той час як в площині (211) атоми утворюють прямокутники із сторонами близько 4,05 та 2,48 Å (рис. 4.35) (відстані розраховані для чистого заліза без легування). Очевидно, більш рівномірний розподіл атомів у площині (111) і є причиною більш високого опору деформації і руйнуванню у нормальному до неї напрямку. Підтвердженням цього припущення можуть бути значення модуля пружності (модуля Юнга) для монокристалу заліза, які за довідковими даними [236] становлять 276 та 215 ГПа для кристалографічних напрямків  $\langle 111 \rangle$  та  $\langle 211 \rangle$  відповідно, тобто відрізняються на 28% на перевагу напрямку  $\langle 111 \rangle$ .

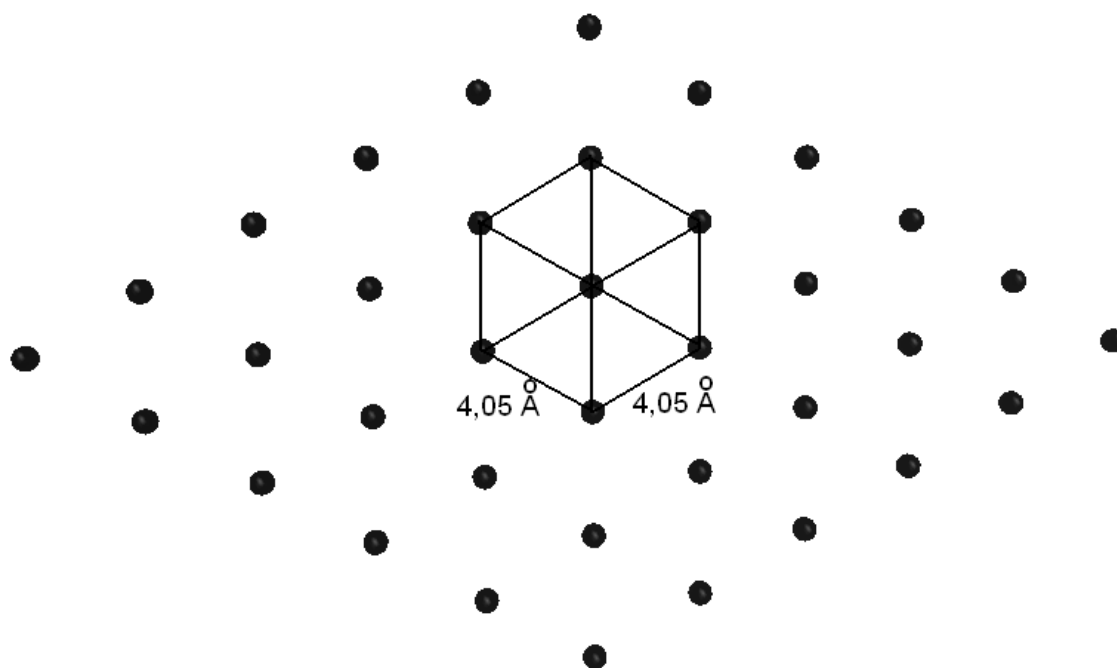


Рис. 4.34 Розташування атомів у кристалографічній площині (111) об'ємноцентрованої кубічної решітки  $\alpha$ -Fe

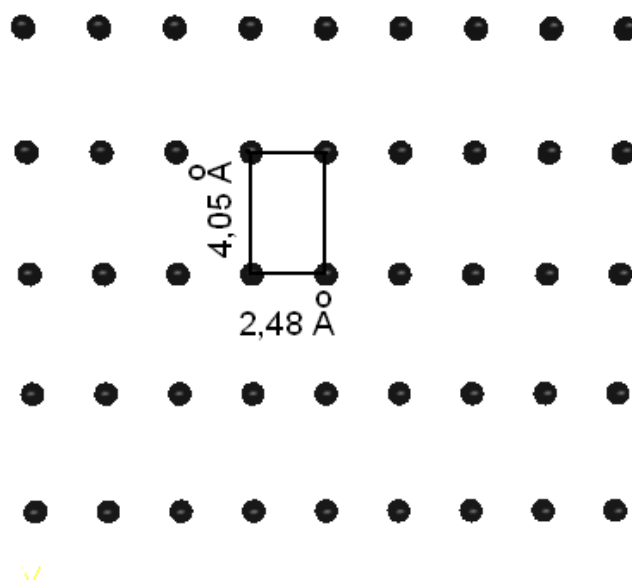


Рис. 4.35 Розташування атомів у кристалографічній площині (211) об'ємноцентрованої кубічної решітки  $\alpha$ -Fe

Враховуючи експериментально зафіксований факт підвищення мікротвердості сплаву Fe-Cr-Ni з ярко вираженою аксіальною текстурою  $\langle 111 \rangle$  на 47% у порівнянні з електрокристалізованим залізом без легування з текстурою  $\langle 211 \rangle$ , очевидно що навіть сумарний вклад інших факторів (зазначених вище) у це підвищення є меншим за вплив кристалографічної текстури, який в даному випадку можна вважати основним фактором підвищення показників механічних властивостей електрокристалізованого сплаву.

Через відомий зв'язок між зносостійкістю та мікротвердістю високу зносостійкість сплаву Fe-Cr-Ni також певною мірою зумовлена зазначеними вище факторами.

Через малу товщину покриттів, додаткові параметри механічних властивостей розраховувались за допомогою відомих у літературі математичних моделей за даними інденування поверхні (див. Розділ 2). Так розрахунок границі текучості за співвідношенням Марша (формула (2.17)) показав збільшення цього параметру для сплаву Fe-Cr-Ni на 51% у порівнянні з електрокристалізованим залізом.



Порівняльна оцінка критерію в'язкості руйнування  $K_{Ic}$ , розрахованого за методикою Лож'є (формула (2.21)), показала зменшення цього параметру для сплаву Fe-Cr-Ni відносно заліза без легування на 54%. Для порівняння числових значень в табл. 4.5 додатково наведені дані щодо в'язкості руйнування сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, деякі з них також суттєво поступаються за цим параметром електрокристалізованому залізу без легування. Проте, враховуючи запропоновану область застосування сплавів, які працюватимуть переважно на зношування в умовах тертя, деяке зменшення в'язкості руйнування в даному випадку не є критичним недоліком.

Таблиця 4.5

Критерій в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, одержаних з електролітів з різною концентрацією легуючих елементів, МПа·м<sup>1/2</sup>

Концентрація легуючого елемента в електроліті, г/л	Сплав	
	Fe-Cr	Fe-Ni
10	52	51
20	27	36
40	53	41

Вірогідною причиною низького значення критерію в'язкості руйнування є дещо зменшений вихід металу за струмом при осадженні запропонованих покриттів у порівнянні з електрокристалізованим залізом, що вказує на підвищений рівень утворення водню при електролізі, який може впливати на опір матеріалу покриття крихкому руйнуванню. Проте, проведені випробування на багаторазовий вигин зразка з покриттям на 90° показали відсутність тріщин в досліджуваних покриттях біля місця зламу (рис. 4.36), що свідчить як про високі адгезійні властивості сплаву відносно сталеві підкладки, так і про задовільний рівень опору крихкому руйнуванню.

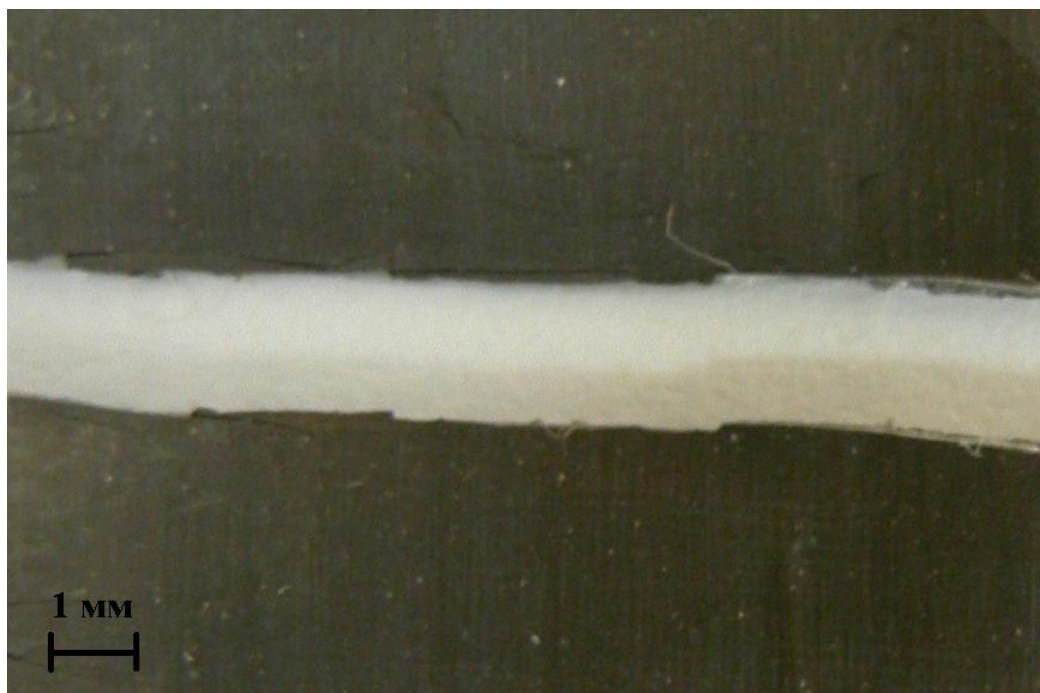


Рис. 4.36 Макроструктура зламу сталевго зразка з покриттям електрокристалізованим сплавом Fe-Cr-Ni (150 мкм) після багаторазового вигину на 90°

Для більш повного аналізу комплексу властивостей дослідженого сплаву додатково проводились корозійні випробування одержаних покриттів [3, 33]. Так на рис. 4.37 наведені дані щодо кінетики процесів корозії на поверхні дослідженого сплаву у порівнянні з електрокристалізованим залізом та сталевю підкладкою без покриття, які вказують на істотну перевагу сплаву Fe-Cr-Ni над зазначеними матеріалами, що також сприяє їх практичному застосуванню, хоча рівень корозійних властивостей не є критичним параметром для обраного виду застосування сплаву, але безперечно, є додатковою перевагою у комплексі його властивостей.

Таким чином, результати досліджень мікротвердості, зносостійкості, шорсткості поверхні, залишкових макронапружень, корозійних властивостей та інших параметрів електрокристалізованих покриттів [3] вказують на достатньо високий рівень комплексу властивостей запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni, що обумовлює доцільність його практичного використання як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів.

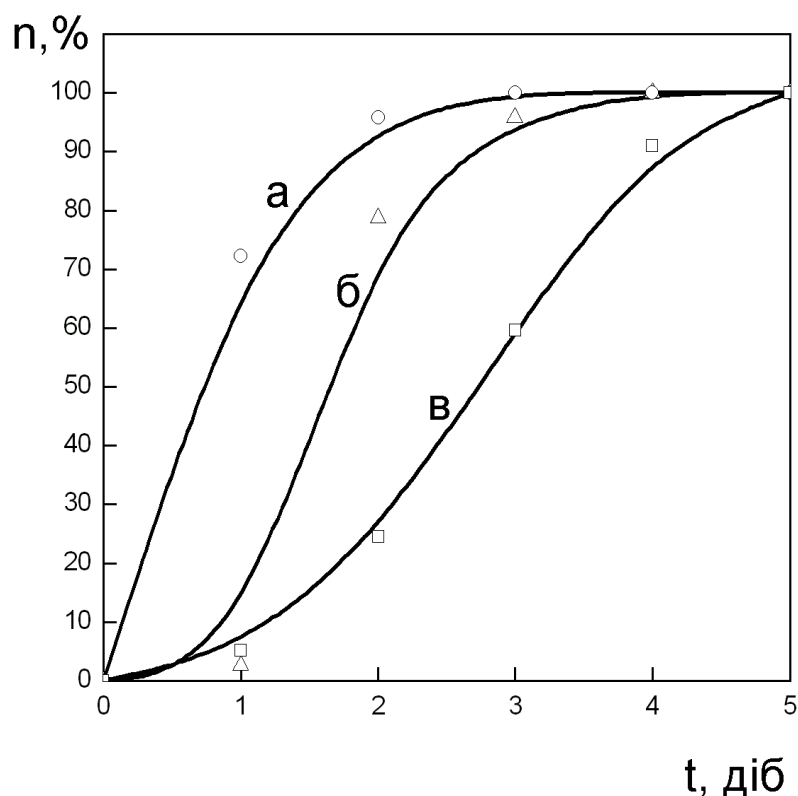


Рис. 4.37 Відносна площа враженої корозією поверхні в залежності від тривалості корозійних випробувань: а – сталеві підкладки 08кп без покриття; б – електрокристалізоване залізо (15 мкм); в – сплав Fe-Cr-Ni (15 мкм), електроосаджений з електроліту, що містить 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю

#### 4.4. Висновки з розділу

У 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.

1. Показано вплив спільного легування електрокристалізованого заліза хромом та нікелем на фазовий та елементний склад, морфологію, кристалографічну текстуру і мікротвердість покриттів. Якщо для

електрокристалізованих сплавів Fe-Cr характерною є дрібнокристалічна структура та аксіальна текстура  $\langle 211 \rangle$ , а в сплавах Fe-Ni відбувається формування сферолітної структури та аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$ , то при спільному легуванні електрокристалізованого заліза хромом та нікелем переважає характерний вплив нікелю з утворенням сферолітної структури та аксіальної текстури  $\langle 111 \rangle$ , а наявність хрому дещо зменшує характерний вплив нікелю.

2. За результатами досліджень запропоновано оптимальний вміст легуючих елементів в електроліті (12,5 г/л хрому і 12,5 г/л нікелю при концентрації заліза 80 г/л) для осадження економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю, яка при товщині покриття 50 мкм сягає 6,73 ГПа. Встановлено вплив щільності струму та температури електроліту на структуроутворення сплаву Fe-Cr-Ni і підтверджено, що оптимальними значеннями цих параметрів є 10 А/дм<sup>2</sup> та 55°C відповідно.

3. Проведені 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 як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів, що забезпечує, зокрема, підвищення мікротвердості на 47% та зменшення швидкості зношування на 20% у порівнянні із аналогічним залізним покриттям без легування.

## РОЗДІЛ 5

### ВПЛИВУ МАРГАНЦЮ, ОЛОВА, МІДІ НА ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНОГО ЗАЛІЗА

У попередніх розділах показано вплив на процеси структуроутворення електрокристалізованого заліза таких відомих і практично важливих легуючих елементів, як хром та нікель, що утворюють з залізом сплави, актуальність яких не викликає сумнівів у зв'язку з широкою областю їх практичного застосування.

Однак, слід зазначити, що для розширення існуючих уявлень щодо закономірностей структуроутворення і, зокрема, текстуроутворення в покриттях на основі заліза також вважається актуальним дослідження впливу інших легуючих елементів, які не утворюють з залізом таких широко застосовуваних в якості покриттів сплавів, проте можуть співосаджуватися із залізом з водних електролітів. Зокрема, такими металами можна вважати олово і мідь, вплив яких на процеси структуроутворення електрокристалізованого заліза мало розглядався.

Враховуючи суттєву різницю стандартних електродних потенціалів цих металів у порівнянні з залізом, очевидно, що їх доцільно вводити в електроліт лише в значно менших концентраціях у порівнянні з концентрацією заліза, щоб уникнути їх переважного осадження на катоді.

Окремо слід відзначити такий легуючий елемент, як марганець, який, безперечно, має суттєве практичне значення як елемент зміцнюючий залізо в твердому розчині. Однак, його співосадження з залізом з водних розчинів викликає суттєві труднощі у зв'язку із значною різницею електродного потенціалу у порівнянні з залізом. На відміну від згаданих олова і міді, швидкість осадження марганцю істотно нижча ніж заліза, тому що марганець характеризується значно меншою величиною стандартного електродного потенціалу (див. табл. 1.2).

Таким чином, даний розділ присвячений дослідженню впливу на процеси структуроутворення електрокристалізованого заліза таких металів, як марганець, мідь та олово з метою доповнення експериментальної бази для кращого розуміння і пояснення процесів структуроутворення електрокристалізованих сплавів.

### **5.1. Вплив марганцю на структурутворення електрокристалізованого заліза**

Слід зазначити, що марганець не є типовим металом, про що свідчить ряд його унікальних особливостей, наприклад – марганець має чотири поліморфні модифікації [201] і може приймати ступені окислення від +2 до +7 [275]. Тому, незважаючи на складність співосадження заліза і марганцю, зумовлену істотно різною швидкістю їх електроосадження, докладне дослідження структури електрокристалізованого заліза, легованого марганцем, представляє значний науковий і практичний інтерес. Слід також враховувати, що структура електрокристалізованих матеріалів істотно відрізняється від структури матеріалів, одержаних металургійним способом, що ускладнює пряме використання накопичених у літературних джерелах даних, наприклад, щодо марганцевих сталей.

Незважаючи на істотну відмінність електродних потенціалів заліза і марганцю, для додержання єдиних умов порівняння для всіх досліджених в даній роботі легуючих елементів, марганець вводився в сульфатний електроліт залізнення в тих самих концентраціях, що і раніше розглянуті хром, нікель, цинк, тобто – від 1 до 40 г/л.

Рентгенівський фазовий аналіз зразків електрокристалізованого заліза, легованого марганцем, показав [19] наявність в їх структурі твердих розчинів на основі кристалічної решітки  $\alpha$ -Fe для всього дослідженого діапазону концентрацій електроліту (рис. 5.1-5.5). Інтерметалідних сполук у складі досліджених покриттів не виявлено.

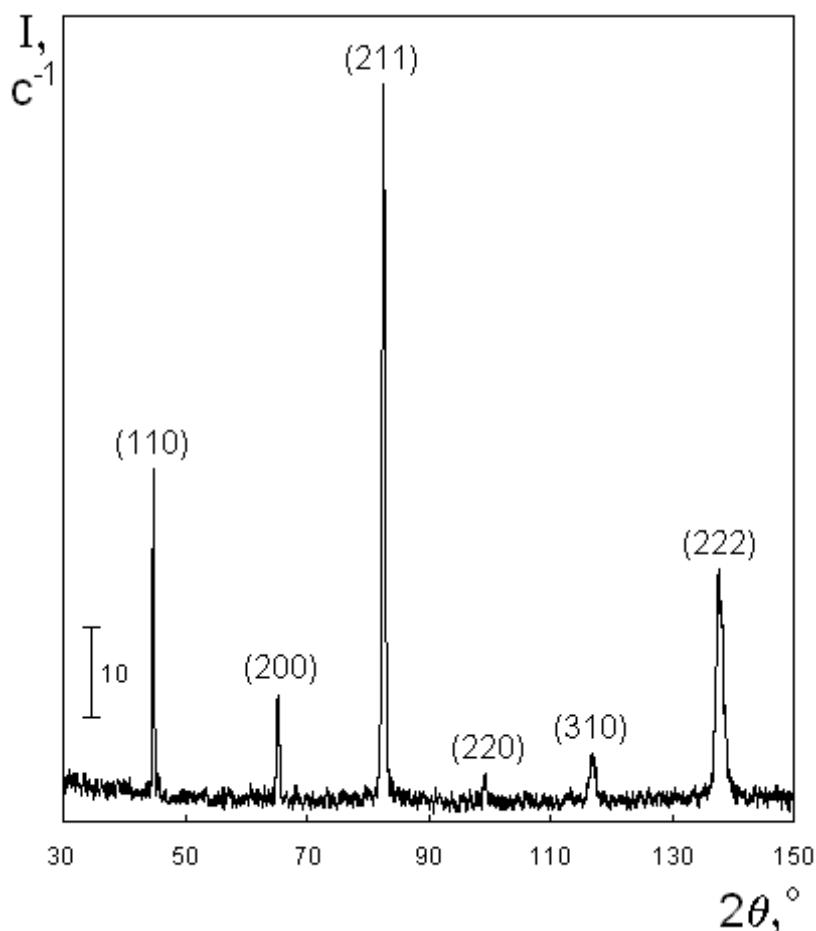


Рис. 5.1 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Mn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією марганцю 1 г/л

Слід відзначити, що макроструктура покриттів Fe-Mn завтовшки 15 мкм є цілком задовільною і візуально мало відрізняється від електрокристалізованого заліза без легування. Проте збільшення товщини покриттів до 50 мкм і більше приводить до проявів відшарування, які стають більш поширеними із збільшенням товщини покриття. Такі відшарування унеможливають практичне застосування більш товстих покриттів і крім того, заважають достовірному визначенню фазового складу та структури електрокристалізованих сплавів – слід згадати, що поверхня електрокристалізованих зразків не піддається традиційним операціям підготовки зразків через малу товщину покриттів. Тому подальші дослідження всіх сплавів Fe-Mn [19, 36] здійснювались лише на зразках завтовшки 15 мкм з

огляду на достовірність результатів експериментальних досліджень та можливість практичного використання покриттів.

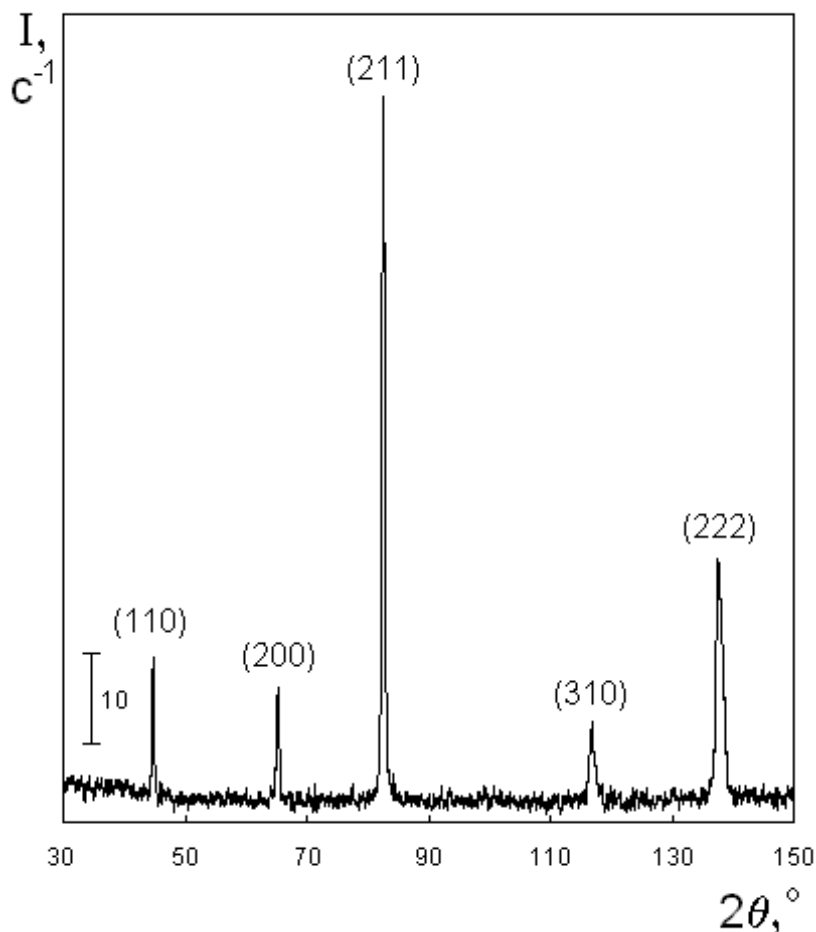


Рис. 5.2 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Mn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією марганцю 5 г/л

Таким чином, фазовий склад досліджених електрокристалізованих сплавів Fe-Mn (рис. 5.1-5.5) відповідає раніше розглянутим сплавам Fe-Cr та Fe-Ni (див. Розділ 3) з точки зору утворення твердих розчинів.

В даному випадку, незважаючи на те що електроосадження здійснюється при порівняно високій щільності струму, тобто явно в термодинамічно нерівноважних умовах, одержані результати цілком відповідають діаграмі стану (див. рис. 1.4) і даним щодо складу аналогічних сплавів, одержаних металургійним способом. Так, з літературних джерел добре



відомо, що всі три легуючих елементи широко використовуються для зміцнення в твердому розчині сплавів на основі заліза [206, 264].

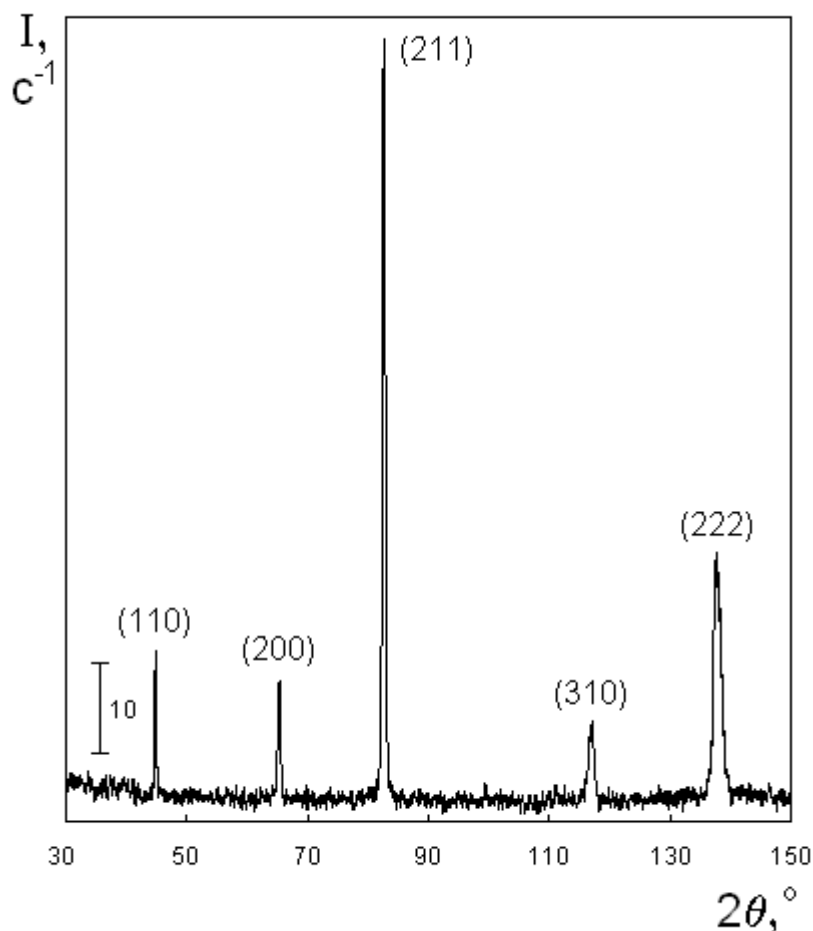


Рис. 5.3 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Mn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією марганцю 10 г/л

Співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів зразків покриттів, одержаних при різних концентраціях марганцю в електроліті (рис. 5.1-5.5), є дуже близьким до співвідношення інтенсивностей для електрокристалізованого заліза без легування (див. рис. 3.6).

Тобто, як і в чистому електрокристалізованому залізі, в цьому випадку [34] в текстурі покриттів переважає аксіальне орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ . Досить сильною на цій товщині покриття є також інтенсивність дифракційного максимуму (222). Відмінність між дифрактограмами сплавів Fe-Mn пов'язана лише з деяким збільшення інтенсивності максимуму (110), що спостерігається

при малій (1 г/л) концентрації марганцю в електроліті (рис. 5.1), проте не достатнім для того, щоб вказувати на певне збільшення частки кристалів з відповідним орієнтуванням у структурі покриттів.

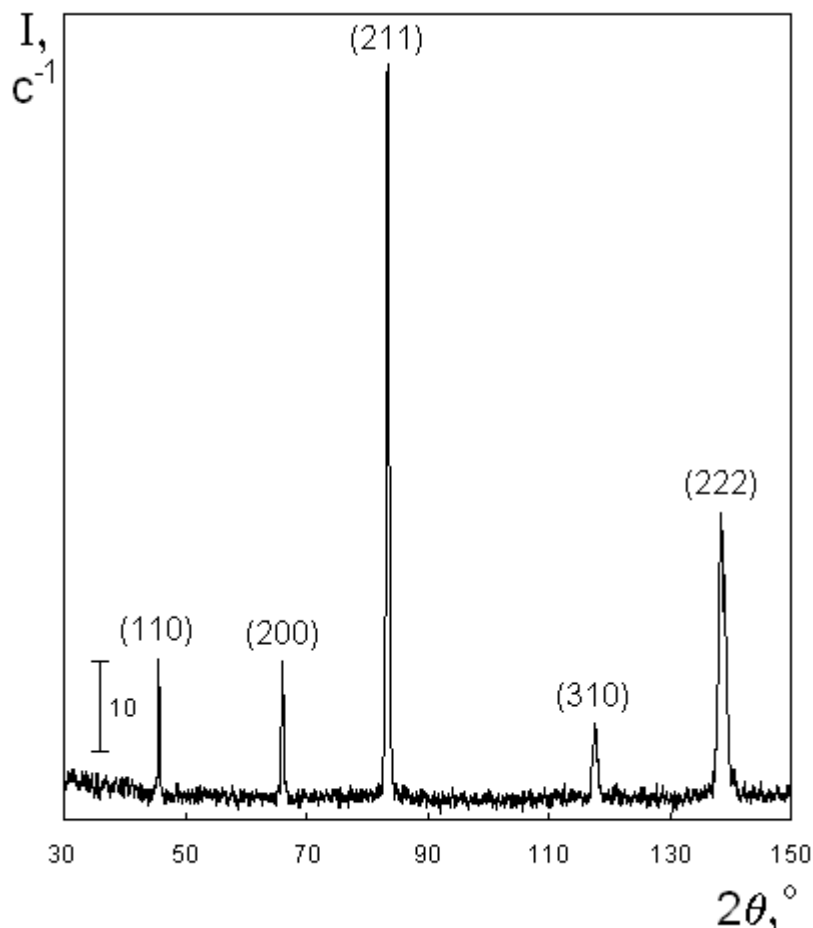


Рис. 5.4 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Mn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією марганцю 20 г/л

Аналіз всіх одержаних дифрактограм показав майже повну відсутність їх залежності від концентрації марганцю в електроліті. Дифрактограми є майже ідентичними як за кутовим положенням дифракційних максимумів, так і за співвідношенням їх інтенсивностей, що вказувало на малий вміст марганцю у складі покриттів. Для з'ясування цього питання було проведено визначення елементного складу покриттів методом рентгеноспектрального мікроаналізу (рис. 5.6), в результаті якого встановлено, що за даних умов електролізу марганець співосаджується із залізом з обраного сульфатного електроліту,

проте його вміст у складі одержаних сплавів є дуже низьким і не перевищує 0,4% (мас.), що пояснюється істотно нижчою швидкістю осадження марганцю у порівнянні із залізом.

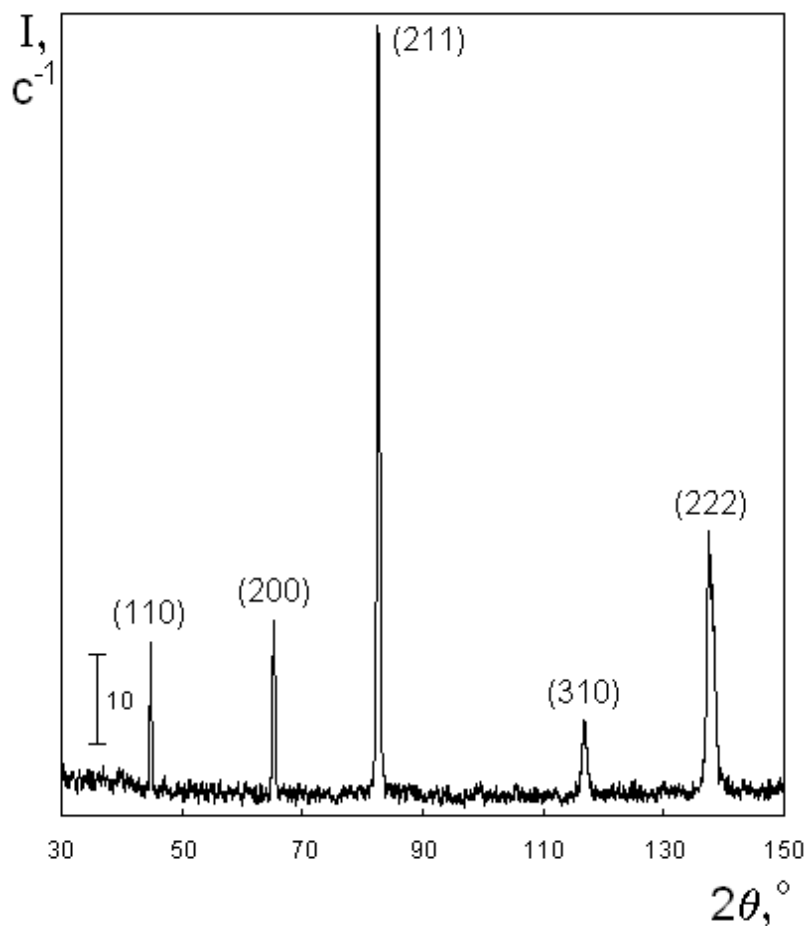


Рис. 5.5 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) сплаву Fe-Mn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією марганцю 40 г/л

Вміст марганцю в одержаних електрокристалізованих покриттях Fe-Mn визначався методом рентгеноспектрального мікроаналізу за енергодисперсійними рентгенівськими спектрами.

Характер одержаної залежності вмісту марганцю у покриттях в залежності від його концентрації в електроліті (рис. 5.6), очевидно, можна пояснити інтенсивним окисненням марганцю в електроліті. Збільшення концентрації марганцю в електроліті приводить до збільшення кількості оксидів, які перешкоджають осадженню марганцю на катоді, в результаті чого

його вміст у складі покриттів не зростає, а обмежується рівнем близько 0,2% (мас.) і навіть дещо зменшується з ростом концентрації електроліту. Наявність оксидів в електроліті може також бути причиною відшарувань товстих покриттів, коли із збільшенням часу електролізу зростає вірогідність впровадження дрібних часток оксидів у покриття, що формується на катоді.

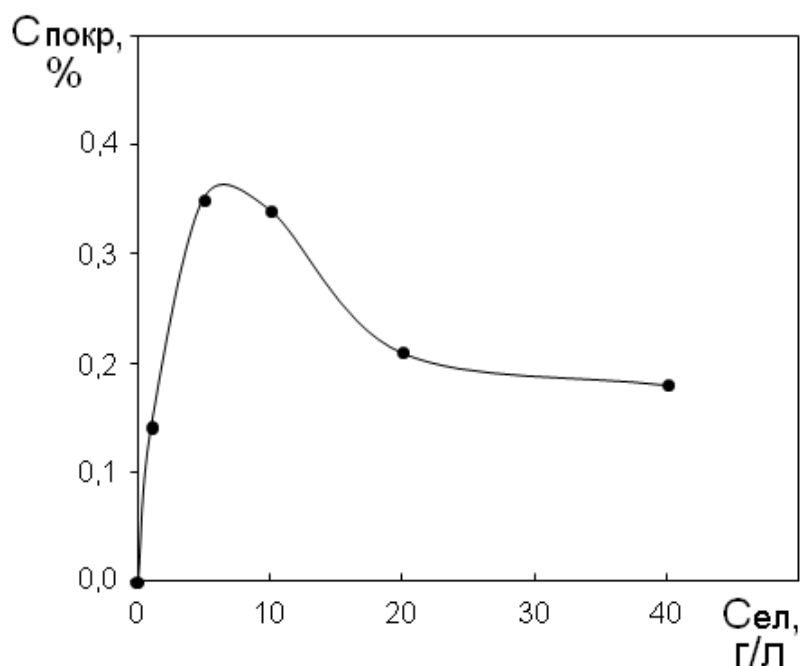


Рис. 5.6 Вміст марганцю у сплавах Fe-Mn в залежності від його концентрації в електроліті

Електронно-мікроскопічний аналіз структури поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Mn [19] (рис. 5.7-5.8) також показав слабку залежність структурних параметрів від концентрації марганцю в електроліті. Принципових розбіжностей у морфології таких зразків не виявлено. Структура покриттів є дуже подібною до структури електрокристалізованого заліза без легування (див. рис. 3.9, а).

Певні, проте не значні, зміни у розмірах кристалів можна охарактеризувати наступним. При концентрації марганцю в електроліті 1 г/л відбувається формування найбільш дисперсної структури покриттів (рис. 5.7, а) у порівнянні з іншими дослідженими концентраціями електроліту (рис. 5.7, б;

рис. 5.8). Хоча в такій структурі також присутні окремі крупні кристали (що сягають 1-1,5 мкм), характерні і для інших концентрацій. Підвищення концентрації марганцю до 5 г/л і більше приводить до зростання кількості таких крупних кристалів, а структура покриттів (рис. 5.8) стає більш схожою на структуру електрокристалізованого заліза без легування з більш грубим рельєфом поверхні.

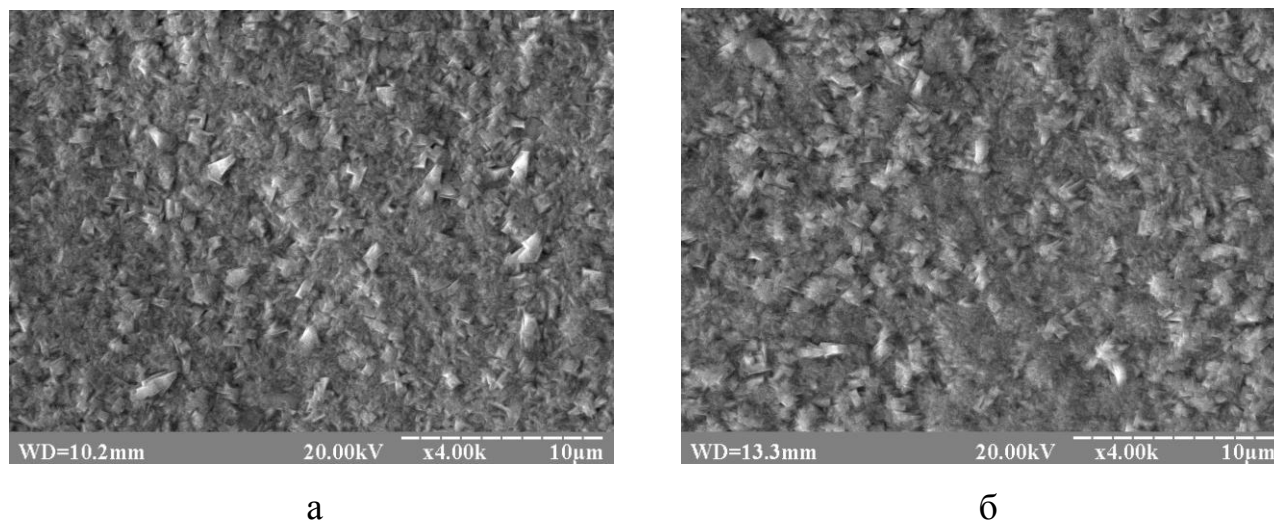


Рис. 5.7 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Mn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією марганцю: а – 1 г/л; б – 5 г/л

Таким чином, 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.

Очевидно, що для одержання електрокристалізованих сплавів Fe-Mn, більш доцільних для практичного застосування, слід застосовувати інші електроліти, які дозволять осаджувати сплави з дещо більшим вмістом марганцю. В даному дослідженні здобувач обмежувався використанням сульфатного електроліту для додержання єдиних умов електроосадження усіх досліджуваних сплавів на основі заліза для достовірного порівняння впливу легуючих елементів.

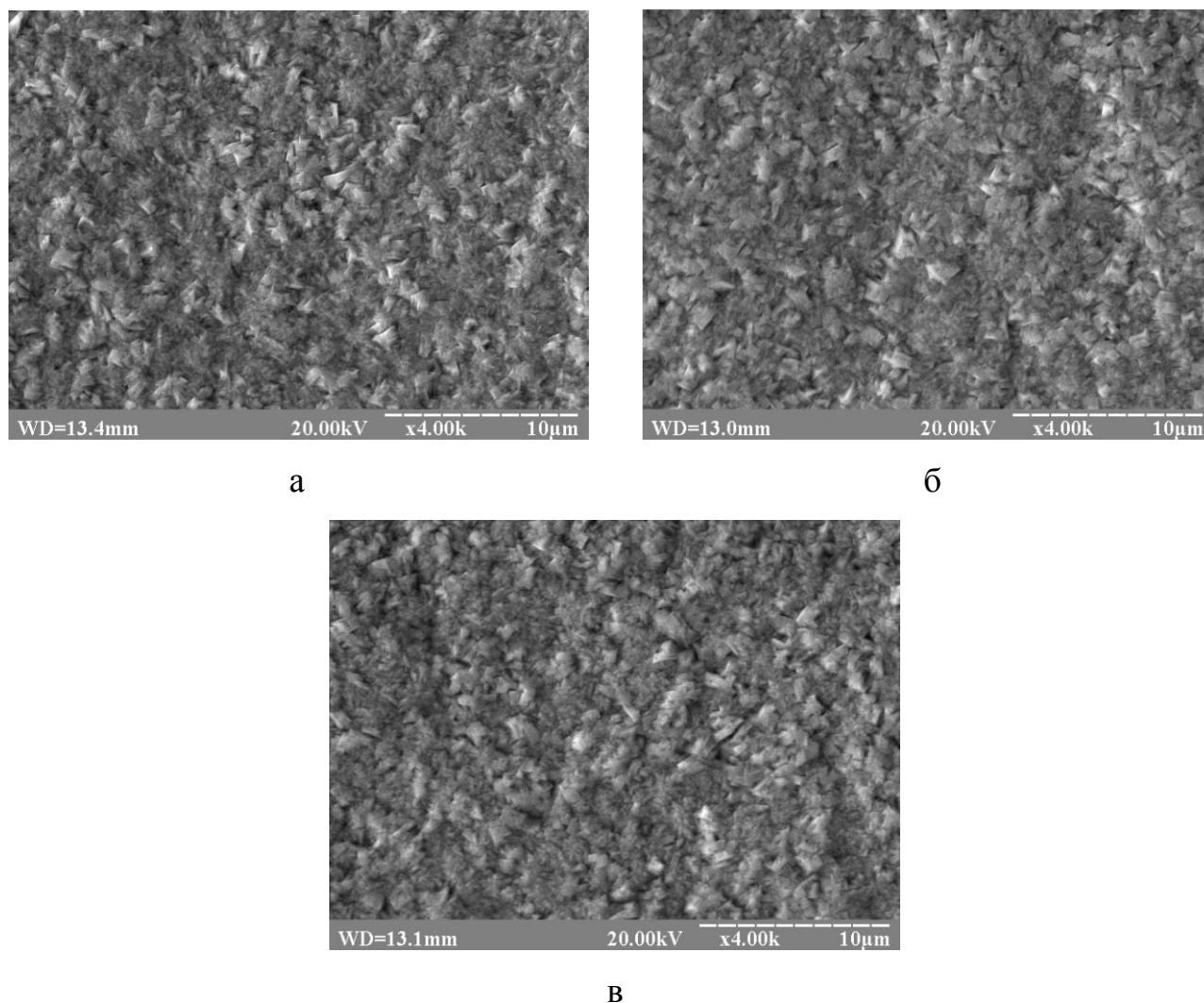
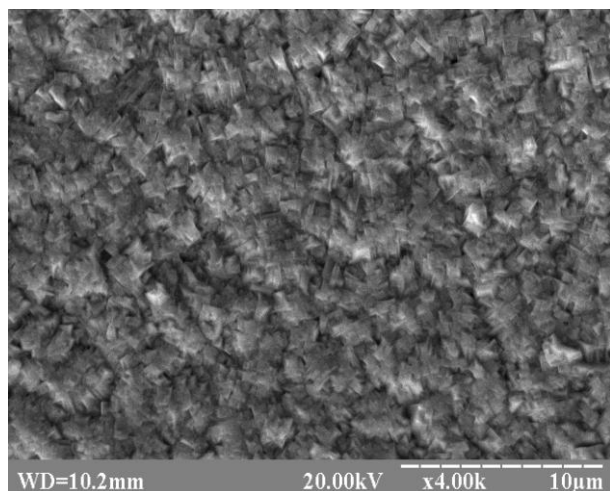


Рис. 5.8 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Mn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією марганцю: а – 10 г/л; б – 20 г/л; в – 40 г/л

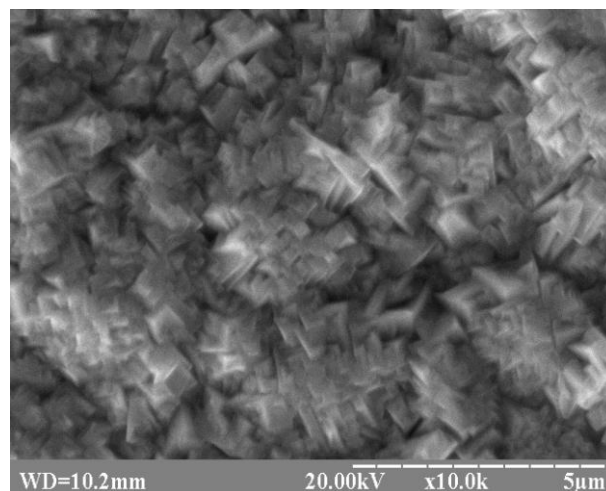
Вплив марганцю в електроліті залізнення на процеси структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза був також досліджений для сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni.

Проте, введення 20 г/л марганцю в сульфатні електроліти для осадження сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, які містили таку саму концентрацію хрому або нікелю (20 г/л) відповідно, не показало суттєвих змін в морфології (рис. 5.9-5.10), фазовому складі або переважних орієнтуваннях кристалів електрокристалізованих покриттів у порівнянні з дослідженими вище аналогічними сплавами, одержаними без введення марганцю в електроліт. Для цих порівняльних досліджень були одержані зразки завтовшки 50 мкм.

Елементний аналіз показав повну відсутність марганцю у складі всіх досліджених зразків, тобто співосадження марганцю із залізом повністю пригнічується хромом та нікелем.

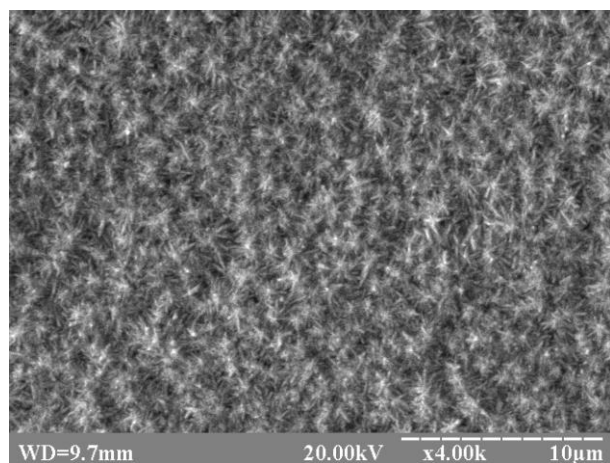


x4000

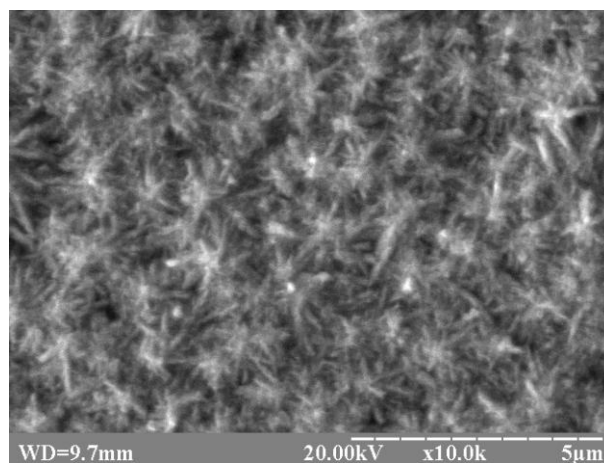


x10000

Рис. 5.9 Морфологія сплаву Fe-Cr (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією хрому 20 г/л та марганцю 20 г/л



x4000



x10000

Рис. 5.10 Морфологія сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л та марганцю 20 г/л

Так, на рис. 5.9 та 5.10 можна спостерігати дрібнокристалічну структуру поверхні електрокристалізованого сплаву Fe-Cr та сферолітну структуру сплаву

Fe-Ni відповідно, які дуже схожі на розглянуті раніше структури таких сплавів, одержаних без додавання марганцю (див. рис. 3.57, а та 3.57, б відповідно).

Фазовий склад таких зразків представлений твердими розчинами на основі  $\alpha$ -Fe, у кристалографічній текстурі сплаву Fe-Cr переважає характерне для електрокристалізованого заліза орієнтування  $\langle 211 \rangle$ , а сплаву Fe-Ni –  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5.11).

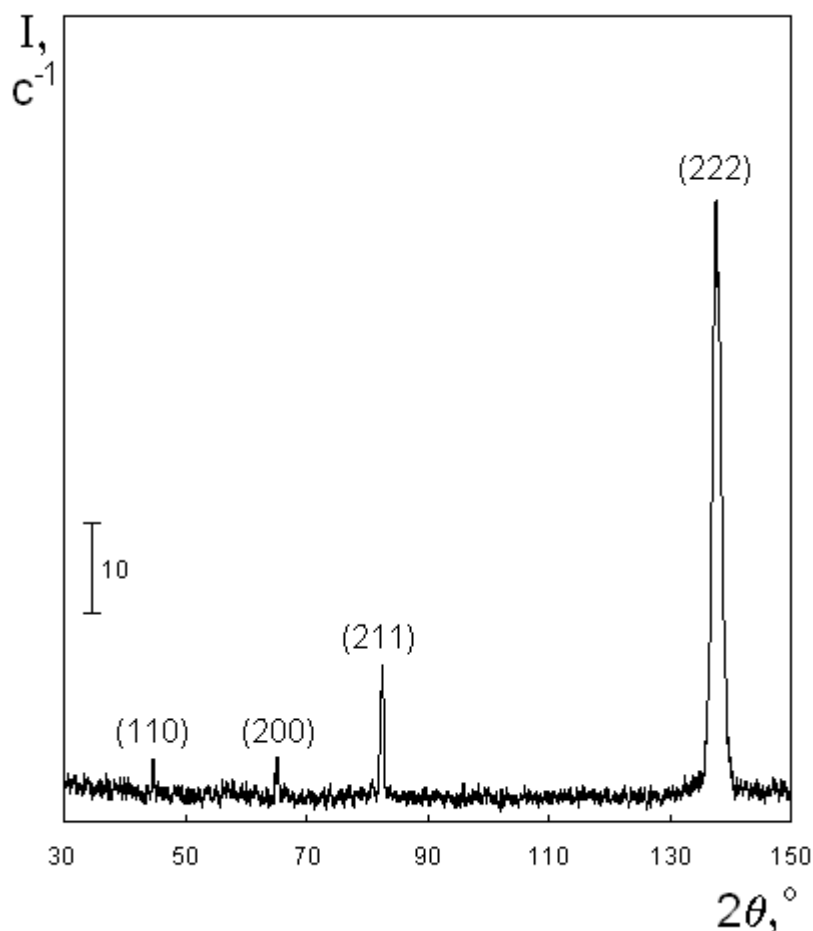


Рис. 5.11 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією нікелю 20 г/л та марганцю 20 г/л

На попередньому етапі досліджень деякі сподівання також були пов'язані з потенційною можливістю поліпшення механічних властивостей запропонованого вище сплаву Fe-Cr-Ni (див. Розділ 5), зумовлені відомим



зміцнюючим впливом марганцю на сплави на основі заліза через утворення твердого розчину.

Вимірювання мікротвердості покриттів таким сплавом завтовшки 50 мкм, одержаних з додаванням марганцю (у концентрації 12,5 г/л) в електроліт, якій містив 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю, показало деяке збільшення цього параметру від 6,73 (вихідний сплав) до 6,87 ГПа (сплав, одержаний з введенням марганцю в електроліт). Проте подальший рентгеноспектральний мікроаналіз одержаних зразків, також як і для сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, показав відсутність марганцю у складі покриттів, а структурні дослідження виявили дуже слабкі відмінності у морфології та співвідношенні інтенсивностей дифракційних максимумів на рентгенівських дифрактограмах таких покриттів, одержаних з додаванням (рис. 5.12) і без додавання марганцю (див. рис. 4.23).

В цьому випадку деяке збільшення мікротвердості (до 3%), очевидно, можна пов'язати із зміною концентрації сульфатних аніонів в електроліті (оскільки марганець вводиться у розчин у вигляді сульфату), що деякою мірою впливає на електропровідність та кислотність електроліту.

Таким чином, результати експериментальних досліджень показали, що введення марганцю в сульфатний електроліт для електроосадження заліза 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. При введенні марганцю в електроліти для електроосадження сплавів на основі заліза, що містять хром або нікель (або обидва елементи сумісно) осади марганцю повністю пригнічуються цими металами.

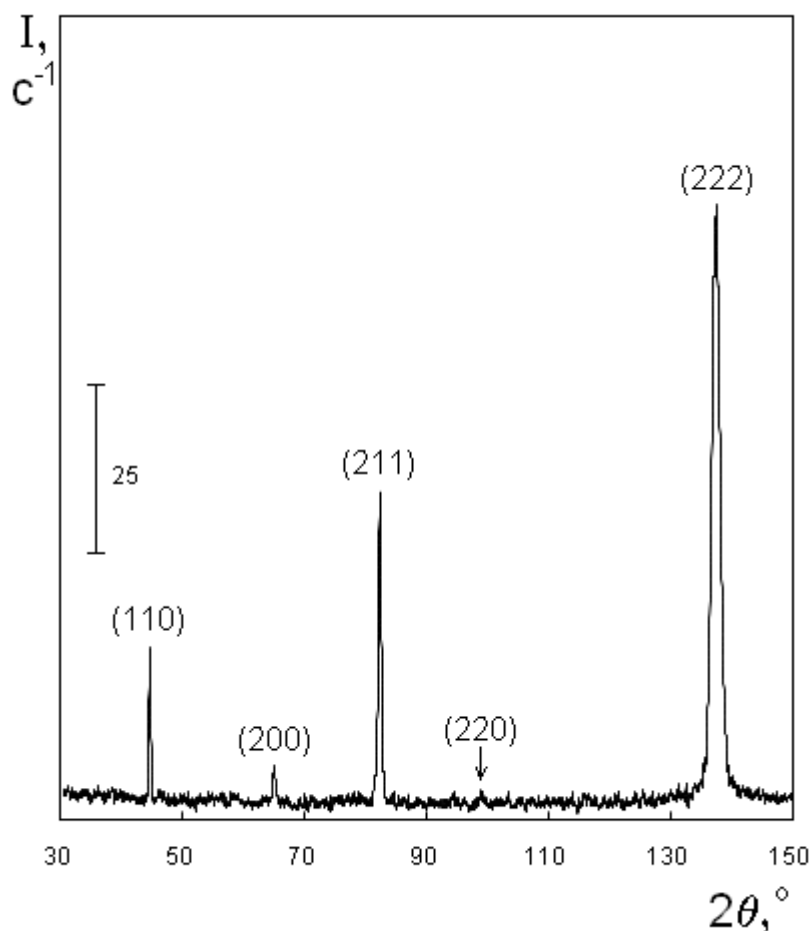


Рис. 5.12 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) сплаву Fe-Cr-Ni (50 мкм), електроосадженого з електроліту з рівними концентраціями хрому, нікелю, та марганцю (по 12,5 г/л)

## 5.2. Вплив міді на структуроутворення електрокристалізованого заліза

Згідно з діаграмою стану (див. рис. 1.5) мідь не утворює із залізом інтерметалідних сполук, а рівноважна концентрація міді в твердому розчині на основі  $\alpha\text{-Fe}$  при кімнатній температурі є дуже малою (наближається до нуля). Однак, як вже згадувалося вище (див. Розділ 1), введення в електроліт мікродомішок інших металів [114, 115] може приводити до зміни переважних орієнтувань кристалів в електрокристалізованих покриттях.

Тому, для розширення існуючих уявлень про фактори, які впливають на текстуроутворення електрокристалізованих покриттів, зокрема, на основі заліза, становило певний науковий інтерес дослідження впливу наявності іонів міді в електроліті залізнення на процеси формування переважних орієнтувань кристалів у покриттях. Вплив міді на текстуроутворення електрокристалізованого заліза в літературних джерелах досі не розглядався.

Таким чином, метою даного етапу роботи стало виявлення можливих змін переважних орієнтувань кристалів електрокристалізованого заліза, одержуваного з сульфатного електроліту залізнення, що додатково містить іони міді, джерелом яких є сульфат міді (II).

Враховуючи суттєву різницю стандартних електродних потенціалів міді та заліза (0,337 та -0,440 В для  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  та  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  відповідно), очевидно, що мідь може вводиться в електроліт лише в значно менших концентраціях у порівнянні з концентрацією заліза, щоб уникнути переважного електроосадження міді на катоді.

Рентгенівський фазовий аналіз зразків електрокристалізованих покриттів, одержаних з електроліту з концентрацією міді 1 г/л показав [13] різке збільшення відносної інтенсивності дифракційного максимуму (110) на дифрактограмі (рис. 5.13) у порівнянні із зразками електрокристалізованого заліза без легування, в яких домінує максимум (211) і переважає відповідне аксіальне орієнтування  $\langle 211 \rangle$  (див. рис. 3.6). Фазовий аналіз не виявив наявності міді або будь-яких її сполук у складі покриттів.

Одержана дифрактограма (рис. 5.13) за співвідношенням інтенсивностей дифракційних максимумів наближається до теоретичної дифрактограми заліза для порошкового зразка без переважних орієнтувань кристалів (див. рис. 2.2). Тобто, введення міді в електроліт залізнення перешкоджає формуванню характерної для електрокристалізованого заліза аксіальної текстури  $\langle 211 \rangle$  і сприяє утворенню нетекстурованих покриттів. Такий результат, вірогідно, може бути використаний в подальшому для розробки способів

цілеспрямованого одержання нетекстурованих залізних покриттів шляхом введення в електроліт малих концентрацій металів, зокрема, міді.

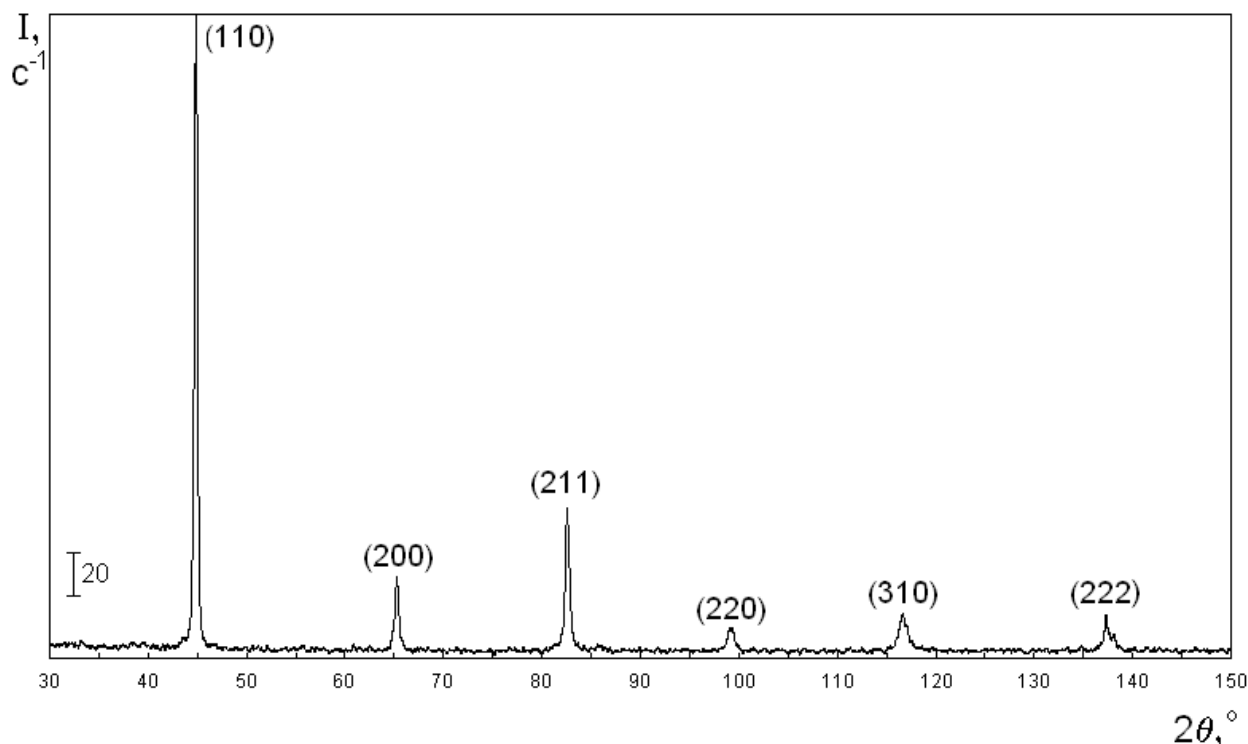


Рис. 5.13 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ) заліза (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що додатково містить 1 г/л міді

Зумовлене наявністю міді пригнічення формування аксіального орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , характерного для електрокристалізованого заліза, звичайно одержуваного за даних умов електролізу, можна пояснити наступним чином.

Загальновідомо, що при зануренні заліза (або сталі) у розчини солей міді відбувається контактне виділення останньої на поверхні заліза. Причиною цього є співвідношення електродних потенціалів цих двох металів (див. табл. 1.2). Очевидно, що в даному випадку при електроосадженні заліза з електроліту, що додатково містить мідь, також відбуваються процеси контактного виділення міді на сталевому катоді. На початкових стадіях електролізу, коли ще не сформований початковий компактний шар залізного покриття, вплив контактного виділення міді, очевидно, є найбільш вираженим.

У певному сенсі, завдяки наявності міді, дещо змінюється тип підкладки, на яку відбувається електроосадження, тобто електрокристалізація заліза відбувається вже не на суто сталевій підкладці, а на підкладці, покритій певним шаром міді, якщо і не компактним та суцільним, то принаймні, у вигляді окремих зародків. Така зміна характеру підкладки, вірогідно, і приводить до формування нетекстурованих покриттів через втрату впливу кристалічної будови сталевієї основи на початкові шари осадів заліза, що формуються на катоді.

Інший механізм впливу міді на факт формування нетекстурованих покриттів, може полягати в наступному. Характер і швидкість нуклеації при електроосадженні покриттів значною мірою визначається перенапруженням катода, тобто величиною відхилення потенціалу катода при електрокристалізації від його стандартного значення. Залежно від умов електролізу перенапруження може змінюватися в широкому інтервалі від  $10^{-3}$  до 2 В [52]. Для металів з об'ємноцентрованою кубічною решіткою відома [52] послідовність зміни переважних орієнтувань кристалів у покриттях із зростанням перенапруження катода:  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 310 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ . Відомо також, що залізо, відноситься до групи металів, для яких характерне порівняно високе перенапруження катода при електроосадженні (більше 0,1 В), в той час як мідь належить до групи металів, які осаджуються з меншим перенапруженням (десятки мВ) [52].

Таким чином, при введенні міді в електроліт залізнення, ймовірно, відбувається зменшення перенапруження катода і характерне для одержуваного за даних умов електролізу електрокристалізованого заліза (без легування) орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$  пригнічується, при цьому більш вірогідним стає формування попереднього орієнтування зазначеної послідовності  $\langle 110 \rangle$ , яке формується зазвичай в металах при низьких перенапруженнях катода, і взагалі зникнення переважних орієнтувань кристалів. Тобто, ймовірною причиною зникнення орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$  електрокристалізованого заліза є зменшення перенапруження катода при введенні іонів міді в електроліт залізнення.

Вірогідно, при електроосадженні заліза мають місце обидва запропонованих механізми впливу міді на особливості формування кристалографічної текстури покриттів, причому, очевидно, вплив контактного виділення міді переважає на початковому етапі процесу електролізу.

Кардинальна зміна орієнтувань кристалів супроводжується також істотними змінами в морфології покриттів, електроосаджених з електроліту, що містить іони міді (рис. 5.14).

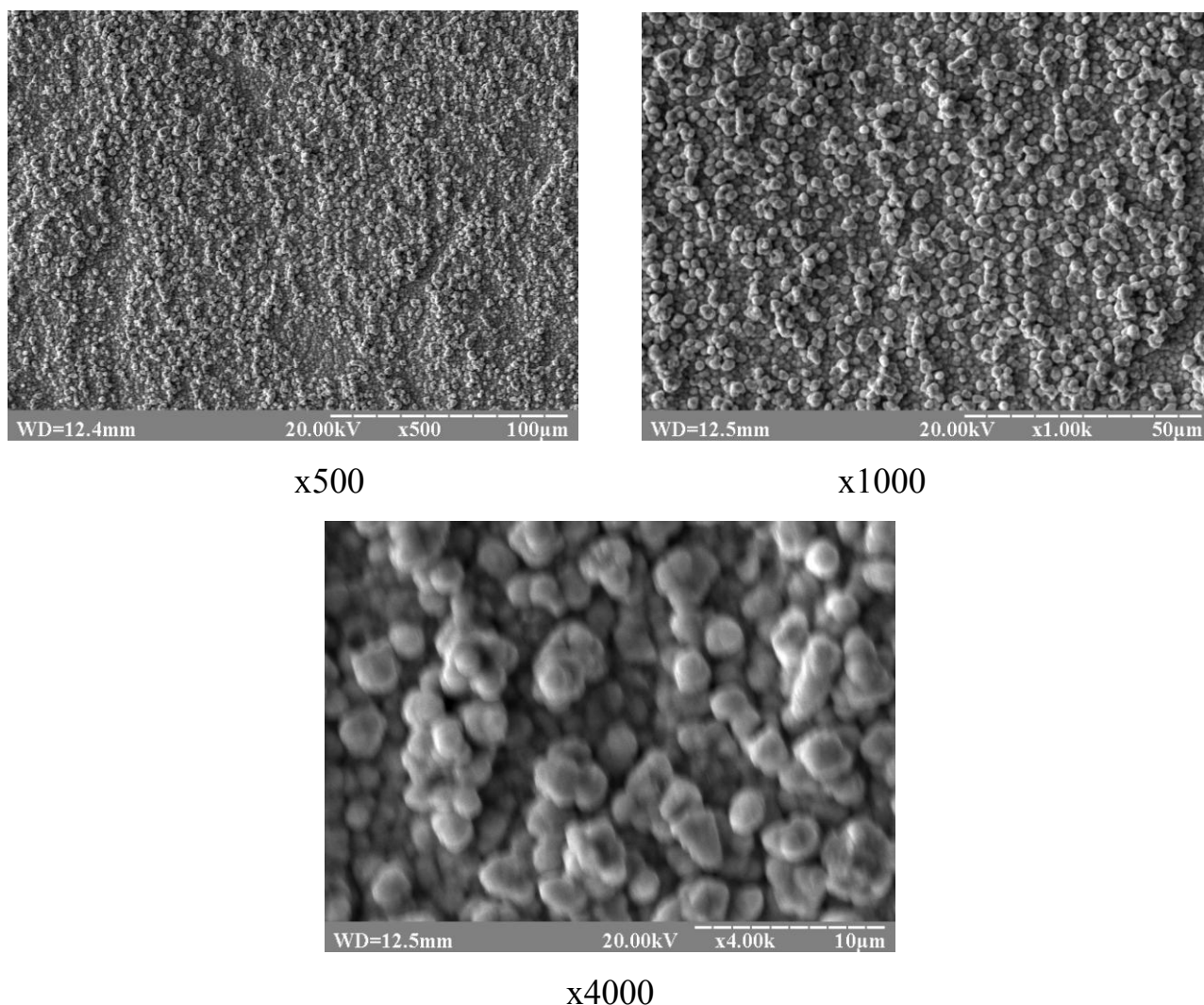


Рис. 5.14 Морфологія заліза (15 мкм), електроосадженого з електроліту, що додатково містить 1 г/л міді

У структурі поверхні таких покриттів переважають набагато більші (1,5-3 мкм) кристали, форма яких наближається до рівновісної (рис. 5.14), в той час

як електрокристалізоване залізо без легування представлене дрібними (менше 1 мкм) нерівновісними кристалами, які утворюють більш гладкий рельєф поверхні (див. рис. 3.9, а).

Формування більш крупних кристалів в електроліті, що містить іони міді, підтверджує зроблене вище припущення про зниження перенапруження катода, бо відомо [52], що зменшення перенапруження приводить до зниження швидкості утворення зародків і, як наслідок – до збільшення розмірів кристалів.

Подальше збільшення концентрації міді в електроліті до 5-10 г/л приводить до пригнічення осадження заліза і переважного осадження міді, яка при даних умовах електролізу не утворює компактних покриттів, придатних до практичного застосування.

Таким чином, методами рентгенівського аналізу вперше встановлено [13], що наявність міді в сульфатному електроліті залізнення перешкоджає формуванню характерного для електрокристалізованого заліза аксіального орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$ , що також супроводжується утворенням крупних рівновісних кристалів, не типових для електрокристалізованого заліза, осаджуваного з сульфатного електроліту.

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

### **5.3. Особливості морфології і фазового складу електрокристалізованих сплавів Fe-Sn**

Для пошуку загальних закономірностей формування структури і фазового складу електрокристалізованих сплавів на основі заліза становило певний інтерес дослідження сплавів системи Fe-Sn.

Згідно з діаграмою стану системи Fe-Sn фазовий склад цих сплавів відрізняється різноманітністю, отже, електрокристалізовані покриття такими

сплавами, очевидно, можуть містити як тверді розчини, так і інтерметаліди залежно від умов електроосадження і обраного електроліту.

Раніше формування тонкого (менше 0,01 мкм) шару інтерметаліду  $\text{FeSn}_2$  було виявлено нами при електроосадженні олова з сульфатного електроліту на сталеву підкладку [197]. Якщо електроосаджуване олово вступає у взаємодію з залізом сталевій основи, утворюючи інтерметалід, то при сумісному електроосадженні олова і заліза, очевидно, слід очікувати більш інтенсивного утворення інтерметалідних сполук.

Таким чином, метою даного етапу роботи стало виявлення особливостей формування структури, морфології і фазового складу електрокристалізованих сплавів Fe-Sn в залежності від концентрації іонів олова в сульфатному електроліті залізнення.

Проведені експериментальні дослідження показали [11], що спільне електроосадження заліза і олова з сульфатного електроліту не приводить до утворення компактних осадів, придатних до практичного застосування в якості покриттів металевих матеріалів.

Макроструктура таких покриттів має губчасту будову, осади легко відділяються від сталевій підкладки, що і ускладнює їх практичне використання.

Подальші електронно-мікроскопічні дослідження показали [11], що в структурі поверхні переважають крупні дендритні кристали (рис. 5.15), що утворюють при концентраціях олова в електроліті 5-10 г/л своєрідний комірчастий рельєф поверхні, який можна спостерігати вже при збільшеннях  $\times 100$  (рис. 5.16).

Характер зміни морфології вказує на те, що вплив заліза на процес формування покриттів, очевидно, має місце тільки при концентраціях олова в електроліті до 20 г/л (тобто при співвідношенні концентрацій Sn:Fe менше ніж 1:4), бо при цій концентрації в покриттях вже формується типова дендритна структура (рис. 5.15, в; рис. 5.17, в), характерна для чистого олова, електроосаджуваного з електролітів без органічних домішок. Розміри і



розгалуженість дендритних кристалів істотно відрізняються у порівнянні з дендритами, що формуються при менших концентраціях олова в електроліті. Тобто електроосадження заліза майже повністю пригнічується оловом при концентрації останнього в сульфатному електроліті вже на рівні 20 г/л і більше.

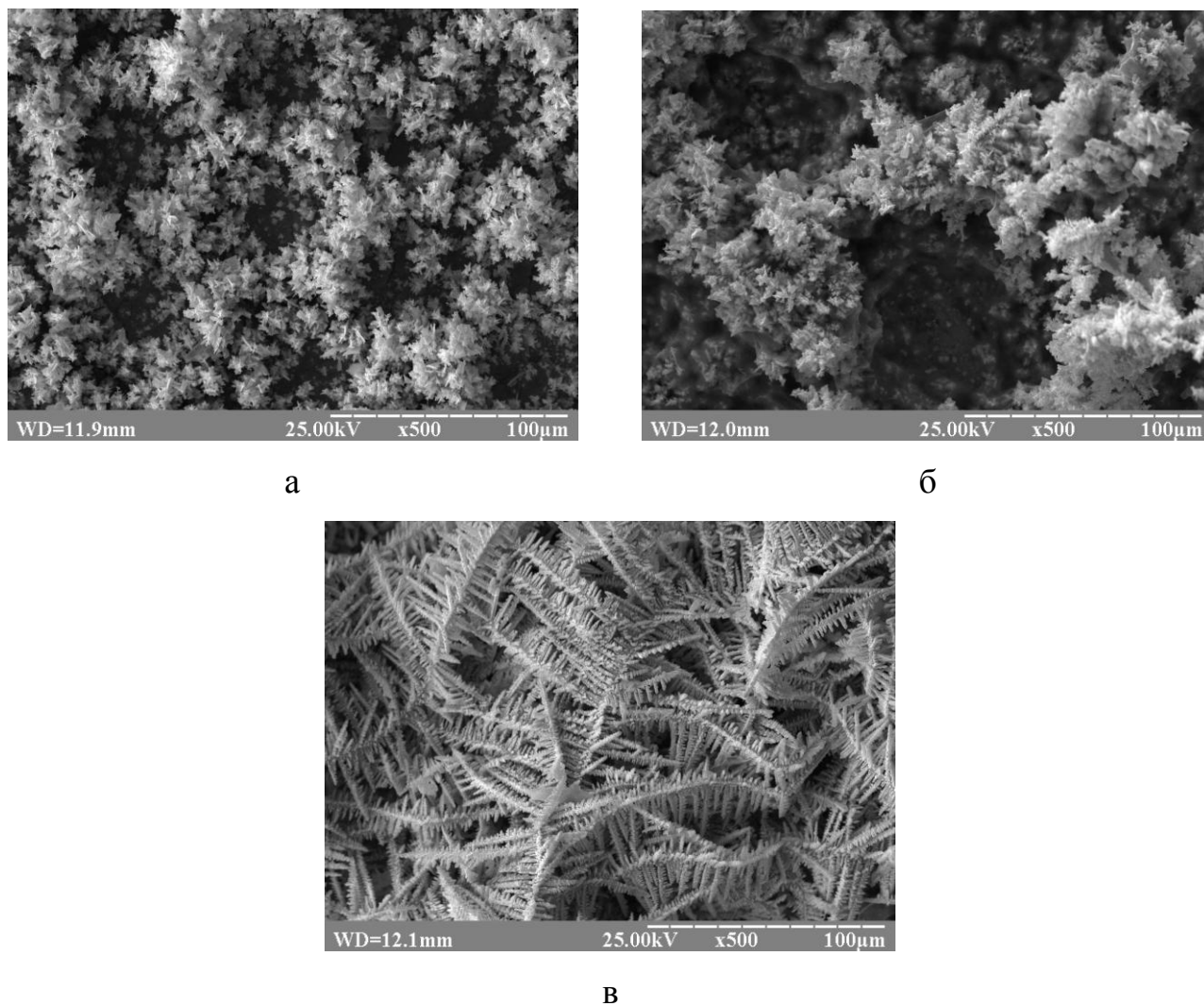


Рис. 5.15 Морфологія (x500) сплавів Fe-Sn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією олова: а – 5 г/л; б – 10 г/л; в – 20 г/л

Слід згадати, що швидкість осадження олова перевищує швидкість осадження заліза у зв'язку з тим, що значення стандартних електродних потенціалів цих металів складають -0,136 та -0,440 В для електрохімічних реакцій  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  та  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  відповідно. З урахуванням цих фактів і одержаних структурних даних подальші дослідження електрокристалізованих сплавів Fe-

Sn проводилися на зразках, осаджених з електроліту з малою концентрацією олова (5 г/л).

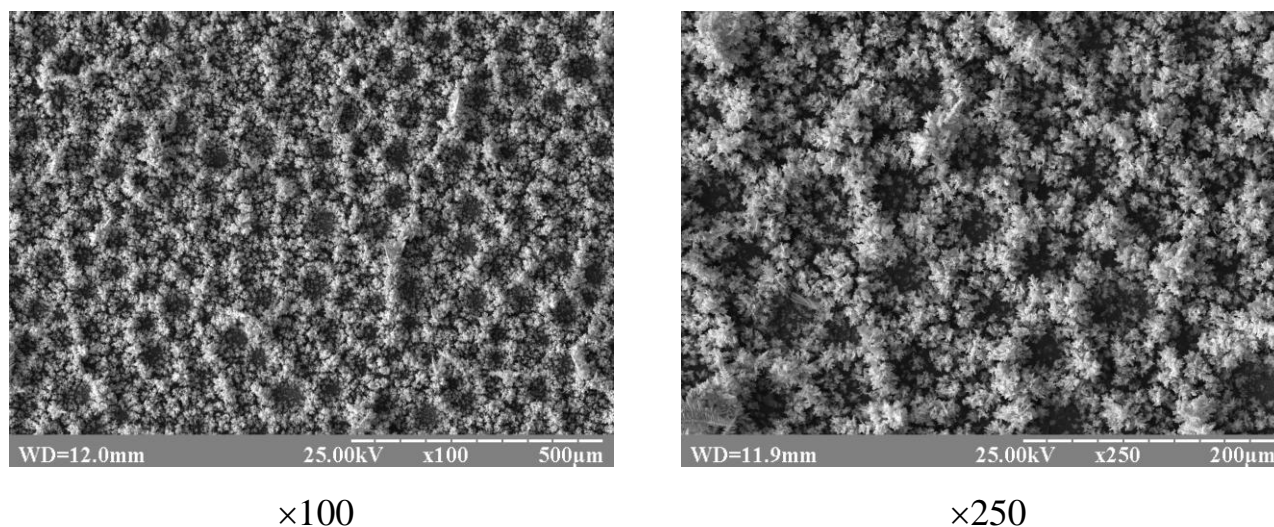


Рис. 5.16 Морфологія сплаву Fe-Sn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією олова 5 г/л

Механічне видалення губчастого шару дендритних кристалів з наступним електронно-мікроскопічним дослідженням поверхні показали, що на початкових стадіях електроосадження формується більш компактний шар покриття з кристалами досить рівновісної форми (рис. 5.18). Проте, слід відзначити істотну неоднорідність розмірів таких кристалів по поверхні покриття, що надалі, ймовірно, сприяє формуванню специфічного комірчастого рельєфу.

Рентгенівський фазовий аналіз таких зразків (після операції механічного видалення дендритів з поверхні покриттів) показав [11] наявність в їх складі як олова ( $\beta$ -Sn), так і заліза ( $\alpha$ -Fe), а також їх двох інтерметалідів –  $\text{FeSn}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{Sn}$  (рис. 5.19). При цьому порівняльний аналіз інтенсивностей дифракційних максимумів на одержаній дифрактограмі вказує на те, що вміст інтерметалідів у покриттях дуже невеликий (рис. 5.19), проте їх наявність не викликає сумнівів. Так, для ілюстрації зробленого висновку на рис. 5.20 наведена дифрактограма з рис. 5.19, масштаб якої по осі інтенсивностей є більшим у 4 рази, що дозволяє

чітко бачити наявність інтерметалідів у складі початкового компактного шару електрокристалізованого покриття Fe-Sn.

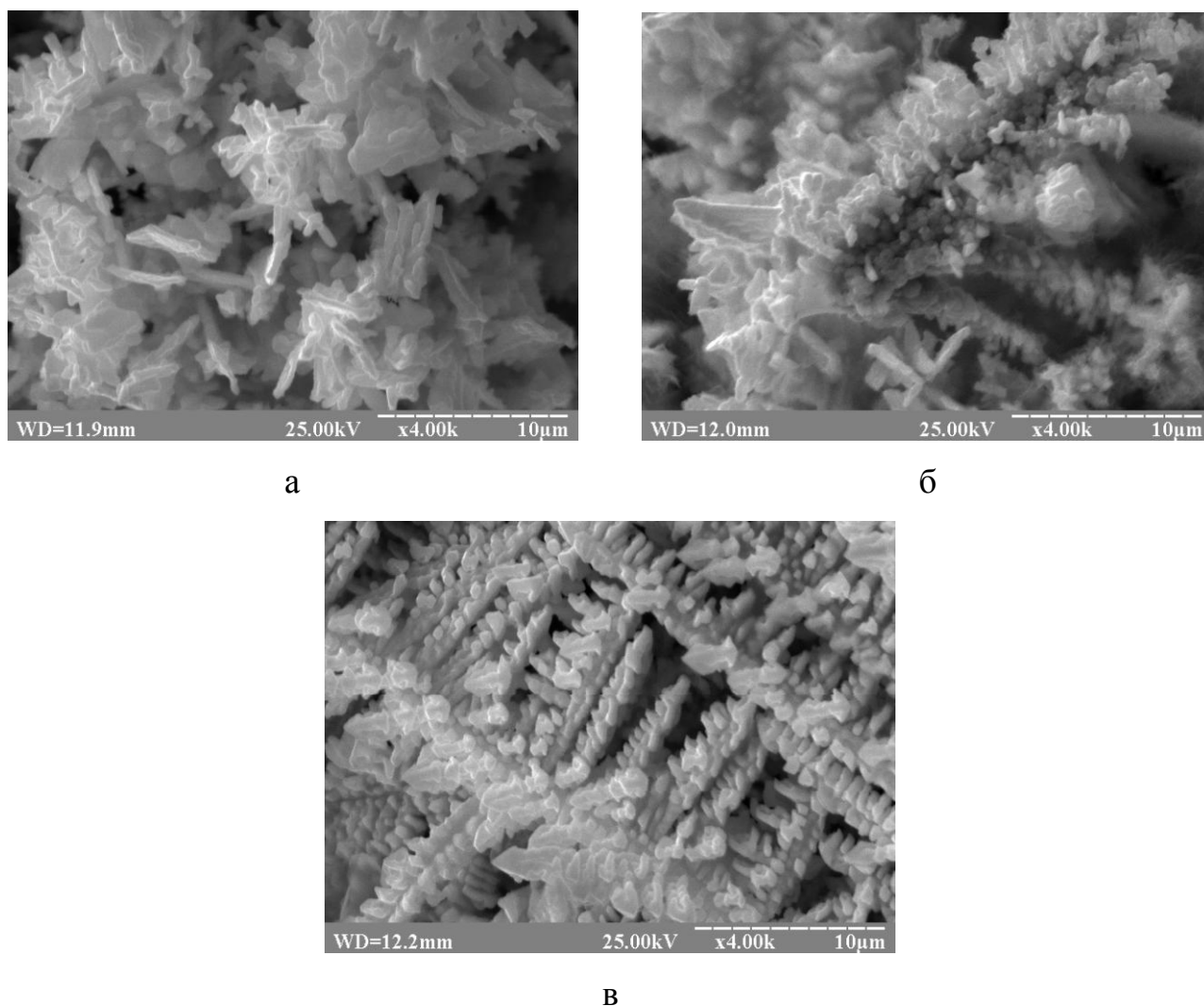


Рис. 5.17 Морфологія (x4000) сплавів Fe-Sn (15 мкм), лектросаджених з електролітів з концентрацією олова: а – 5 г/л; б – 10 г/л; в – 20 г/л

Для підвищення достовірності одержаних результатів, крім довідкових дифракційних даних винайдених інтерметалідів  $\text{FeSn}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{Sn}$  були ретельно проаналізовані дифракційні дані всіх інших відомих інтерметалідів заліза і олова, зокрема – таких сполук як  $\text{FeSn}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ , а також – наявні у картотеці дані оксидів олова і заліза, присутність яких у фазовому складі електрокристалізованих покриттів в результаті виконаного аналізу не виявлена.

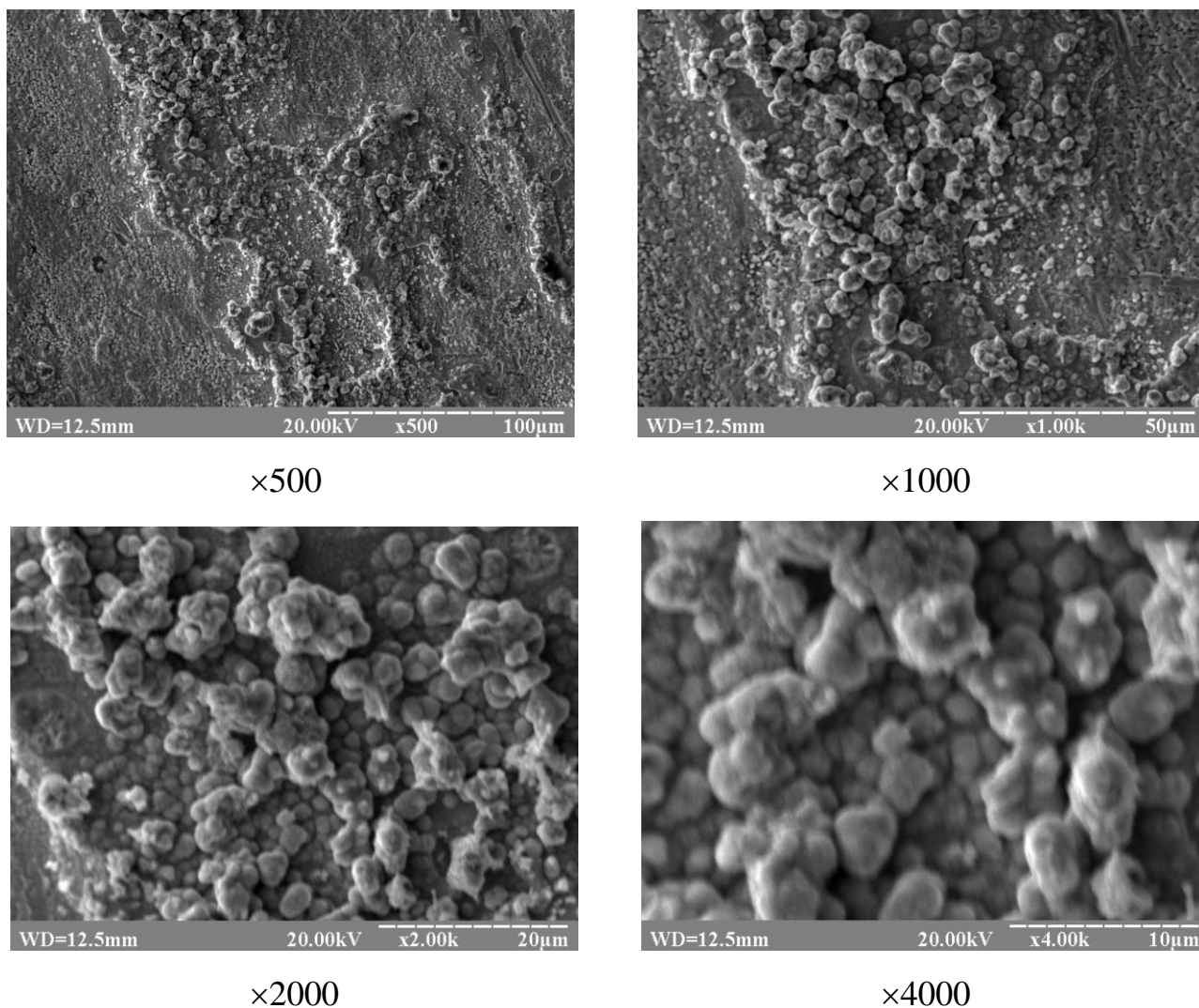


Рис. 5.18 Морфологія сплаву Fe-Sn (15  $\mu\text{m}$ ), електроосадженого з електроліту з концентрацією олова 5 г/л (після механічного видалення дендритів)

Таким чином, проведені експериментальні дослідження показали [11], що на відміну від розглянутих раніше хрому, нікелю, марганцю, що утворюють з залізом лише тверді розчини заміщення, при легуванні покриття оловом характерне утворення його інтерметалідів з залізом при їх спільному електроосадженні з сульфатного електроліту. Порівняльний аналіз впливу легуючих елементів на морфологію електрокристалізованих сплавів на основі заліза також показав [1], що утворення рівновісних кристалів у початковому шарі покриттів є спільною рисою впливу олова та міді.

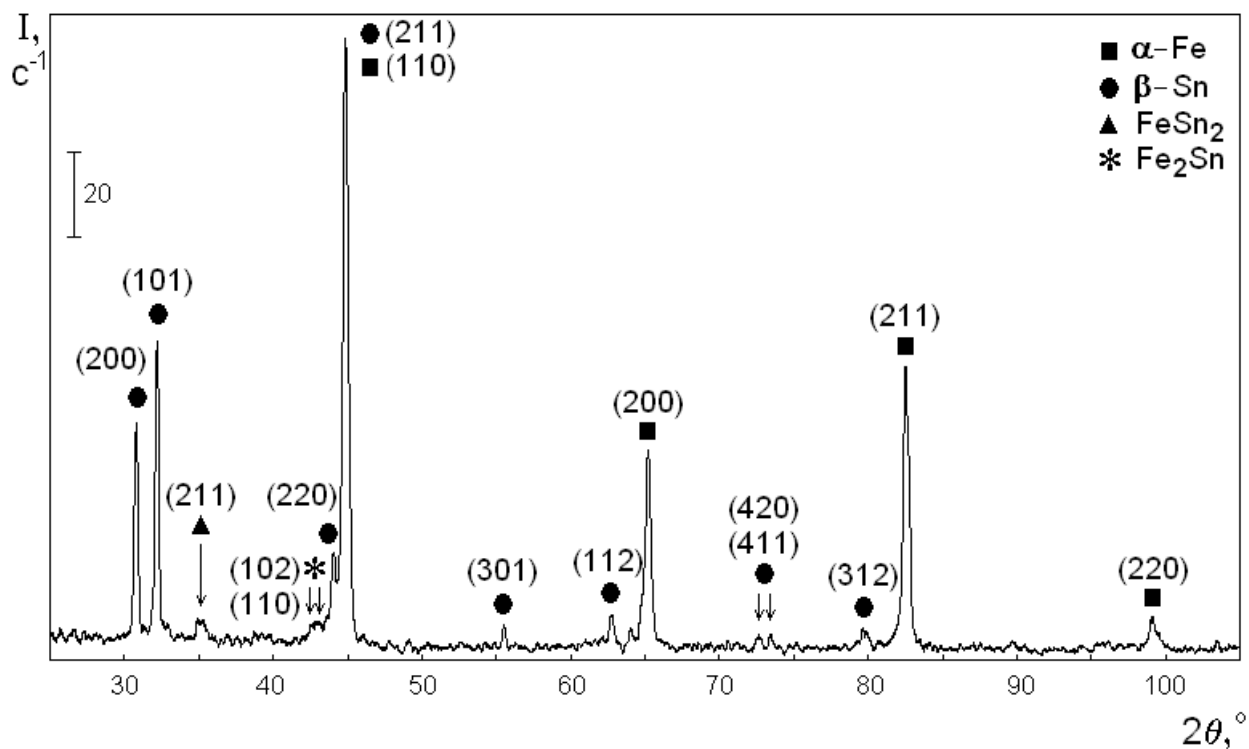


Рис. 5.19 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Sn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією олова 5 г/л

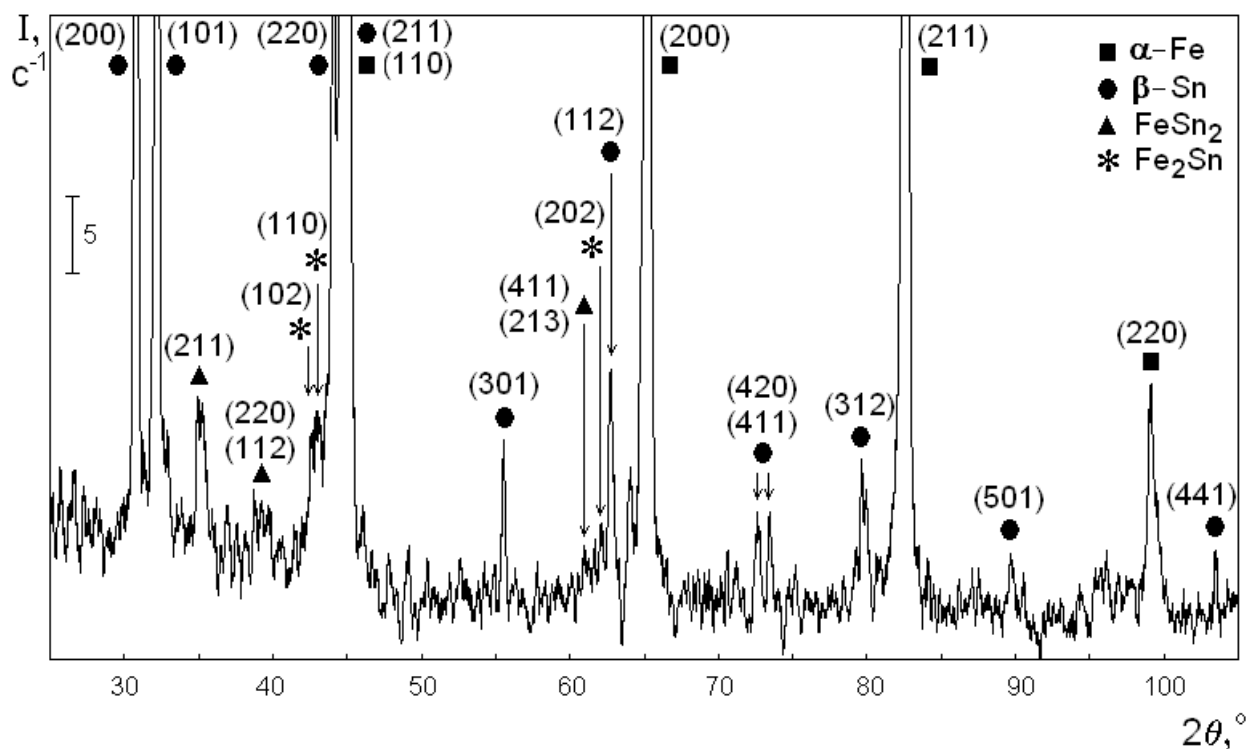


Рис. 5.20 Дифрактограма ( $Cu-K_{\alpha}$ ) сплаву Fe-Sn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією олова 5 г/л

Крім того, проведені дослідження впливу марганцю, міді та олова на морфологію, фазовий склад та кристалографічну текстуру одержаних покриттів дозволили розширити експериментальну базу для подальшого порівняльного аналізу [1, 28] впливу легуючих елементів на стукотроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза та формування за сукупністю одержаних результатів комплексу науково-технологічних засад інженерії поверхні електрокристалізованих сплавів заліза різних компонентних груп.

#### **5.4. Висновки з розділу**

У розділі наведені результати досліджень впливу марганцю, олова та міді на структуроутворення електрокристалізованого заліза.

1. Введення марганцю в сульфатний електроліт залізнення не приводить до суттєвих змін морфології 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.

2. Методами рентгенівського аналізу вперше 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). Одержаний результат може бути використаний для розробки способів цілеспрямованого одержання нетекстурованих залізних покриттів шляхом введення в електроліт малих концентрацій металів.

3. Встановлено, що у 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  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ .

4. 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.

## РОЗДІЛ 6

### МОРФОЛОГІЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗОВАНИМИ СПЛАВАМИ Fe-Zn

#### 6.1. Особливості структурування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з сульфатного електроліту

Дослідження макроструктури електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали наявність специфічного рельєфу поверхні і явно підвищеної шорсткості поверхні покриттів, помітних навіть неозброєним оком, що зумовило подальше застосування профілометрії та профілографії поверхні для більш детального вивчення її шорсткості.

Результати профілометрії поверхні показали [4], що найбільша шорсткість ( $R_a = 4,5$  мкм) спостерігається в покриттях Fe-Zn, осаджених з сульфатного електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, що відповідає вмісту 82% цинку в складі електрокристалізованих покриттів (табл. 6.1).

Зміна концентрації цинку в електроліті в ту або іншу сторону приводить до істотного зменшення шорсткості поверхні, що добре ілюструється характером одержаних профілограм (рис. 6.1).

Таблиця 6.1

Шорсткість поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn

Концентрація цинку в електроліті, г/л	1	5	10	20	40
Вміст цинку в покриттях, % (мас.)	9,9	82,0	90,3	92,9	99,8
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



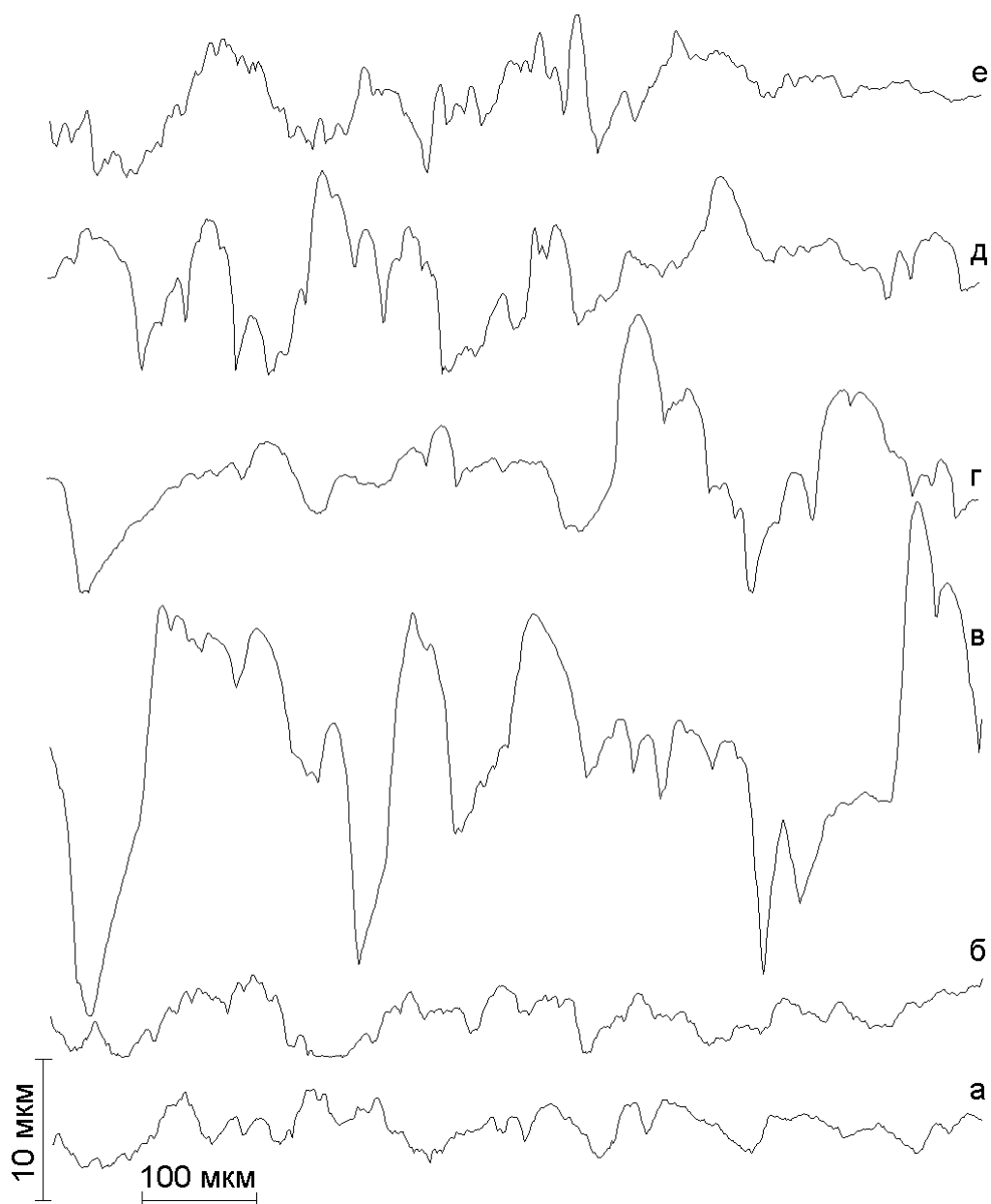
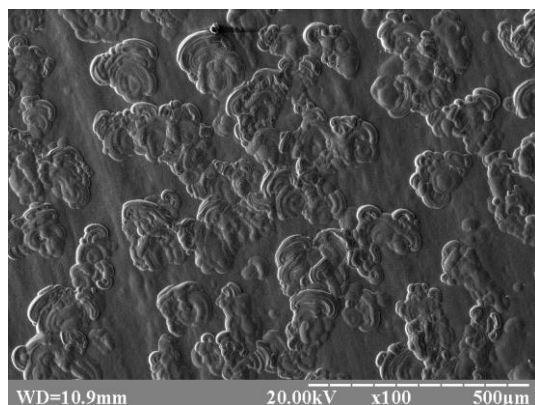


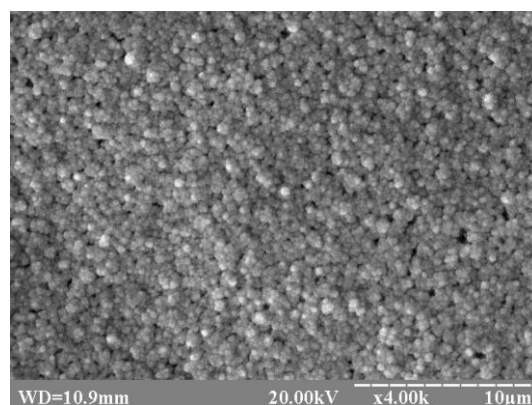
Рис. 6.1 Профілограми поверхні сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – підкладка; б – 1 г/л; в – 5 г/л; г – 10 г/л; д – 20 г/л; е – 40 г/л

Растрова електронна мікроскопія електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показала [4] (рис. 6.2), що причиною такої аномально підвищеної шорсткості є формування на поверхні покриттів специфічних рельєфних утворень без чіткого огранювання, найбільш яскраво виражених при концентрації цинку в електроліті 5 г/л (рис. 6.2, б).

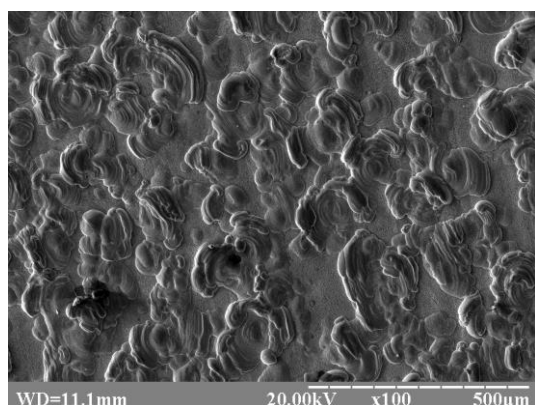
При концентрації цинку 1 г/л подібних утворень не виявлено взагалі (рис. 6.2, а), а поверхня сплаву нагадує поверхню заліза, електроосадженого з сульфатного електроліту при тих самих умовах електролізу (див. рис. 3.9, а), і відрізняється лише дещо більшими розмірами кристалів.



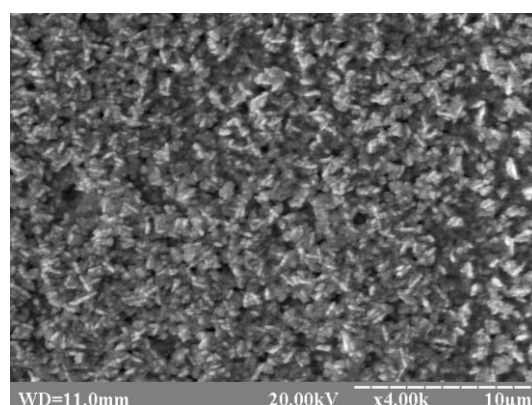
в (x100)



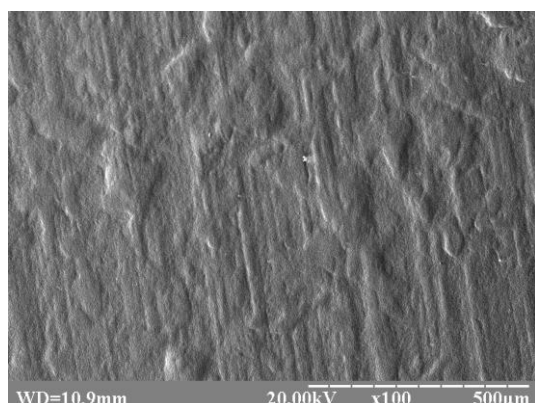
в (x4000)



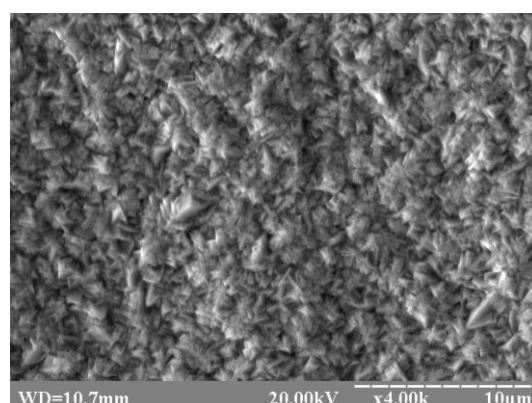
б (x100)



б (x4000)



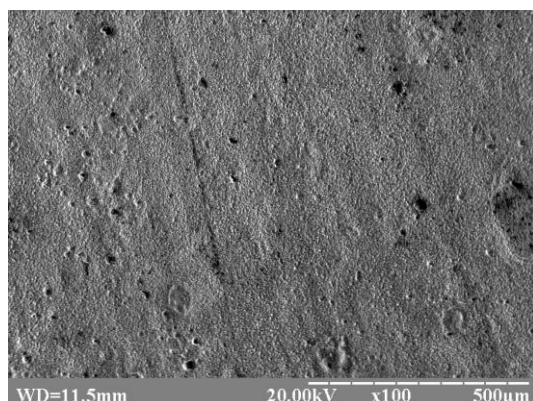
а (x100)



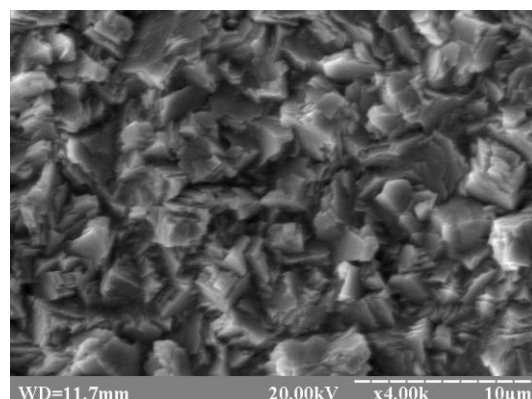
а (x4000)

Рис. 6.2 Морфологія сплавів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – 1 г/л; б – 5 г/л; в – 10 г/л

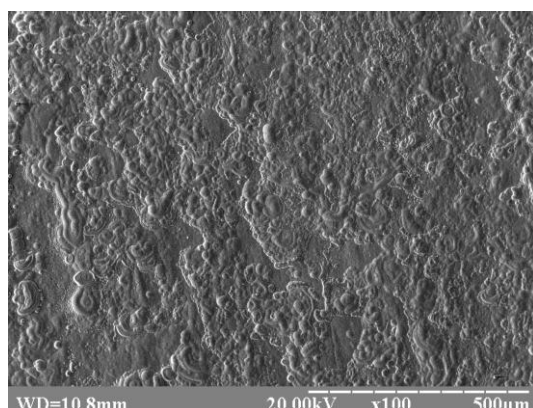
Збільшення концентрації цинку понад 5 г/л приводить до поступового зменшення рельєфності виявлених утворень і їх нівелювання відносно поверхні матриці (рис. 6.2, в; рис. 6.3, а). При концентрації цинку 40 г/л подібні утворення вже не проявляються зовсім, а склад та структура покриттів відповідає майже чистому цинку з характерними для осадів цього металу крупними кристалами (рис. 6.3, б).



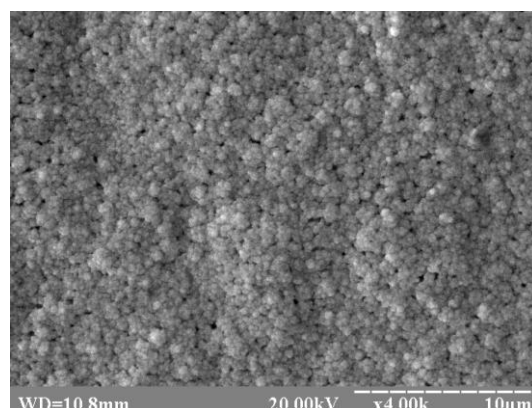
б (x100)



б (x4000)



а (x100)



а (x4000)

Рис. 6.3 Морфологія сплавів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – 20 г/л; б – 40 г/л

Більш детальне дослідження виявлених утворень при різних збільшеннях (рис. 6.2, б; рис. 6.4) показало [4], що вони являють собою не окремі кристали, а 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.

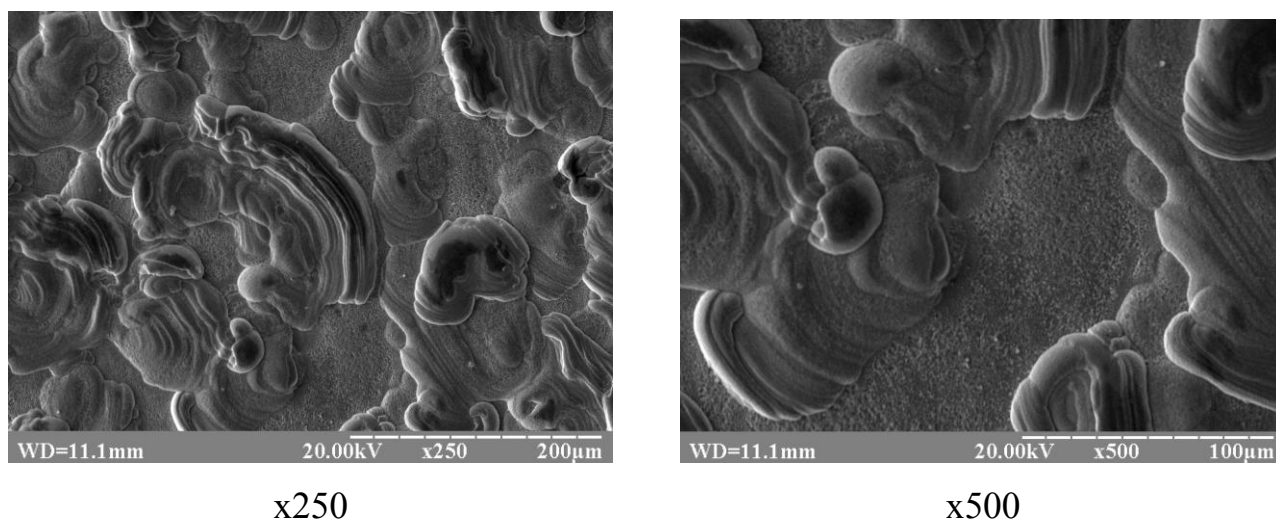
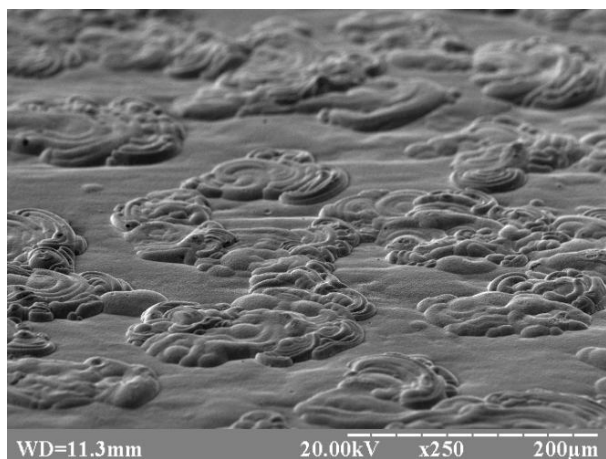


Рис. 6.4 Морфологія сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л

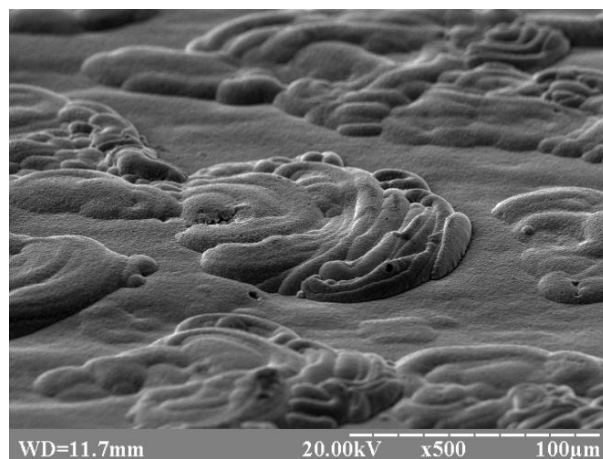
Проте, розміри, форма і взаємне розташування кристалів матриці і рельєфних утворень в межах кожної конкретної концентрації цинку подібні і візуально відрізняються незначно, хоча можна відзначити більш компактне розташування кристалів у рельєфних утвореннях у порівнянні з матрицею. Але зміна концентрації цинку в електроліті приводить до явної зміни форми дисперсних кристалів від витягнутої нерівновісної до більш рівновісної округлої.

Для кращої оцінки морфології рельєфних утворень додатково були одержані растрові електронно-мікроскопічні зображення поверхні зразків, розташованих під різними кутами нахилу до електронного пучка (рис. 6.5), які дозволяють скласти певне уявлення про тривимірне розташування структурних складових та рельєф поверхні досліджених сплавів.

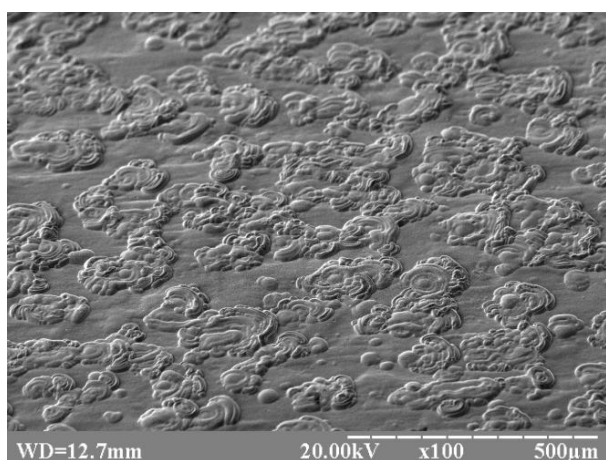
Для сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, додатково були проведені дослідження впливу товщини покриття на їх морфологію.



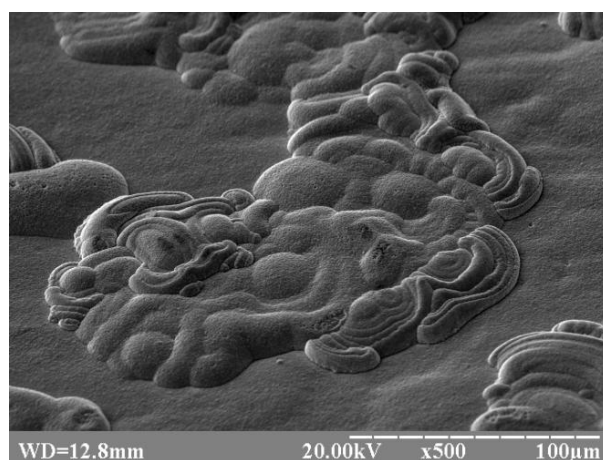
б (x250)



б (x500)



а (x100)



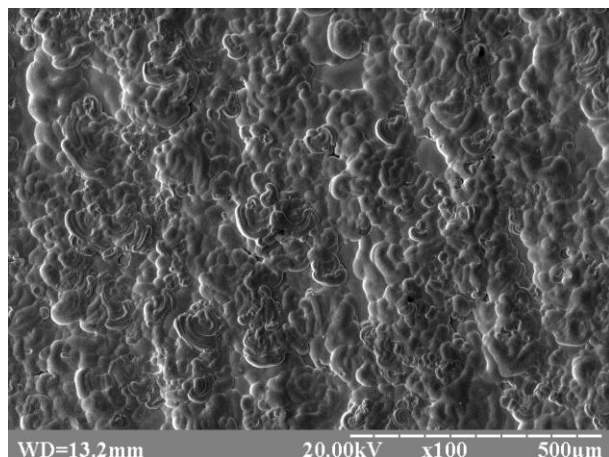
а (x500)

Рис. 6.5 Морфологія сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, похиле розташування зразка: а – кут нахилу  $60^\circ$ ; б –  $75^\circ$

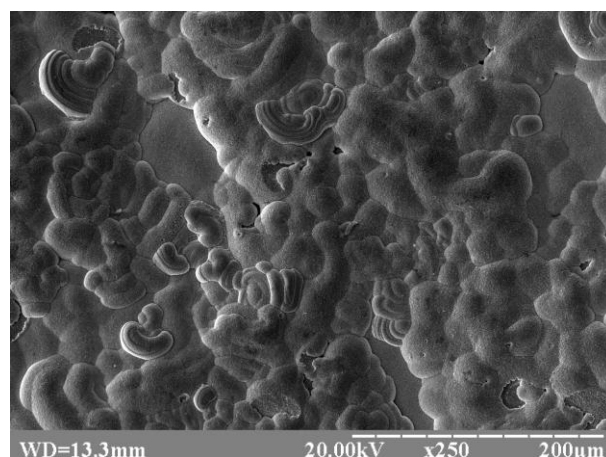
Збільшення товщини покриттів до 50 мкм приводить до росту відносної площі поверхні, що займають специфічні рельєфні утворення (рис. 6.6), у порівнянні з дослідженими вище покриттями завтовшки 15 мкм (рис. 6.2, 6.5). При цьому ділянки дрібнодисперсної матриці без рельєфних утворень на електронно-мікроскопічних зображеннях поверхні таких зразків майже відсутні (рис. 6.6). Тобто, рельєф поверхні в певному сенсі стає більш однорідним через загальне зменшення перепадів висоти структурних елементів. Окремі рельєфні утворення при такій товщині вже важко відрізняються і складають більш

суцільний та рівномірний, хоча, звісно, ще досить розвинений рельєф поверхні з високою шорсткістю.

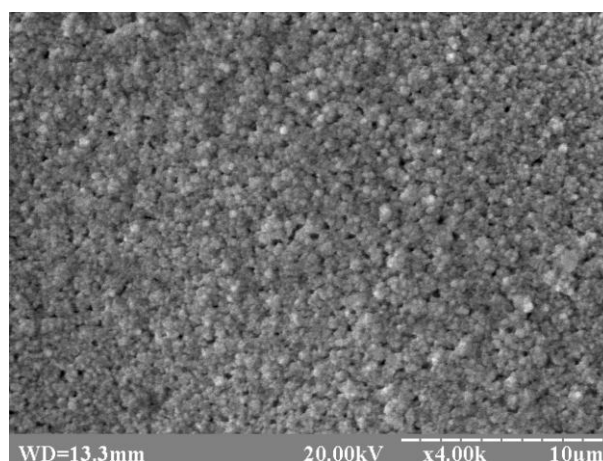
При цьому слід звернути увагу, що форма та розміри дрібних кристалів, що утворюють рельєфні утворення при товщині покриття 50 мкм, принципово не відрізняються від кристалів, які формують рельєф поверхні тонших покриттів (15 мкм).



x100



x250



x4000

Рис. 6.6 Морфологія сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, товщина покриття 50 мкм

Зменшення товщини досліджуваних покриттів Fe-Zn до 5 мкм цілком прогнозовано показало зменшення рельєфності специфічних утворень (рис. 6.7). При цьому їх кількість на одиницю поверхні мало відрізняється від

аналогічних покриттів завтовшки 15 мкм. Тобто, в діапазоні товщин від 5 до 15 мкм переважно відбувається висотне зростання рельєфних утворень, що сформувалися на початкових стадіях електроосадження, а в діапазоні від 15 до 50 мкм більше проявляється розростання даних утворень по поверхні покриття.

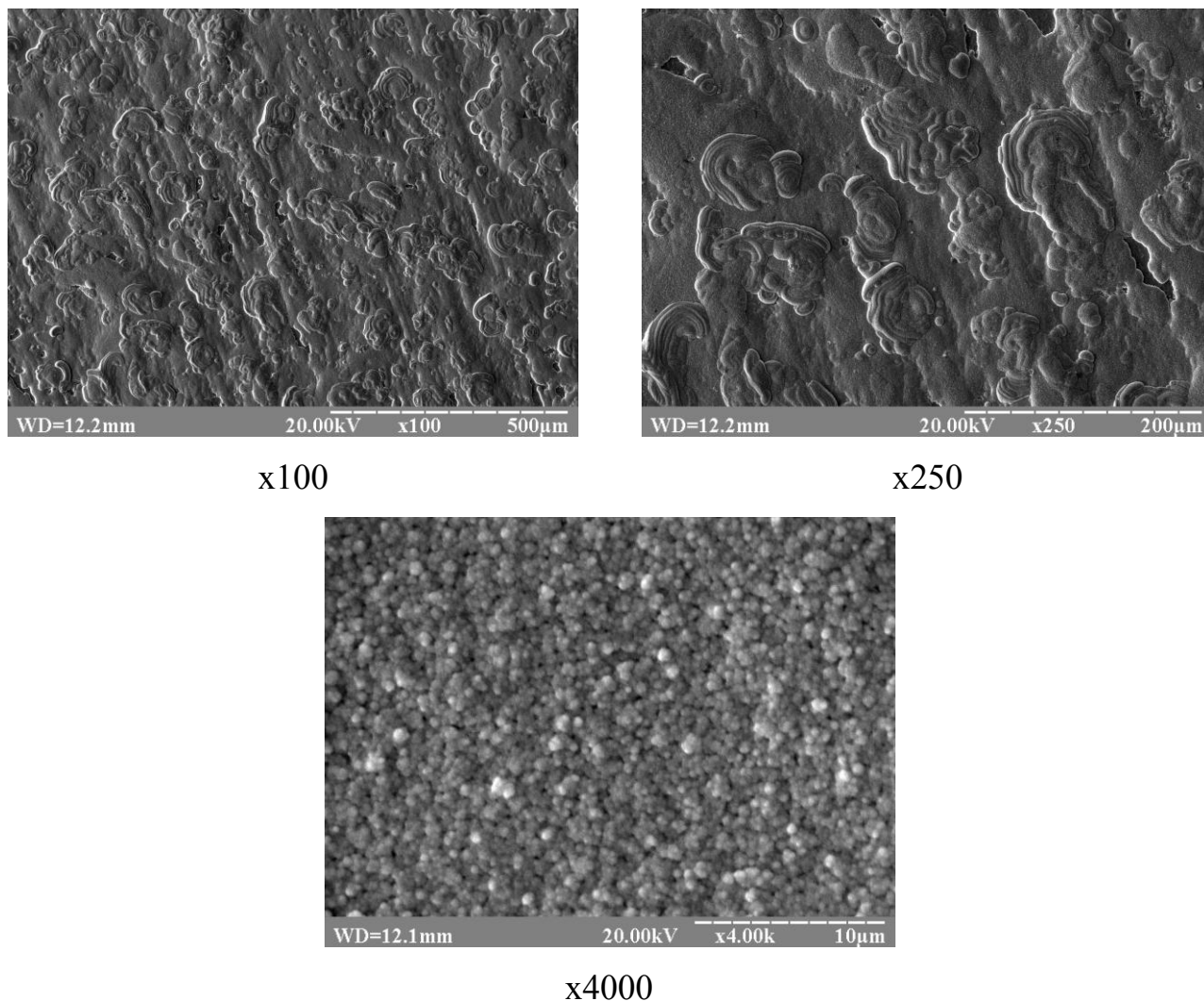


Рис. 6.7 Морфологія сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, товщина покриття 5 мкм

Проте, проаналізовані електронно-мікроскопічні зображення вказують на те, що поряд з процесами росту таких утворень також тривають процеси зародження і формування їх нових представників на всіх досліджених товщинах зразків.

Розміри дрібних кристалів, утворюючих як структуру рельєфних утворень, так і матриці на цій товщині (5 мкм) є дещо більшими, ніж для досліджених вище товщин (15 та 50 мкм). Проте, досить рівновісна округла форма кристалів зберігається для всіх досліджених зразків, одержаних з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л.

Через специфічність виявлених рельєфних утворень, які не спостерігаються в інших сплавах заліза, становило певний інтерес дослідження тонких електрокристалізованих покриттів сплавом Fe-Zn (рис. 6.8) для вивчення процесів їх зародження на малих товщинах.

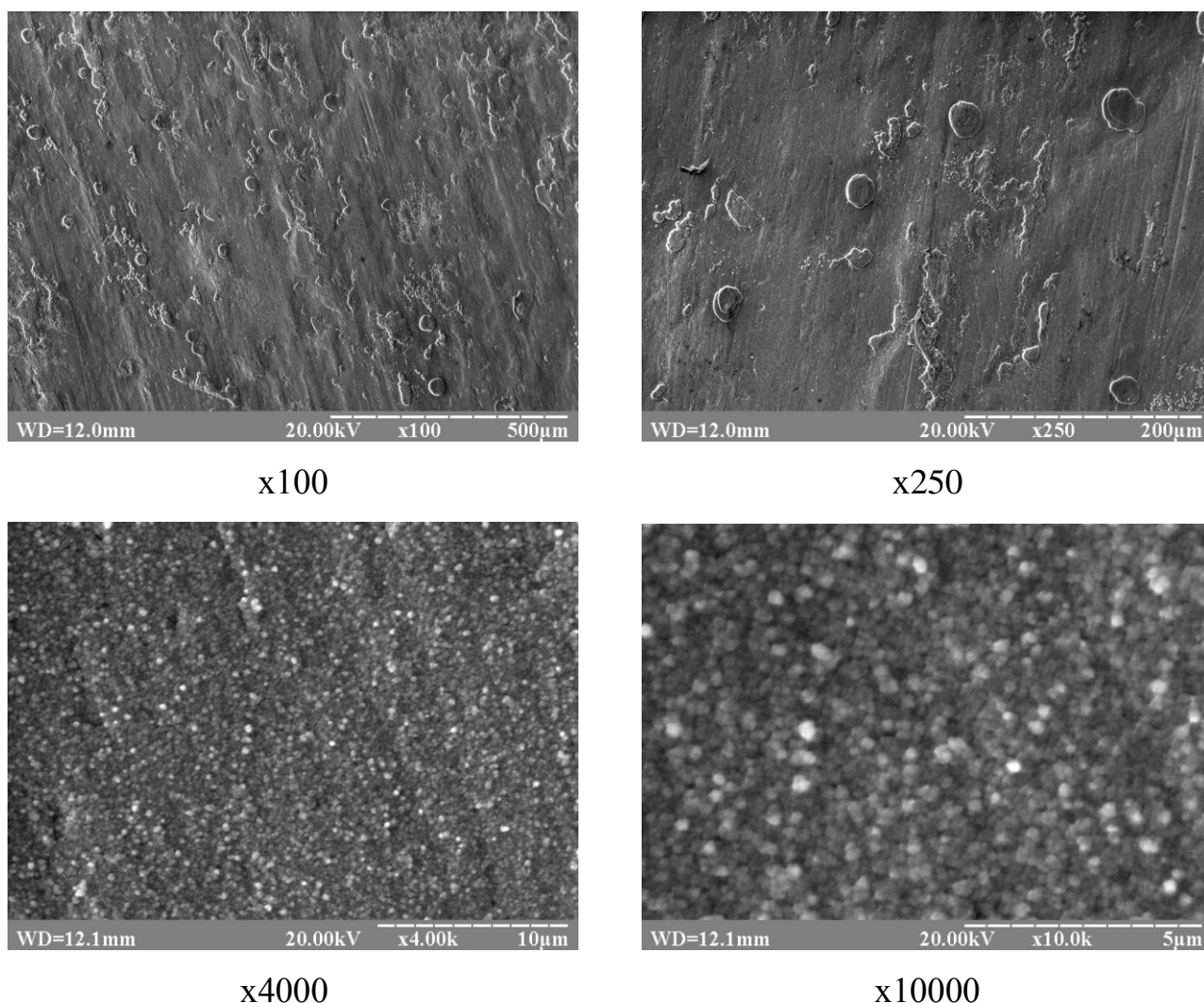


Рис. 6.8 Морфологія сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, товщина покриття 1 мкм



При найменшій дослідженій товщині покриттів (1 мкм) на електронно-мікроскопічних зображеннях структури електрокристалізованого сплаву Fe-Zn можна спостерігати початкову стадію формування рельєфних утворень (рис. 6.8), які при такій товщині є ще слабо розвиненими і розташованими переважно окремо. Форма найбільших з них наближається до правильної округлої без явних перепадів висоти у межах одного утворення. Як можна спостерігати на одержаних зображеннях поверхні (рис. 6.8), рівновісні кристали, формуючі структуру покриття, в цьому випадку є дуже дрібними і найбільш неоднорідними за розмірами серед усіх досліджених товщин покриття (1-50 мкм).

У зв'язку з виявленими особливостями морфології електрокристалізованих сплавів Fe-Zn [4] виникла необхідність дослідження як складу покриттів в цілому, так і окремо кристалів матриці і рельєфних утворень, що зумовило застосування як рентгенівського фазового аналізу, так і рентгеноспектрального мікроаналізу.

Результати дослідження фазового складу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали [6], що при малих концентраціях цинку в електроліті (1 г/л) в покриттях утворюється лише твердий розчин цинку в  $\alpha$ -Fe –  $\alpha$ -фаза (рис. 6.9), на що вказує деякий кутовий зсув дифракційних максимумів у порівнянні із зразками чистого електрокристалізованого заліза без легування, дослідженими раніше (рис. 3.6). Слід зазначити, що характерне для чистого електрокристалізованого заліза аксіальне орієнтування кристалів  $\langle 211 \rangle$  в даному випадку є менш вираженим.

Подальше підвищення концентрації цинку в електроліті приводить до формування додаткових фаз. Так, при концентрації цинку 5 г/л у складі електрокристалізованих покриттів після ретельного аналізу дифрактограм [6, 32] були виявлені такі фази (в порядку зменшення інтенсивностей дифракційних максимумів): невідома фаза з решіткою  $\alpha$ -Fe; інтерметаліди  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  ( $\Gamma$ -фаза), твердий розчин заліза в цинку ( $\eta$ -фаза), а також згадана вище  $\alpha$ -фаза (рис. 6.10).

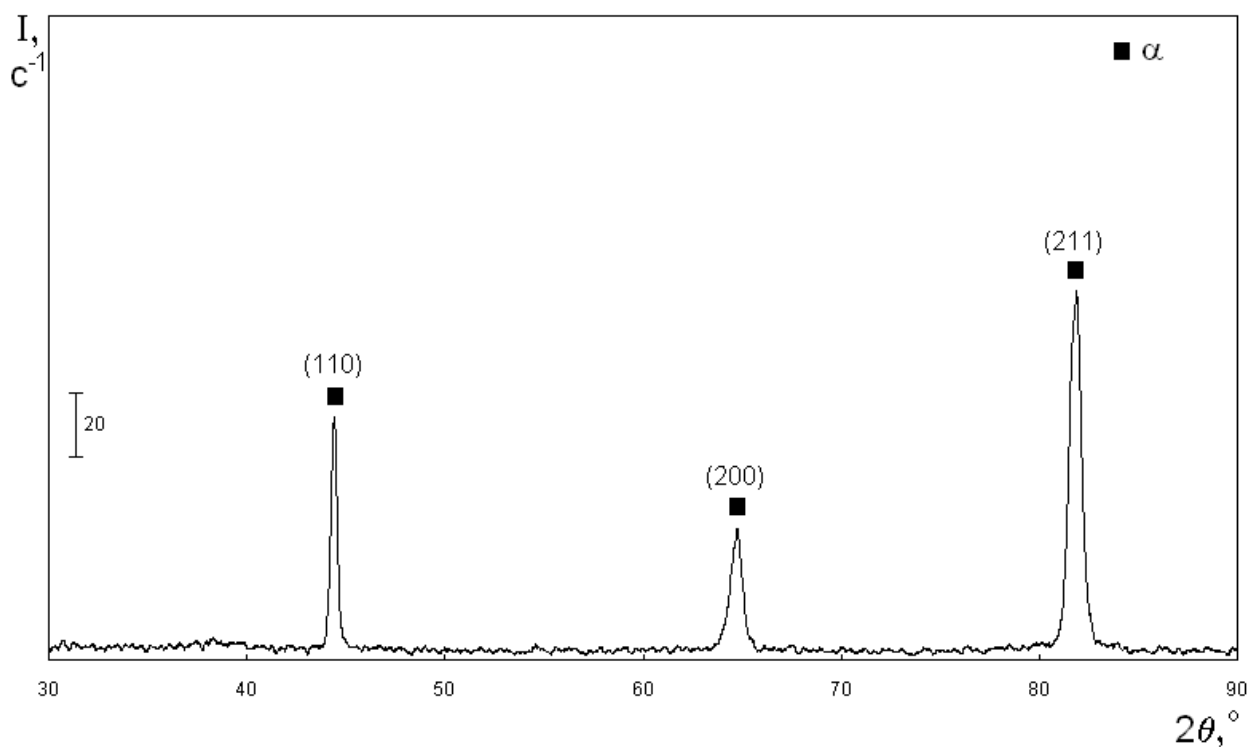


Рис. 6.9 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 1 г/л

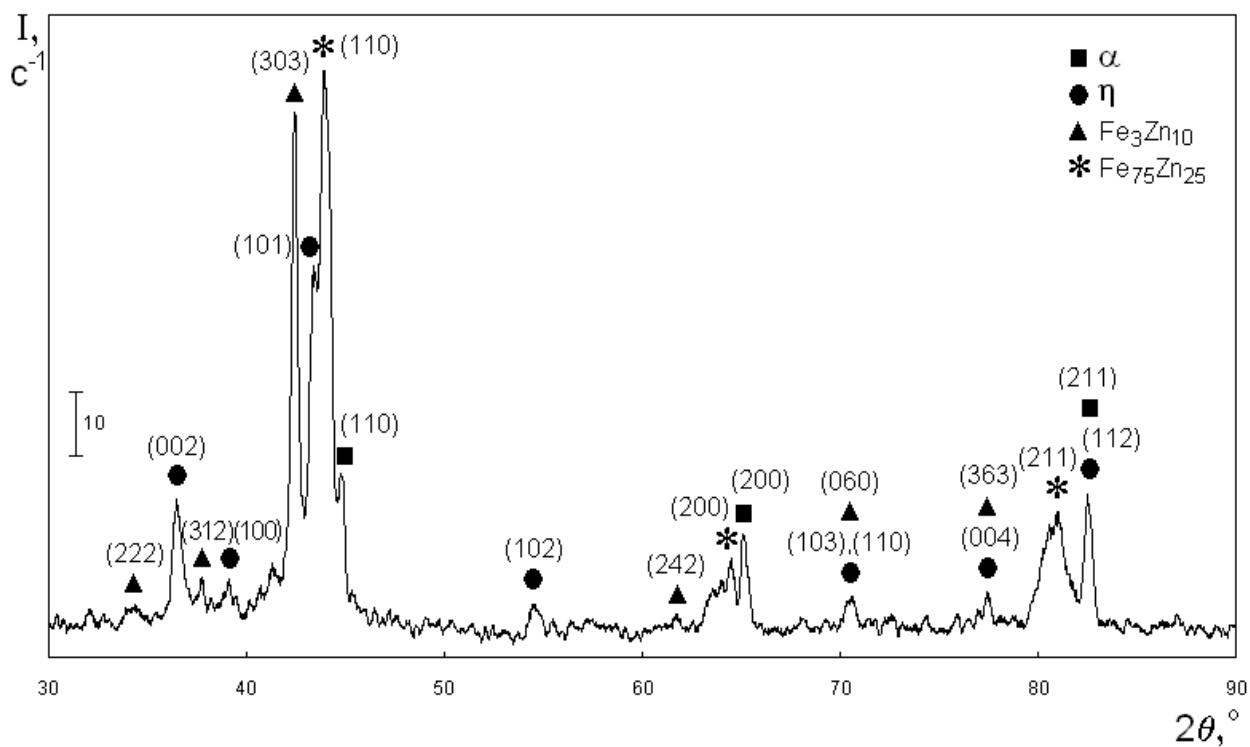


Рис. 6.10 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л

Наявність  $\alpha$ - і  $\eta$ -фаз є типовою для електрокристалізованих залізоцинкових сплавів. Інтерметалід  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  відомий у літературі як ( $\Gamma$ -фаза) має складну кубічну решітку типу  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  [276] і був також виявлений в електрокристалізованих Fe-Zn покриттях раніше [163].

Кутове 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 положенням максимумів ідентифікованої  $\alpha$ -фази. Однак значний зсув максимумів невідомої фази свідчить про більш високу концентрацію цинку в твердому розчині, ніж у  $\alpha$ -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.

Виявлена фаза з решіткою  $\alpha$ -Fe є близькою за складом до описаної в літературі [277] фази  $\text{Fe}_{67}\text{Zn}_{33}$ , одержаної металургійним способом. Оскільки про виявлення подібної фази в електрокристалізованих сплавах Fe-Zn в літературних джерелах не згадується, здобувачем було проведено прецизійне визначення періоду решітки за положенням центру тяжіння дифракційних максимумів з подальшим обчисленням концентрації твердого розчину з урахуванням пружної деформації решітки  $\alpha$ -Fe, зумовленої розчиненими атомами цинку згідно з методикою Любарди (Lubarda).

Результати розрахункового визначення періоду решітки твердого розчину цинку в  $\alpha$ -Fe із застосуванням чисельних методів наведені в табл. 6.2.

Щоб мінімізувати вплив залишкових внутрішніх напружень, характерних для електрокристалізованих покриттів, на результати розрахунків, як еталон кутового положення дифракційних максимумів заліза використовували не табличні дані, одержані, як відомо, для порошкових матеріалів без макронапружень, а дані про кутове положення максимумів електрокристалізованих залізних покриттів одержаних з сульфатного електроліту за аналогічних умов осадження.

Розрахункові значення періоду кристалічної решітки твердих розчинів  
заміщення на основі  $\alpha$ -Fe в залежності від вмісту цинку

Вміст цинку, %	Період решітки, Å	Вміст цинку, %	Період решітки, Å
1,0	2,8681	16,0	2,8940
2,0	2,8698	17,0	2,8959
3,0	2,8715	18,0	2,8977
4,0	2,8731	19,0	2,8995
5,0	2,8748	20,0	2,9014
6,0	2,8765	21,0	2,9033
7,0	2,8782	22,0	2,9051
8,0	2,8799	23,0	2,9070
9,0	2,8816	24,0	2,9089
10,0	2,8834	25,0	2,9109
11,0	2,8851	26,0	2,9128
12,0	2,8869	27,0	2,9147
13,0	2,8887	28,0	2,9167
14,0	2,8904	29,0	2,9187
15,0	2,8922	30,0	2,9207

У результаті розрахунків встановлено [6], що склад виявленої невідомої фази з об'ємноцентрованою кубічною кристалічною решіткою є близьким до  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ .

Підвищення концентрації цинку в електроліті до 10 г/л не приводить до якісних змін фазового складу, але істотно змінює співвідношення фаз, про що можна судити за інтенсивністю дифракційних максимумів (рис. 6.11). 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.

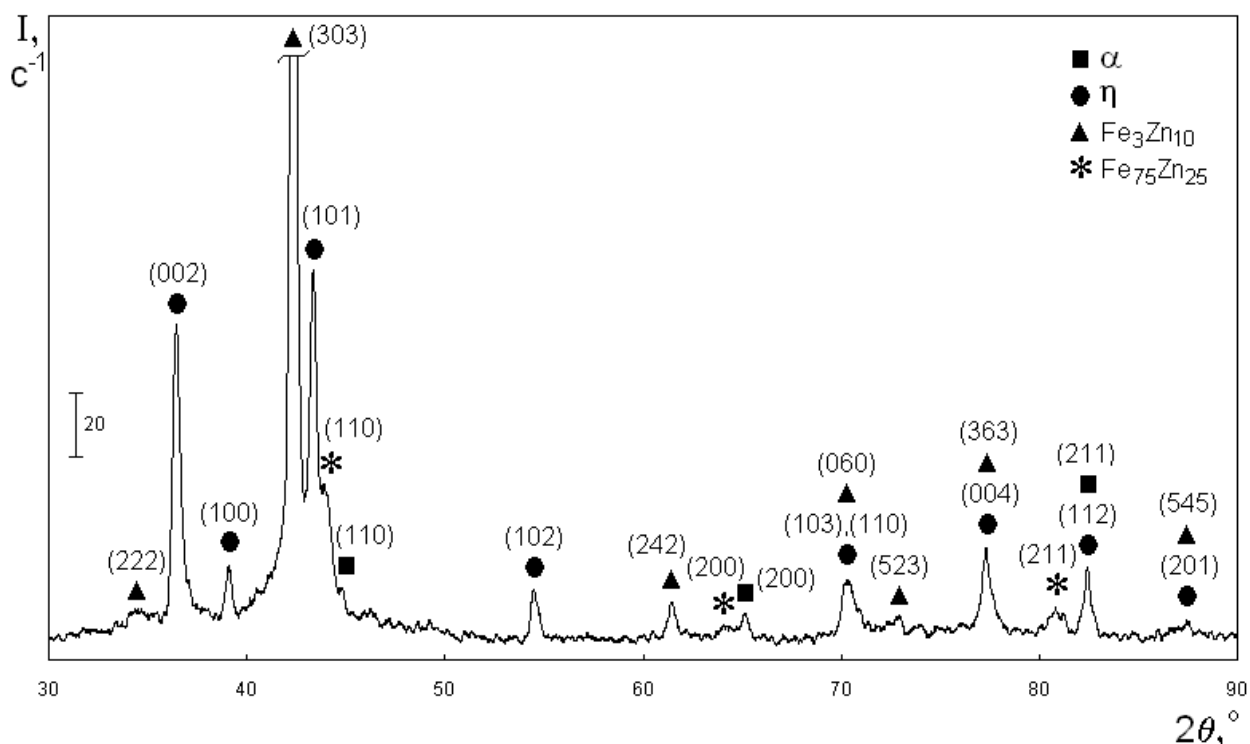


Рис. 6.11 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л

Більш наочно зміна співвідношення фаз із зростанням концентрації цинку в електроліті представлена на рис. 6.12, де наведено фрагменти дифрактограм, представлених на попередніх рис. 6.9-6.11, в кутовому інтервалі  $40\text{-}46^\circ$ , куди потрапляють найбільш інтенсивні максимуми всіх виявлених фаз.

Так, при концентрації цинку 5 г/л на дифрактограмі максимум (110)  $\alpha$ -фази зникає, замість нього з'являється інтенсивний дифракційний максимум (110) подібної до неї фази з об'ємноцентрованою кубічною решіткою, але з більшим вмістом цинку  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , дещо менш інтенсивний, проте достатньо сильний, максимум (303) інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та менш виражений максимум (101)  $\eta$ -фази з високим вмістом цинку.

Збільшення концентрації цинку в електроліті до 10 г/л приводить до стрімкого росту інтенсивності дифракційного максимуму (303) інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та істотного підвищення інтенсивності максимуму (101)  $\eta$ -фази. При цьому максимум (110) нової фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  майже зникає з дифрактограми електрокристалізованого сплаву.

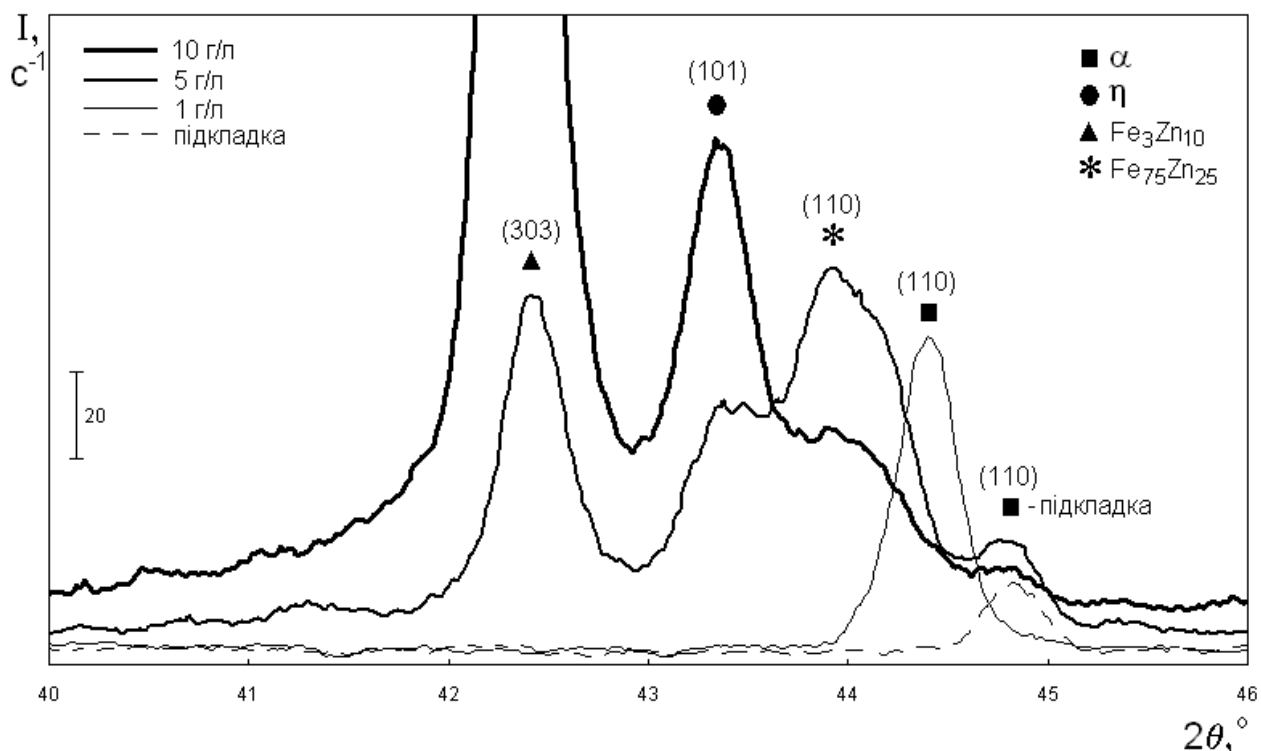


Рис. 6.12 Фрагменти дифрактограм ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку, що ілюструють зміну фазового складу покриттів

Подальше збільшення концентрації цинку в електроліті приводить до поступового зменшення кількості фаз  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  і  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ . Дифрактограми покриттів, осаджених з електроліту з концентрацією цинку 20 г/л (рис. 6.13), відрізняються від зразків, одержаних при попередній дослідженій концентрації 10 г/л (рис. 6.11), меншою інтенсивністю ліній фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , проте інтерметалід  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  ще залишається домінуючою фазою у складі електрокристалізованого залізо-цинкового сплаву. Проте, подальше збільшення концентрації електроліту приводить до зменшення кількості інтерметаліду – практично до повного його зникнення при концентрації цинку 40 г/л, коли фазовий склад електрокристалізованих покриттів представлений переважно  $\eta$ -фазою із зневажливо малою кількістю інтерметаліду та  $\alpha$ -фази (рис. 6.14).

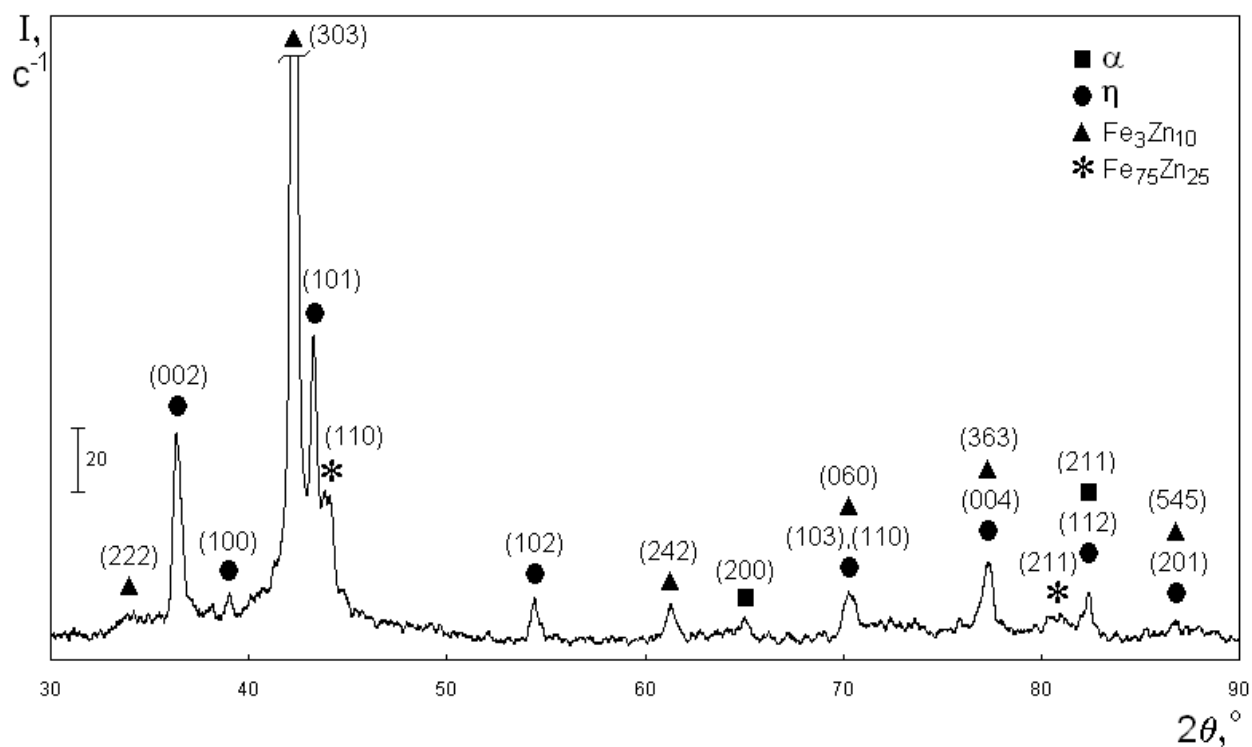


Рис. 6.13 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 20 г/л

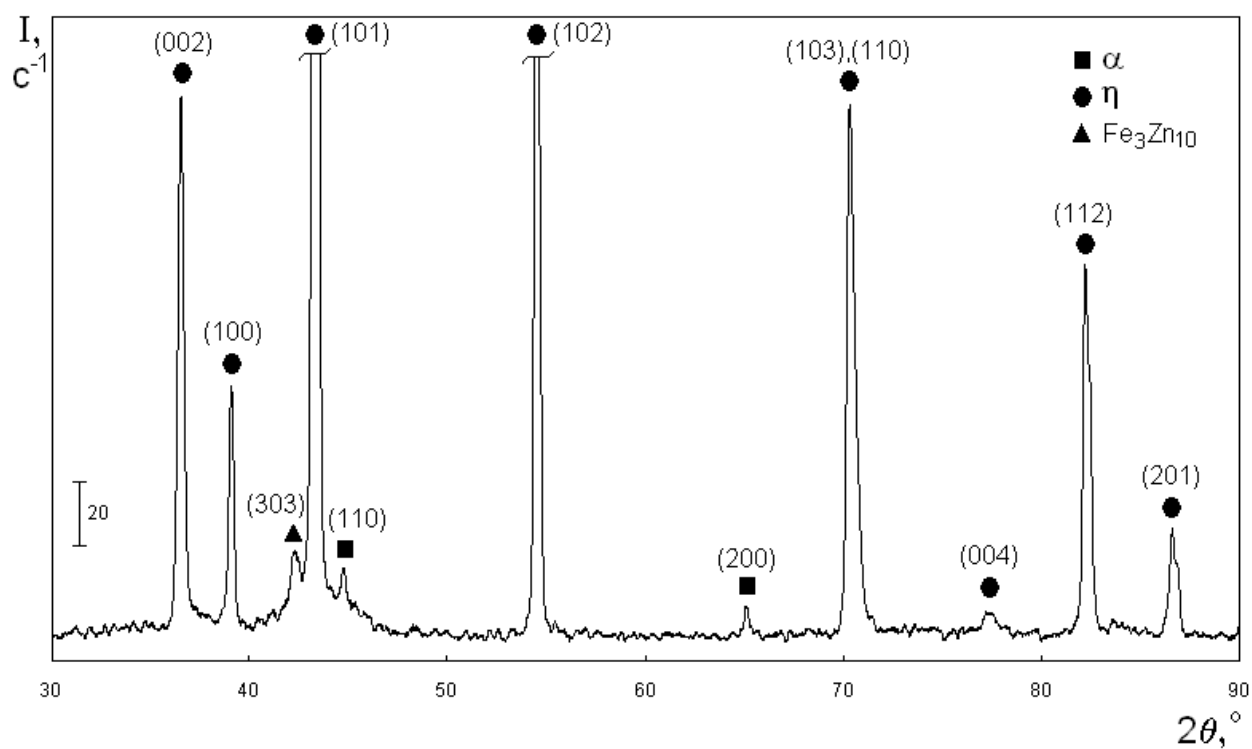


Рис. 6.14 Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) сплаву Fe-Zn (15 мкм), електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 40 г/л

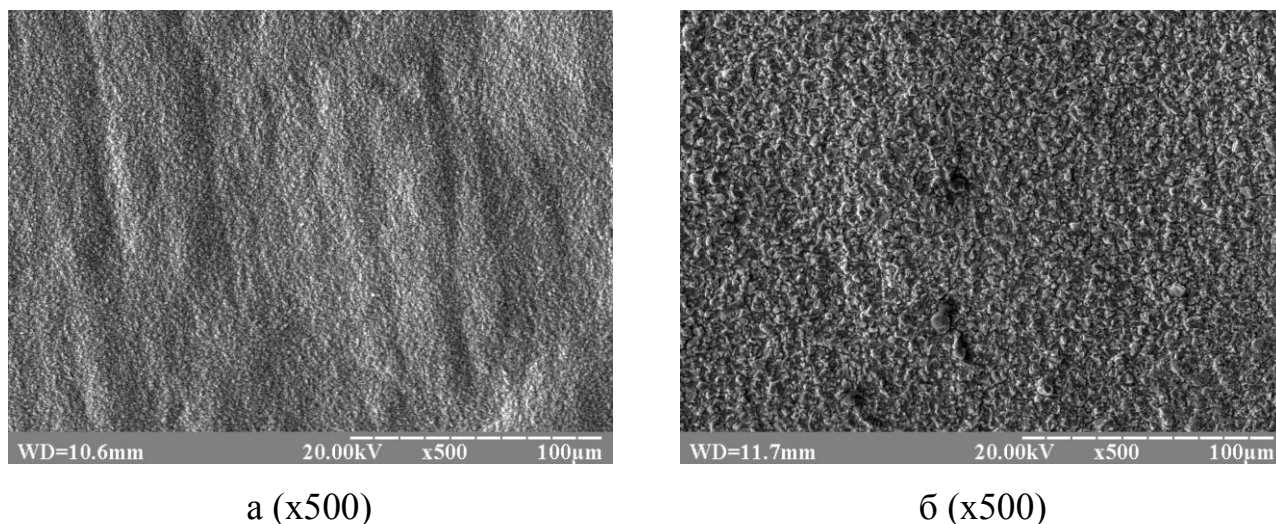
Одержані результати дослідження фазового складу дають підставу вважати, що описане вище формування специфічних рельєфних утворень, що приводять до аномального росту шорсткості поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, може бути пов'язане саме з формуванням виявленої фази Fe<sub>75</sub>Zn<sub>25</sub>, 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. Крім того, застосування цього методу зумовлене також тим фактом, що структура електрокристалізованих сплавів Fe-Zn є багатофазовою і подальший інтерес становило дослідження складу окремих структурних складових, що враховуючи малий розмір кристалів, вимагає застосування методів з досить високою роздільною здатністю.

Оскільки структури сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку 1 г/л і 40 г/л є однофазними –  $\alpha$ -фаза і  $\eta$ -фаза відповідно, а морфологія цих сплавів (рис. 6.15) 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, визначено вміст цинку в  $\alpha$ -фазі однофазних покриттів на рівні 9,9% (мас.). При цьому зміна вмісту цинку по поверхні покриття знаходиться в діапазоні 8,4-11,2% (мас.). 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%.

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.





а (x500)

б (x500)

Рис. 6.15 Морфологія сплавів Fe-Zn (15 мкм), електроосаджених з електролітів з концентрацією цинку: а – 1 г/л; б – 40 г/л

Рентгеноспектральний мікроаналіз зразків, одержаних з електролітів з концентрацією цинку 5 та 10 г/л, показав суттєві відмінності у складі матриці і рельєфних утворень [8].

На електронно-мікроскопічних фотографіях поверхні (рис. 6.16-6.17) позначені положення зонду мікроаналізатора, а в табл. 6.3 наведені відповідні кожному з положень значення масових концентрацій заліза в досліджених електрокристалізованих покриттях.

Вміст цинку в структурних складових електрокристалізованих покриттів Fe-Zn визначався методом рентгеноспектрального мікроаналізу за вихідними енергодисперсійними рентгенівськими спектрами, одержаними на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И.

Так, дані табл. 6.3 показують, що вміст заліза в дрібнодисперсній матриці залізо-цинкових покриттів порівняно невеликий (10,0-17,5% (мас.) для зразків, одержаних з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л і 5,6-7,1% (мас.) – для покриттів, осаджених з електроліту з концентрацією легуючого елементу 10 г/л), в той час як у виявлених специфічних рельєфних утвореннях вміст заліза поступово зростає від підніжжя до вершини, де може перевищувати 60% (мас.).

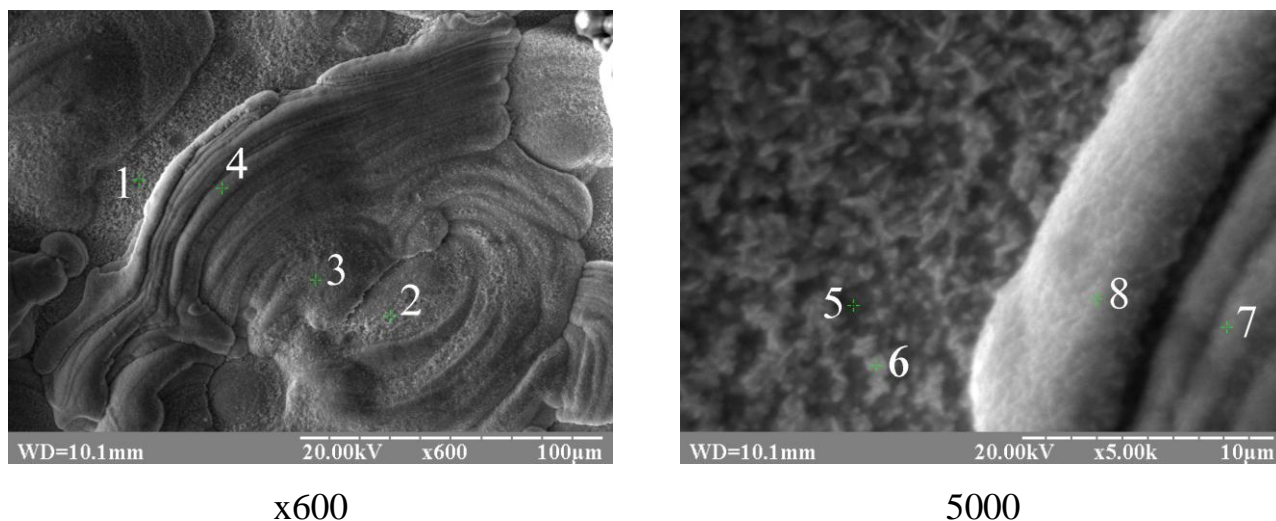


Рис. 6.16 Електронно-мікроскопічні зображення морфології сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, з позначеними порядковими номерами (1-8) положень зонду мікроаналізатора

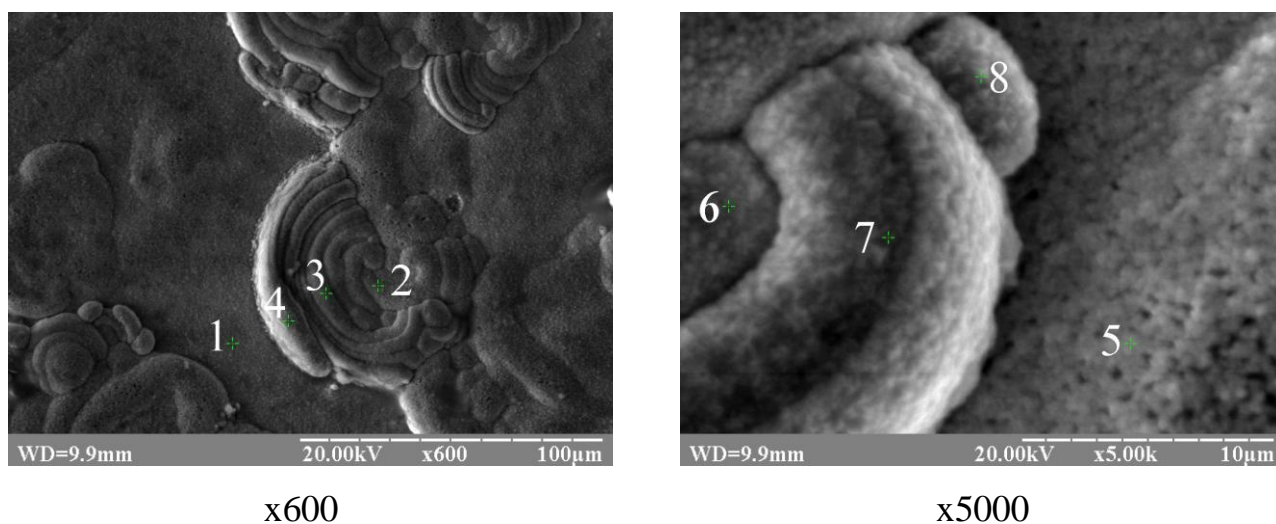


Рис. 6.17 Електронно-мікроскопічні зображення морфології сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 10 г/л, з позначеними порядковими номерами (1-8) положень зонду мікроаналізатора

Порівнюючи одержані 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 згідно з стехіометричними формулами 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  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ .

Таблиця 6.3

Вміст заліза в електрокристалізованих сплавах Fe-Zn, % (мас.)

Номер положення зонду мікроаналізатора на відповідному зображенні (рис. 6.16-6.18)	Концентрація цинку в електроліті		
	5 г/л	10 г/л	20 г/л
1	10,0	6,3	5,1
2	15,9	7,1	5,7
3	20,9	11,7	5,5
4	40,8	68,4	5,7
5	15,3	5,6	6,8
6	17,5	21,8	6,7
7	47,1	34,2	6,9
8	62,6	60,6	7,6
Середній вміст заліза по поверхні	18,0	9,7	7,1

У складі матриці, очевидно, переважає  $\eta$ -фаза, але можлива також наявність кристалів  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ . Вірогідно, що у зростання вмісту заліза на вершинах утворень деякий внесок вносить також і  $\alpha$ -фаза, кількість якої в фазовому складі невелика, хоча не виключена і її присутність у складі матриці. В результаті проведених досліджень не виявлено крупних структурних складових, елементний склад яких строго відповідав би складу будь-якої з раніше виявлених фаз. Очевидно, що структура як матриці, так і рельєфних утворень являє собою сполучення двох або більше фаз. Використаний метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії не дозволяє достовірно визначити елементний склад окремих кристалів, враховуючи надзвичайно малий їх розмір (менше 1 мкм).

Елементний склад покриттів, одержаних з електроліту з концентрацією цинку 20 г/л (рис. 6.18, табл. 6.3) є достатньо однорідним, незважаючи на наявність рельєфних утворень (проте, менш виражених, ніж при інших концентраціях електроліту, розглянутих вище).

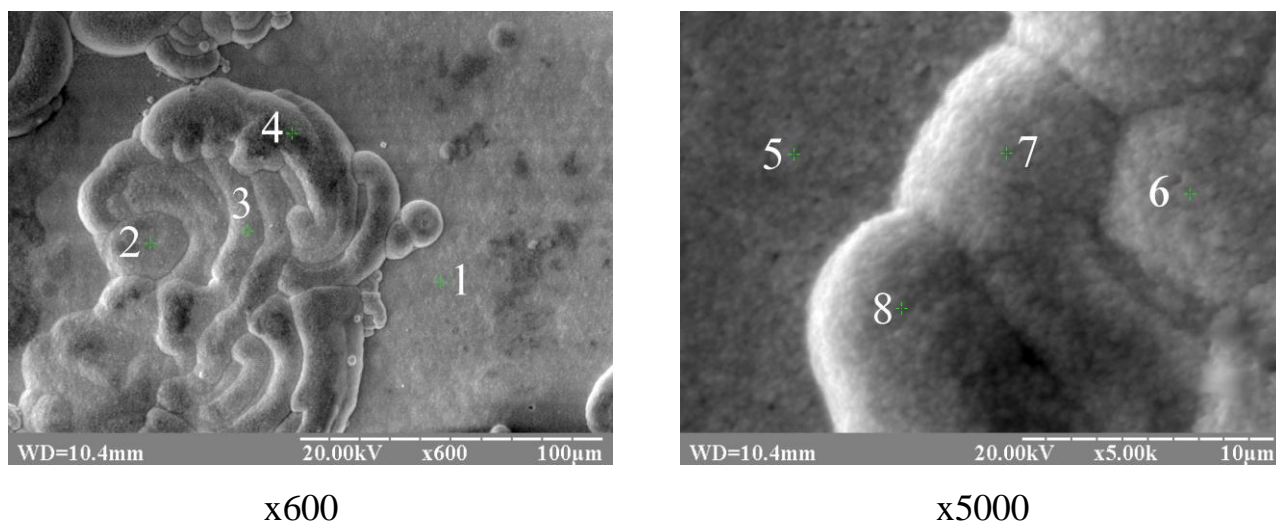


Рис. 6.18 Електронно-мікроскопічні зображення морфології сплаву Fe-Zn, електроосадженого з електроліту з концентрацією цинку 20 г/л, з позначеними порядковими номерами (1-8) положень зонду мікроаналізатора

Загальна для всіх зразків закономірність підвищення вмісту заліза в рельєфних утвореннях у порівнянні з матрицею зберігається і для цих покриттів.

Так, для одного з рельєфних утворень вміст заліза змінюється від 5,1 (матриця) до 5,7% (мас.) (вершина утворення), для іншого – від 6,8 до 7,6% (мас.) (рис. 6.18). Очевидно, що в цьому випадку  $\eta$ -фаза переважає як у структурі матриці, так і в структурі специфічних рельєфних утворень. Різниця між числовими значеннями вмісту заліза для окремих утворень вказує на деяку неоднорідність елементного складу по поверхні покриття.

Для кращого порівняння стехіометричного складу виявлених фаз  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  і  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$  з елементним складом структурних складових в табл. 6.4 додатково наведені результати рентгеноспектрального мікроаналізу, які були представлені вище в табл. 6.3, в перерахунку на вміст заліза в атомних відсотках. Проте через

близьку масу атомів заліза та цинку дані табл. 6.3 і табл. 6.4 відрізняються не істотно.

Таблиця 6.4

Вміст заліза в електрокристалізованих сплавах Fe-Zn, % (ат.)

Номер положення зонду мікроаналізатора на відповідному зображенні (рис. 6.16-6.18)	Концентрація цинку в електроліті		
	5 г/л	10 г/л	20 г/л
1	11,4	7,2	5,8
2	18,0	8,2	6,5
3	23,5	13,4	6,4
4	44,4	71,6	6,5
5	17,4	6,5	7,8
6	19,7	24,4	7,7
7	50,8	37,7	7,9
8	66,0	64,0	8,7
Середній вміст заліза по поверхні	20,3	11,1	8,1

Таким чином, дані рентгеноспектрального мікроаналізу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn [8] 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.

Незважаючи на суттєво різні швидкості осадження заліза та цинку, зумовлені різницею їх електрохімічних потенціалів, встановлено, що розподіл елементів у поперечному перетині виявлених рельєфних утворень є досить рівномірним за товщиною. Так, на рис. 6.19 наведені дані для перетину покриття, що відповідає вершині одного з утворень. При товщині близько 9-12 мкм вміст заліза та цинку в покриттях стабілізується, що свідчить про

завершення початкової стадії електролізу, і виходить на рівень, який достатньо добре узгоджується з даними табл. 6.3, одержаними на поверхні покриття для однієї з аналогічних вершин рельєфного утворення (положення зонду № 8). Даний результат вказує на достатню стабільність процесу електроосадження сплаву Fe-Zn після закінчення початкової стадії та підтверджує можливість практичного одержання таких покриттів.

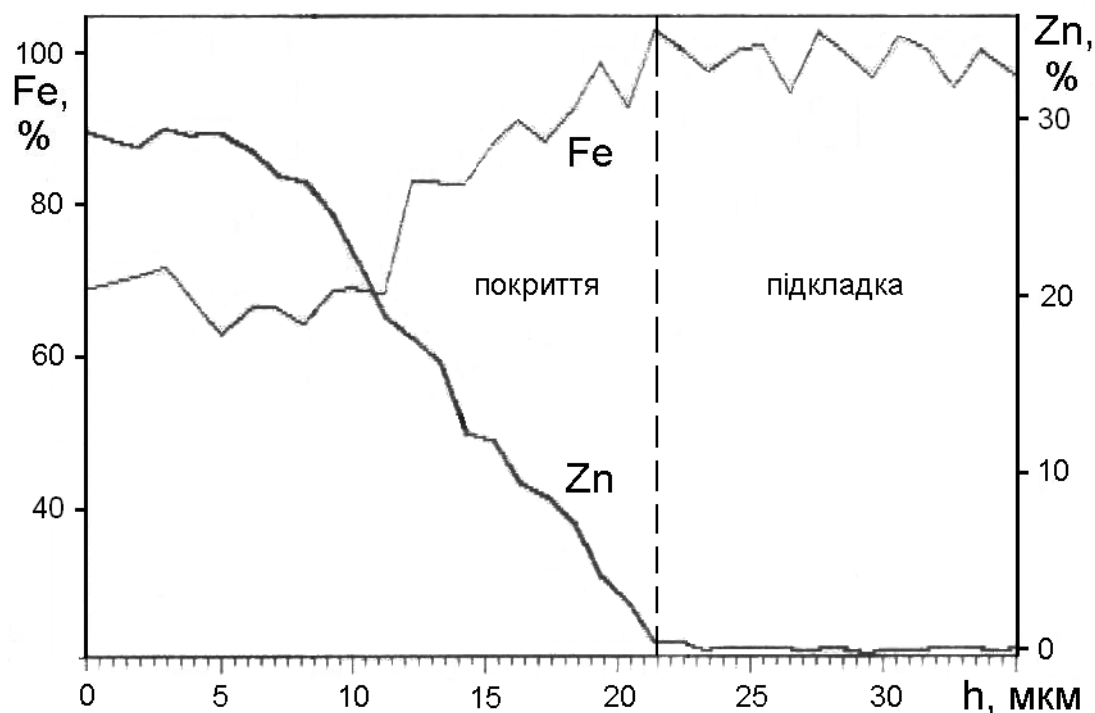


Рис. 6.19 Розподіл елементів (мас. %) у поперечному перетині покриття електрокристалізованим сплавом Fe-Zn

Проведенні випробування та розрахункове визначення показників властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Zn показали (рис. 6.20-6.22), 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. Так, аналізуючи експериментальні дані, бачимо, що зі збільшенням концентрації цинку в сульфатному електроліті від 0 до 10 г/л відбувається поступове зменшення мікротвердості (рис. 6.20) та границі текучості (рис. 6.21) і збільшення в'язкості руйнування (рис. 6.22)

досліджених сплавів. 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 та границею текучості і більш високою в'язкістю руйнування, ніж очікувалось би, виходячи із значень покриттів, осаджених з електролітів з 1 та 10 г/л цинку.

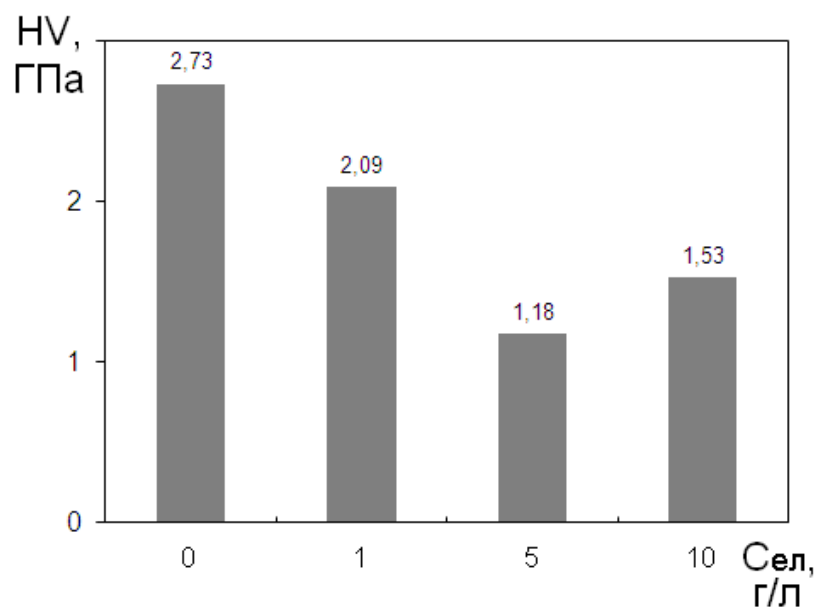


Рис. 6.20 Мікротвердість HV 0,05 електрокристалізованих сплавів Fe-Zn в залежності від вмісту цинку в електролітах для їх одержання

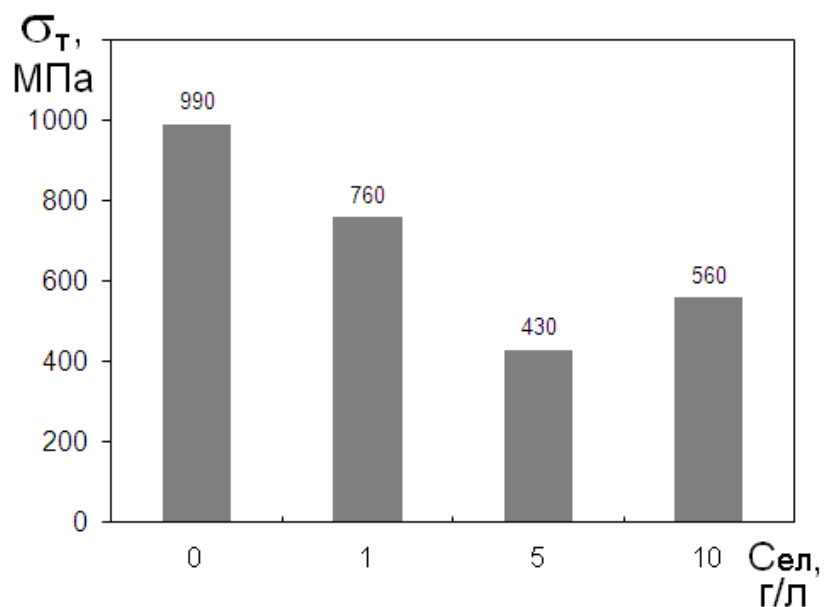


Рис. 6.21 Границя текучості електрокристалізованих сплавів Fe-Zn в залежності від вмісту цинку в електролітах для їх одержання

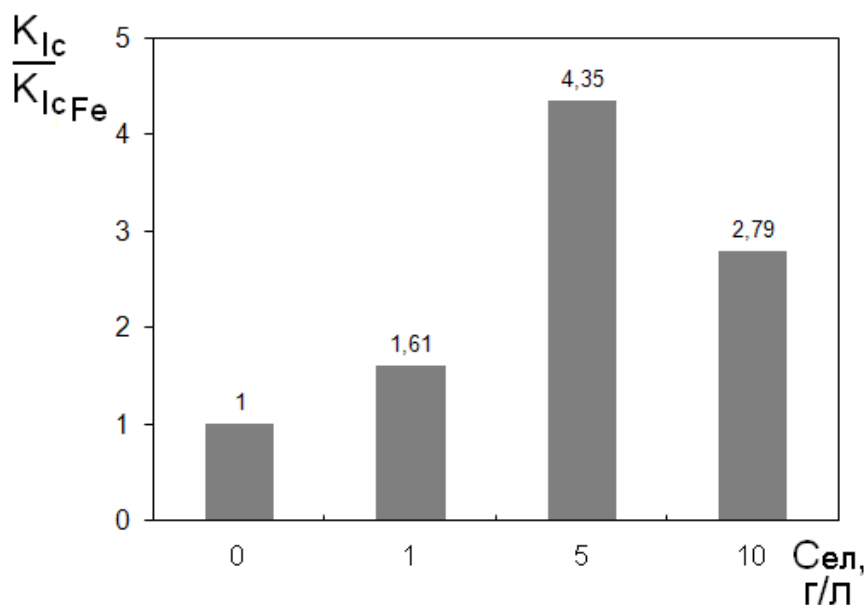


Рис. 6.22 Зміна критерію в'язкості руйнування сплавів Fe-Zn (відносно електрокристалізованого заліза без легування) в залежності від вмісту цинку в електролітах для їх одержання

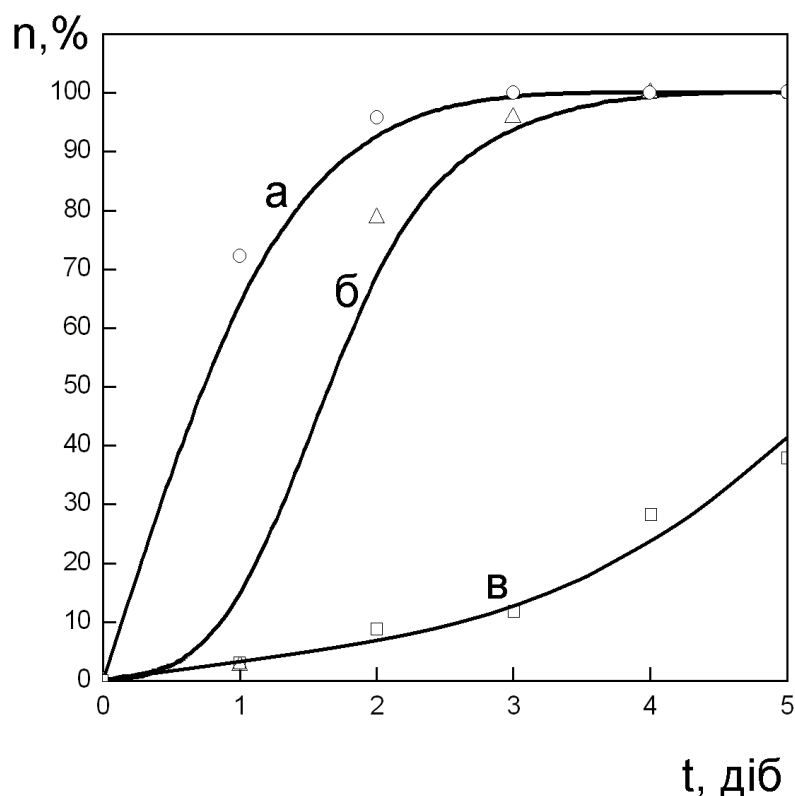


Рис. 6.23 Відносна площа враженої корозією поверхні в залежності від тривалості корозійних випробувань: а – сталева підкладка 08кп без покриття; б – електрокристалізоване залізо (15 мкм); в – сплав Fe-Zn (15 мкм), електроосаджений з електроліту, що містить 5 г/л цинку



Слід також відзначити відому високу корозійну стійкість електрокристалізованих сплавів Fe-Zn. Так, якщо після 5 діб корозійних випробувань у 3% розчині NaCl залізні покриття без легування були повністю вкриті продуктами корозії, то для сплаву Fe-Zn вражена площа складала лише близько третини поверхні зразків (рис. 6.23).

Аномальна висока шорсткість поверхні покриттів сплавами Fe-Zn, одержаних з сульфатного електроліту, стала підставою припущення, що дані покриття можуть бути використані у промисловості як підшар для підвищення адгезійних властивостей полімерних або композитних покриттів стосовно металевих виробів різного призначення. Дослідження з цього питання були виконані в рамках практичного використання результатів даної роботи та наведені далі у відповідному Розділі 7.

## **6.2. Особливості структурування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з хлоридного електроліту**

Після виявлення специфічних рельєфних утворень на поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з сульфатного електроліту, виникло питання – чи такі утворення є особливістю лише сульфатного електроліту або ж притаманні залізо-цинковим сплавам незалежно від використаного електроліту. У цьому зв'язку були виконані дослідження структури та складу покриттів завтовшки 30 мкм, електроосаджених з типового хлоридного електроліту залізнення, який відповідно до рекомендацій [55] містив:  $\text{FeCl}_2$  – 300 г/л,  $\text{HCl}$  – 2 г/л. Для одержання сплавів Fe-Zn в електроліт додатково вводили хлорид цинку  $\text{ZnCl}_2$ , концентрацію якого варіювали від 10 до 50 г/л. Електроліз здійснювали при рекомендованих для цього електроліту технологічних параметрах – температурі 47°C і катодній щільності струму 50 А/дм<sup>2</sup>.

Дослідження морфології покриттів, одержаних з хлоридного електроліту (рис. 6.24), показали відсутність специфічних рельєфних утворень, характерних для зразків, електроосаджених з сульфатного електроліту.

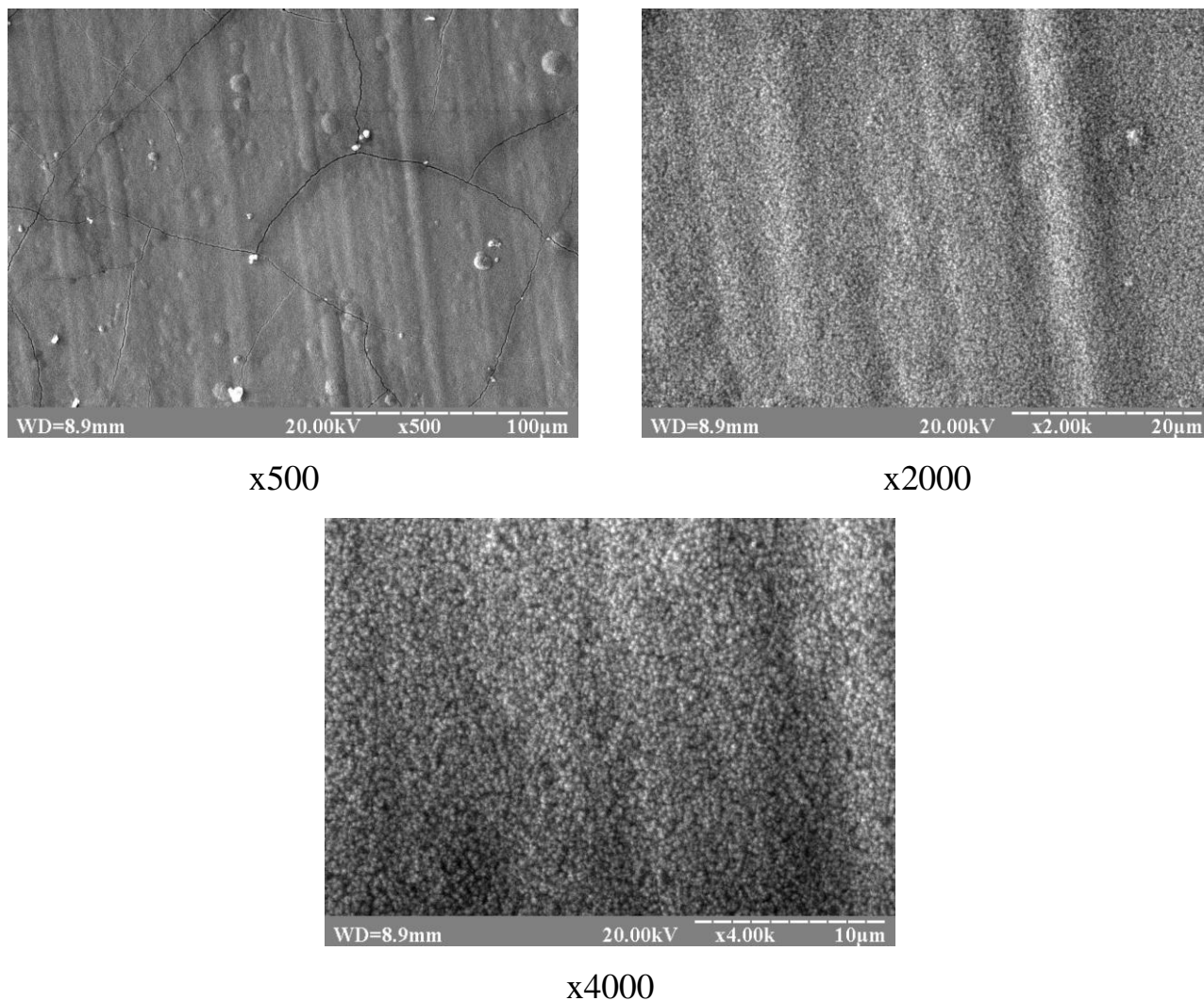


Рис. 6.24 Морфологія сплаву Fe-Zn (30 мкм), електроосадженого з хлоридного електроліту з концентрацією  $\text{ZnCl}_2$  10 г/л

Таким чином, наявність рельєфних утворень у попередніх зразках, досліджених вище (див. рис. 6.4-6.7), безперечно, можна вважати саме особливістю, зумовленою застосуванням сульфатного електроліту залізнення.

Крім того на поверхні досліджених сплавів, осаджених з хлоридного електроліту, присутня розвинена сітка мікротріщин (рис. 6.24), яка значно погіршує їх якість та ускладнює практичне використання. Проте, для

розширення існуючих уявлень про процеси структуроутворення електрокристалізованих сплавів і максимально раціонального використання одержаного експериментального матеріалу на цих зразках також був проведений подальший фазовий аналіз (рис. 6.25).

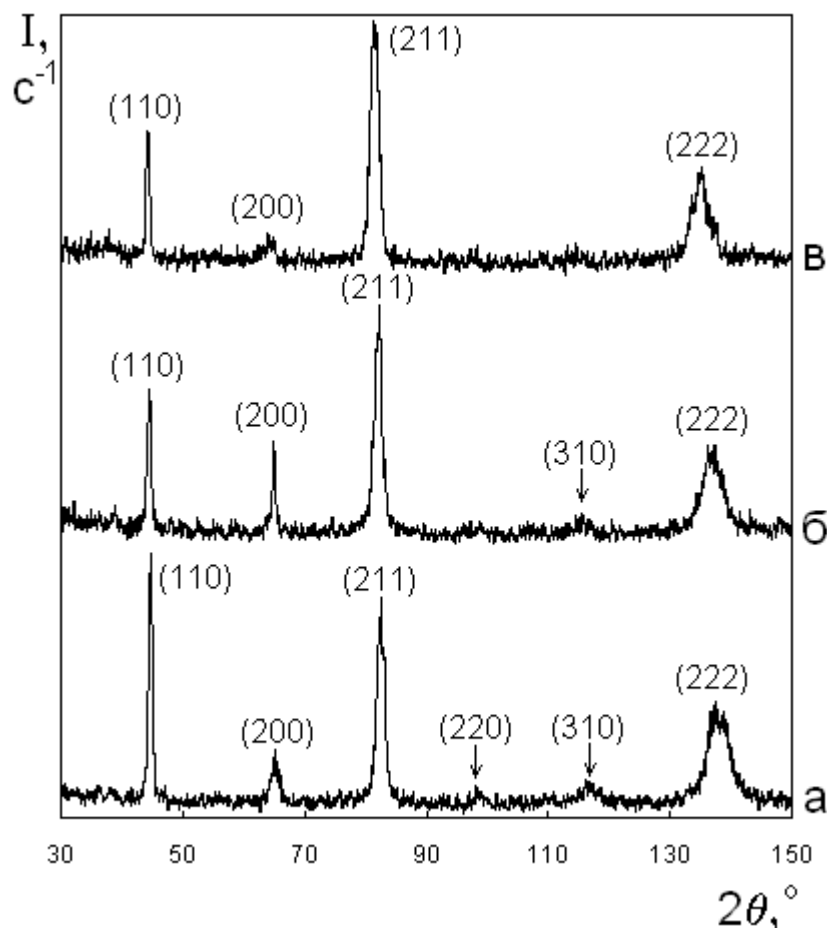


Рис. 6.25 Дифрактограми ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) заліза та сплавів Fe-Zn (30 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією  $\text{ZnCl}_2$ : а – 0 г/л; б – 10 г/л; в – 50 г/л

Виконаний рентгенівський фазовий аналіз електрокристалізованих покриттів, осаджених з обраного хлоридного електроліту залізнення з додаванням хлориду цинку [25], не показав наявності фаз чистого цинку або його сполук із залізом. На дифрактограмах таких зразків (рис. 6.25), незалежно від концентрації хлориду цинку в електроліті, присутні лише дифракційні максимуми  $\alpha$ -Fe.

Проте, факт відновлення цинку на катоді при осадженні заліза з дослідженого електроліту не викликає сумнівів. Очевидно, що атоми цинку знаходяться в осаді у складі твердого розчину на основі заліза, що підтверджується кутовим зсувом дифракційних максимумів на одержаних дифрактограмах сплавів Fe-Zn відносно максимумів електрокристалізованого заліза без легування. Такий зсув, наприклад, ясно видно з порівняльного аналізу кутового положення інтенсивного дифракційного максимуму (211) (рис. 6.26).

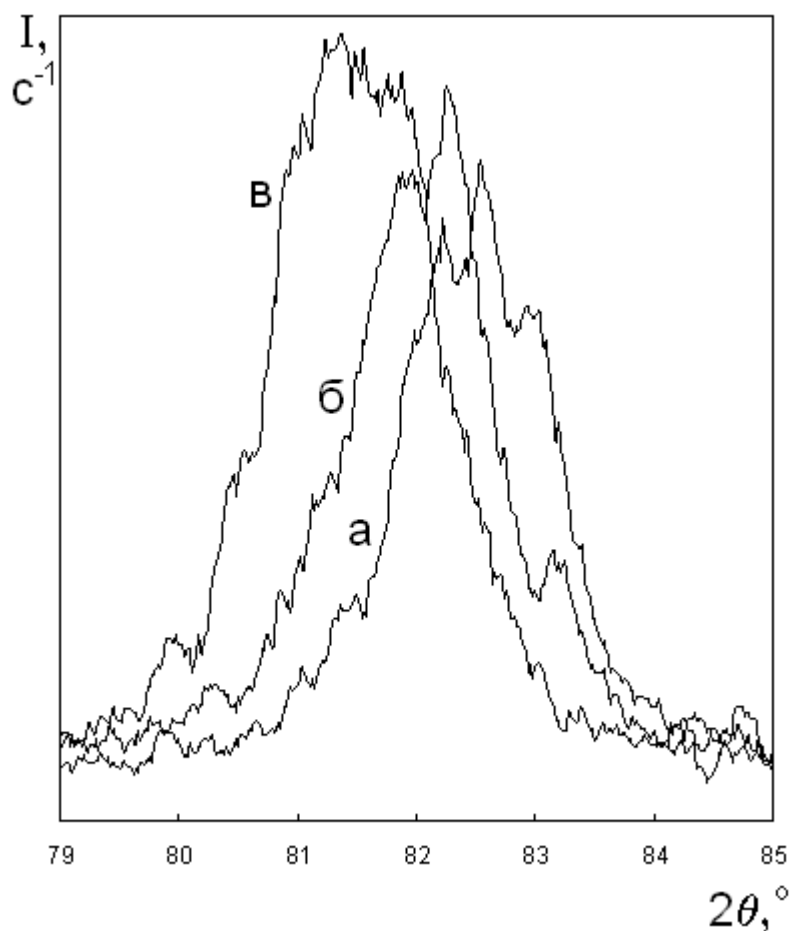


Рис. 6.26 Фрагменти дифрактограм (Cu-K<sub>α</sub>) заліза та сплавів Fe-Zn (30 мкм), електроосаджених з електролітів з різною концентрацією ZnCl<sub>2</sub>: а – 0 г/л; б – 10 г/л; в – 50 г/л

Оскільки атоми цинку, заміщуючи менші за розмірами атоми заліза в кристалічній решітці останнього, тим самим збільшують її період, то такий зсув

при збільшенні концентрації цинку в електроліті відбувається в бік менших кутів.

Таким чином, експериментально встановлено, що структура та фазовий склад електрокристалізованих сплавів Fe-Zn, осаджених з хлоридного електроліту, істотно відрізняються від зразків, одержаних з сульфатного електроліту, а формування специфічних для сульфатного електроліту рельєфних утворень на поверхні електрокристалізованих покриттів в цьому випадку не відбувається взагалі.

### 6.3. Висновки з розділу

У 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.

1. Методом рентгенівського фазового аналізу встановлена наявність в електрокристалізованих Fe-Zn сплавах фаз  $Fe_{75}Zn_{25}$ ,  $Fe_3Zn_{10}$ , твердих розчинів на основі заліза ( $\alpha$ -фаза) та цинку ( $\eta$ -фаза), співвідношення яких змінюється із зростанням концентрації цинку в сульфатному електроліті.

2. Формування фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  з об'ємноцентрованою кубічною решіткою при спільному електроосадженні заліза та цинку виявлене вперше. Уточнення складу фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  здійснено чисельним методом, виходячи з прецизійного значення періоду решітки і з урахуванням пружної деформації, зумовленої атомами цинку, розчиненими в решітці  $\alpha$ -Fe.

3. Електрокристалізовані сплави Fe-Zn, одержані з сульфатного електроліту з концентрацією цинку 5 г/л, відрізняються аномально високою шорсткістю поверхні, яка пов'язана з формуванням специфічних рельєфних утворень на поверхні покриттів, зумовлена наявністю в їх складі фази  $Fe_{75}Zn_{25}$ .

4. Методом енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено, що у складі матриці покриттів Fe-Zn, електроосаджених з

електролітів з концентрацією цинку 5 та 10 г/л, переважає  $\eta$ -фаза з середнім вмістом заліза 14,7 та 6,3% (мас.) відповідно, а в рельєфних утвореннях наявні фази  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  та  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ , де концентрація заліза збільшується від підніжжя до вершини і на верхніх рівнях перевищує 60%, вказуючи на збільшення частки фази  $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ . Вміст заліза в менш виражених рельєфних утвореннях, що формуються при концентрації цинку в електроліті 20 г/л незначно перевищує його вміст в матриці. Середній вміст цинку в  $\alpha$ -фазі однофазних покриттів Fe-Zn, електроосаджених з електроліту з концентрацією цинку 1 г/л становить 9,9% (мас.). Середній вміст заліза в  $\eta$ -фазі однофазних покриттів, електроосаджених з електроліту з концентрацією цинку 40 г/л становить 0,2%.

5. Дослідження сплавів Fe-Zn, осаджених з хлоридного електроліту не виявили будь-яких специфічних рельєфних утворень на їх поверхні, вказуючи на те, що їх формування є специфічною особливістю застосування сульфатних електролітів.

## РОЗДІЛ 7

### РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ

#### **7.1. Застосування електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих деталей машин**

Оскільки результати досліджень мікротвердості, зносостійкості, шорсткості поверхні, залишкових макронапружень, корозійних властивостей та інших параметрів електрокристалізованих покриттів показали цілком задовільний рівень властивостей запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni (див. підрозділ 4.3), 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 електрокристалізованого заліза, яке досить широко застосовується з цією метою.

В основу запропонованого застосування сплаву Fe-Cr-Ni покладений визначений вище склад електроліту залізнення, який відрізняється від загальновідомого електроліту залізнення (див. підрозділ 2.1), тим що додатково містить сульфати хрому та нікелю, у концентраціях близько 60 г/л кожного (патент України [232]), що забезпечує у перерахунку на метал концентрацію легуючих елементів в електроліті: 12,5 г/л хрому та 12,5 г/л нікелю. Запропонований електроліт також додатково містить сульфат марганцю, причини чого були пояснені в Розділі 5 при викладенні результатів дослідження впливу марганцю на структуроутворення і властивості електрокристалізованого заліза.

Так, запропонований здобувачем електроліт згідно з патентом [46] дозволяє одержувати покриття сплавами на основі заліза з високим рівнем мікротвердості і у порівнянні з найближчим аналогами має наступні переваги:

- меншу хімічну агресивність, зумовлену більшим значенням рН (наприклад, у порівнянні з електролітами [278-281]);
- вищий рівень мікротвердості одержуваних покриттів (електроліти [280, 282])
- більш високу продуктивність процесу (електроліт [282])
- меншу екологічну небезпечність при збереженні високого рівня мікротвердості (електроліти [281, 283]);
- більш простий склад електроліту (електроліти [281-283]).

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 (первинних), ведених (вторинних) та проміжних валів коробок передач, розподільних та колінчастих валів вантажних автомобілів та будівельної техніки (рис. 7.1). Марки сталей зношених валів, які використовувалися в якості основи для нанесення покриття – переважно сталі 40, 40Х, 45, а також – 30, 35, 30ХГТ, 30ХГС, 30ХГСА, 40ХН, 40ХНМА, 50, 50Г та інші.

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 [54, 55, 59, 60] 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;





Рис. 7.1 Типові вали автомобільної та будівельної техніки, які відновлюються шляхом нанесення електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni:  
 а – провідний вал коробки передач; б – ведений вал коробки передач; в – проміжний вал коробки передач; г – розподільний вал; д, е, є – колінчасті вали

– хімічне (порошки CaO, MgO) або електрохімічне (10% розчин NaOH) знежирення;

– промивка в холодній воді (15-25°C);

– анодне декапірування в 20% розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

– промивка в гарячій воді (80-90°C);

– електроосадження сплаву Fe-Cr-Ni необхідної товщини з електроліту складу:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 400 г/л,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 100 г/л,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 60 г/л (12,5 г/л у перерахунку на метал),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 60 г/л (12,5 г/л у перерахунку на метал),  $\text{pH} = 2-3$ , температура  $55-57^\circ\text{C}$ , катодна щільність струму  $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ , аноди розчинні з технічно чистого заліза (або з низьковуглецевої сталі);

- промивка в гарячій воді ( $80-90^\circ\text{C}$ );
- нейтралізація в 10% розчині NaOH;
- промивка в гарячій воді ( $80-90^\circ\text{C}$ );
- зняття ізоляції;
- шліфування робочих поверхонь відповідно до необхідних граничних розмірів.

Протягом використання електроліту періодично здійснюється очищення та промивка анодів, фільтрація електроліту від шламу, контроль складу і кислотності електроліту та їх коригування додаванням відповідних компонентів.

Впровадження у виробничий процес ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів” запропонованого електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різного призначення та типорозмірів, що використовуються в автомобільній, будівельній та іншій важкій техніці, дозволило одержати економічний ефект 687,53 тис. грн. на рік (акт від 28 квітня 2015 року).

Очевидно, що в подальшому можливе застосування запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni і для відновлення інших деталей машин, для яких згідно з літературними джерелами [54, 59, 60] відомою є практика використання покриттів електрокристалізованим залізом без легування, зокрема: клапанів, шворнів, штовхачів, пальців, ступиць, кулаків, валиків насосів, хрестовин, шестерень, фланців, муфт, важелів, поршнів, а також широкої номенклатури валів, осей та валиків різного призначення та інших деталей.

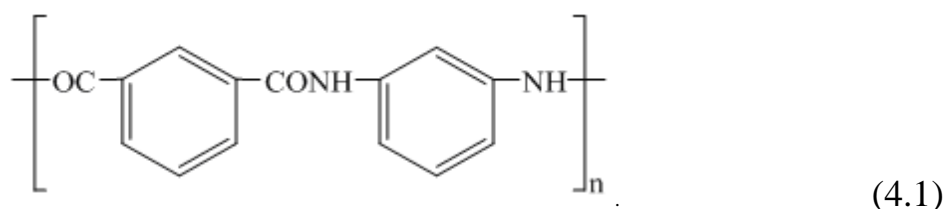
## **7.2. Застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn як підшару перед нанесенням полімерних покриттів на сталеві вироби**

На підставі проведених структурних досліджень здобувач запропонував [38] використовувати електрокристалізовані сплави Fe-Zn з підвищеною шорсткістю як підшар перед нанесенням металевих, полімерних або композиційних покриттів на металовироби з метою підвищення адгезійних властивостей з'єднання.

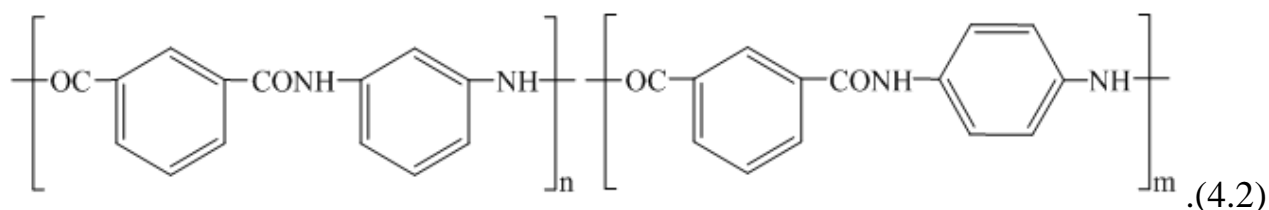
Для підтвердження можливості практичного здійснення цієї пропозиції проведено визначення міцності адгезійного з'єднання полімерних покриттів та електрокристалізованих сплавів Fe-Zn [18, 35]. Виходячи з практичної доцільності, в якості полімерного матеріалу був обраний ароматичний поліамід полі-м-,п-феніленізофталамід. Причини вибору саме цього полімерного матеріалу можна охарактеризувати наступними чинниками.

Нанесення полімерних покриттів на поверхні деталей машин, що працюють в умовах тертя є перспективним напрямком підвищення їх зносостійкості [284, 285]. З цією метою як покриття застосовують різноманітні полімерні матеріали, зокрема, поліаміди [286]. Так, високою зносостійкістю відрізняються ароматичні поліаміди, які за антифрикційними властивостями перевершують більшість металів і сплавів [287, 288], а також відрізняються досить високою міцністю, теплостійкістю і вдалим комплексом інших властивостей [289-291]. На їх основі також було створені композиційні матеріали із використанням фторопласту, графіту та інших наповнювачів для підвищення антифрикційних показників [292, 293].

Одним з перспективних представників ароматичних поліамідів з точки зору їх використання за триботехнічним призначенням є полі-м-феніленізофталамід [290, 294] – лінійний гетероланцюговий полімер, макромолекули якого побудовані з ароматичних фрагментів, з'єднаних амідними зв'язками, із структурною формулою



Крім того, знайшли успішне практичне використання сополімери такого ж типу із схожими структурними формулами, серед яких за комплексом властивостей можна виділити полі-м,п-феніленізофталамід, відомий також як фенілон-С2 [295]



Цей полімер характеризується досить вдалим поєднанням антифрикційних властивостей з іншими (фізичними, механічними та експлуатаційних) властивостями. Зокрема, відомо [47, 285, 292], що вироби з полі-м,п-феніленізофталаміду при роботі в умовах тертя мають вищу зносостійкість ніж такі традиційні матеріали з високими антифрикційними властивостями, як мідь, бронзи, бабіти.

У роботі [296] була розроблена методика одержання антифрикційних покриттів на основі полі-м,п-феніленізофталаміду, а в наступних роботах [254, 255, 297, 298] (в тому числі – і за участю здобувача [254, 255]) виконувались подальші дослідження щодо впливу технологічних параметрів на процес формування покриттів на основі цього ароматичного поліаміду, які завершилися розробкою технології отримання композиційних покриттів на основі фенілону для виробів триботехнічного призначення [47] для реалізації якої були обрані оптимальні значення технологічних параметрів – концентрація вихідного розчину полімеру, температура та тривалість процесу сушіння, застосування наповнювачів тощо.

Проте, відомо [47, 296], що поряд з достатньо високим комплексом експлуатаційних властивостей та іншими перевагами ароматичні поліаміди мають низьку адгезію до металевих матеріалів, що певною мірою ускладнює їх застосування в якості покриттів деталей машин.

Очевидно, що міцність адгезійного з'єднання полімеру з металевим виробом є дуже важливим чинником практичного застосування будь-яких полімерних покриттів [299]. Аналіз літературних джерел показав, що адгезія полімерних покриттів є досить складним явищем, яке зумовлене багатьма факторами і процесами на границі розподілу металу і полімеру.

Причому станом на теперішній час досі не існує єдиної теорії, яка б однозначно пояснювала явище адгезії або достовірно прогнозувала б результати адгезійних випробувань. В літературних джерелах наведені декілька можливих механізмів адгезії. Наприклад, автори огляду [300] виділяють такі три найбільш ймовірні, на їх думку, і широко обговорювані механізми адгезійної взаємодії полімеру та підкладки: механічне зчеплення, молекулярний зв'язок і термодинамічну адгезію. Механічне зчеплення засноване на механічній взаємодії виступів та западин покриття й підкладки і пов'язане з характером заповнення западин підкладки полімерним матеріалом. Механізм молекулярного зв'язку передбачає переважний вплив на процеси адгезії сил Ван-дер-Ваальса або виникнення хімічної взаємодії з утворенням іонного, ковалентного або металевого зв'язку (в залежності від природи матеріалів підкладки і покриття). Термодинамічна адгезія переважно пояснюється у термінах мінімізації поверхневої енергії утворюваною системою метал-полімер.

Також відомо, що чималий вплив на адгезійні властивості з'єднання має матеріал металевої підкладки і стан його поверхні [301].

Складність процесів адгезії, а також відсутність єдиної вичерпної теорії для їх пояснення зумовлює визначну роль саме експериментальних досліджень при вивченні явища адгезії полімерів до металевих матеріалів.

Тому становило чималий науковий і практичний інтерес дослідження міцності адгезійного з'єднання покриттів саме полі-м,п-феніленізофталаміду

(рис. 7.2) із розглянутими в даній роботі сплавами Fe-Zn з підвищеною шорсткістю поверхні, зумовленої наявністю специфічних рельєфних утворень, в якості підкладки.

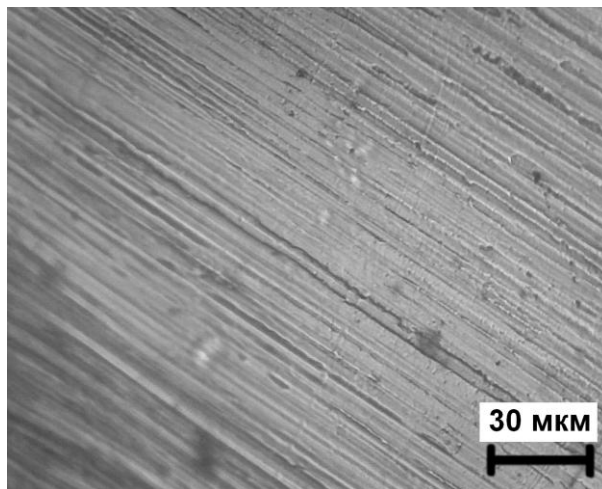


Рис. 7.2 Мікроструктура поверхні покриття полі-м-,п-феніленізофталаміду (80 мкм)

Результати проведених випробувань [18, 35] на відшарування полімерного покриття (рис. 7.3) 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 (рис. 7.4), тобто руйнування відбувається по об'єму полімеру, а не по межі розділу метало-полімерної системи, що свідчить про надзвичайно високу адгезію полімеру до електрокристалізованого сплаву Fe-Zn і підтверджується одержаними високими значеннями адгезійної міцності (рис. 7.5).

В даному випадку застосування підшару сплаву Fe-Zn повністю вирішує проблему створення якісного адгезійного з'єднання полімерного покриття з металом через досягнення рівня когезійного руйнування полімеру, тобто подальше підвищення адгезійної міцності не має сенсу через те, що лімітуючим фактором міцності з'єднання виступає вже міцність самого полімеру.

Для порівняння адгезійних властивостей досліджених сплавів на рис. 7.6 наведені результати випробувань міцності адгезійного з'єднання полі-м-,п-

феніленізофталаміду з іншими металевими матеріалами (титаном ВТ1-0, дюралюмінієм Д16, міддю М1, латунню Л85, сірим чавуном СЧ20, вуглецевою сталлю Ст3 і легованими сталями 40Х, 12Х18Н10Т) [9], які, як видно з наведених даних, значно поступаються запропонованому сплаву Fe-Zn, одержаному з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л.



Рис. 7.3 Випробування міцності адгезійного з'єднання електрокристалізованого сплаву Fe-Zn з полі-м-,п-феніленізофталамідом на відшарування



Рис. 7.4 Когезійний характер руйнування покриття полі-м-,п-феніленізофталамідом (80 мкм) при відшаруванні від електрокристалізованого сплаву Fe-Zn, одержаного з електроліту з концентрацією цинку 5 г/л

Слід відзначити дещо підвищений рівень адгезійних властивостей розглянутого полімерного покриття до мідної підкладки, що знайшло практичне використання в наших попередніх дослідженнях і було покладене в

основу винаходу [302], де для підвищення міцності адгезійного з'єднання полі-м-,п-феніленізофталаміду з металевими виробами на останні наносилось мідне покриття. Проте адгезійні властивості міді стосовно обраного ароматичного поліаміду не досягають рівню когезійного руйнування й істотно поступаються запропонованому сплаву Fe-Zn.

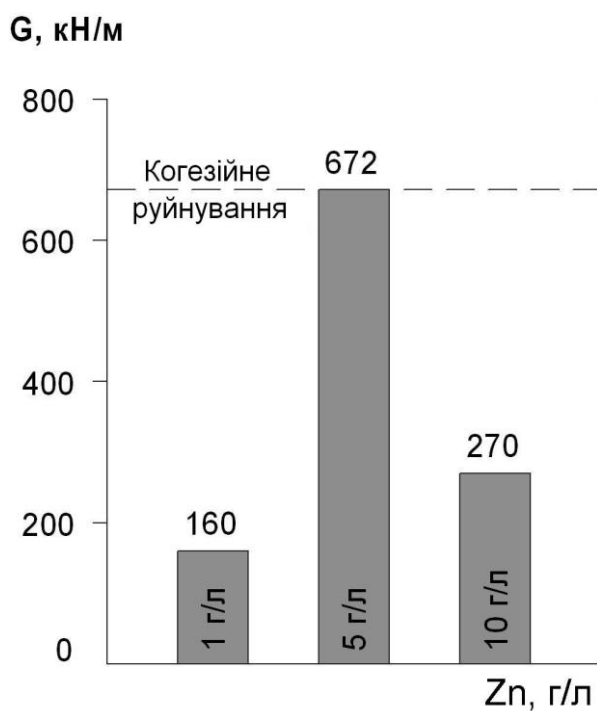


Рис. 7.5 Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні покриття полі-м-,п-феніленізофталаміду від сталевій підкладки з підшаром сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку

Очевидно, що причиною підвищеної адгезійної міцності електрокристалізованих сплавів Fe-Zn є саме виявлений специфічний мікрорельєф поверхні, що приводить до зростання шорсткості і здійснює механічний опір відділенню полімерного покриття через сприятливу для цього мікрогеометрію поверхні. Це підтверджується тим фактом, що максимальний рівень міцності адгезійного з'єднання відповідає зразкам з найбільш вираженими рельєфними утвореннями на поверхні та максимальною шорсткістю.



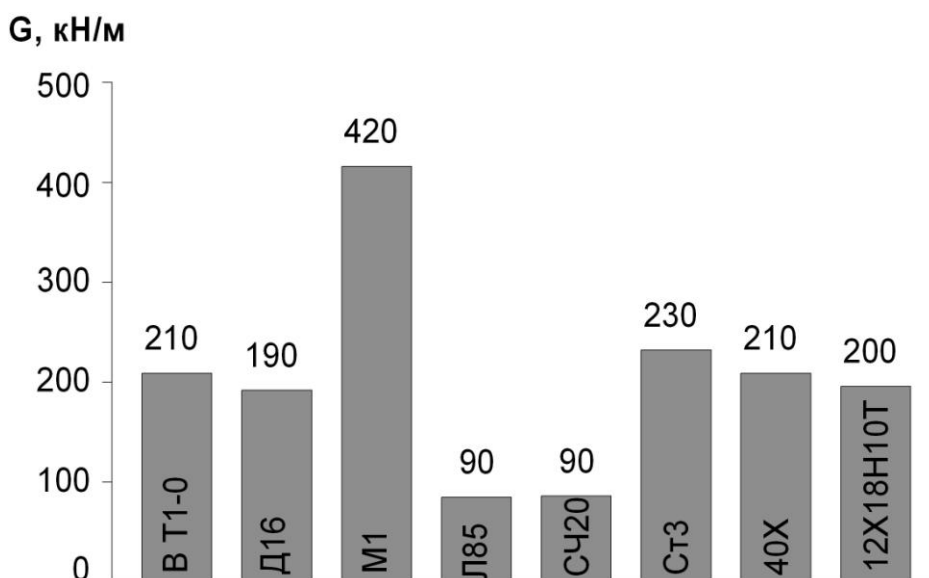


Рис. 7.6 Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні покриття полі-м-,п-феніленізофталаміду від різних металевих підкладок

При подальших випробуваннях одержаних з'єднань електрокристалізованих сплавів Fe-Zn з полі-м-,п-феніленізофталамідом на зсув [18, 35] (рис. 7.7) когезійний характер руйнування спостерігався як для покриттів, одержаних з електролітів з концентрацією цинку 5 г/л, так і для покриттів, осаджених з більш концентрованого електроліту (10 г/л) (рис. 7.8), незважаючи на дещо меншу шорсткість поверхні, 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 опору зсуву достатньо значно меншої шорсткості 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 у зв'язку з цим фактом був захищений патентом на спосіб

підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів, який включає формування підшару покриття, який відрізняється тим, що формування підшару здійснюється з електроліту, який містить сульфат заліза (II), сульфат алюмінію (III) та сульфат цинку (II) при наступному співвідношенні компонентів:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 380-420 г/л;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 100-120 г/л;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 10-60 г/л, при цьому осадження проводять при катодній густині струму 8-12 А/дм<sup>2</sup>, температурі 50-60°C, рН 2-3 (патент України [44]).

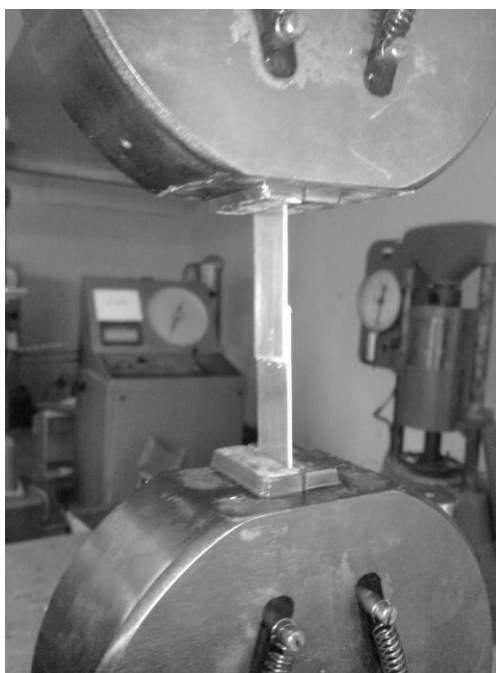


Рис. 7.7 Випробування міцності адгезійного з'єднання електрокристалізованого сплаву Fe-Zn з полі-м-,п-феніленізофталамідом на зсув

Запропонований спосіб підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів дозволяє одержати розвинену шорстку поверхню металевих виробів з нерегулярним мікрорельєфом більш економічно ефективним способом з меншими капітальними та енергетичними витратами у порівнянні з попередніми аналогами, де шорстку рельєфну поверхню металовиробу, зокрема, одержували одним із наступних способів:

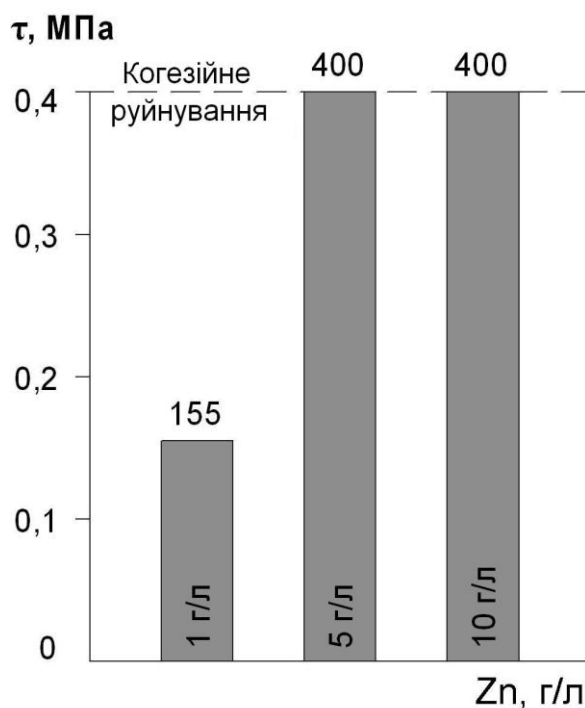


Рис. 7.8 Міцність адгезійного з'єднання при зсуві покриття полі-м-,п-феніленізофталаміду на сталевій підкладці з підшаром сплавів Fe-Zn, електроосаджених з електролітів з різною концентрацією цинку

- пластичним деформуванням дробоструменевим методом кульками з високоміцної сталі та подальшим обдуванням електрокорундом [303];
- електромеханічною обробкою інструментом, який рухається в площині, перпендикулярній площині обробки, з пропусканням електричного струму в місці контакту до оплавлення деталі [304];
- утворенням абразивних часток у вигляді закристалізованих крапель рідини, які формуються при охолодженні струменя газорідинної суміші у надзвуковому соплі [305];
- обробкою ультразвуковим інструментом, який коливається з частотою 15-24 кГц [306];
- вібраційною електродуговою обробкою, яка забезпечує перенесення крапель розплавленого електродного металу на поверхню виробу та їх кристалізацію [307];
- електроіскровою обробкою з перенесенням на оброблювану поверхню електропровідних частинок, у зоні виникнення електроіскрових розрядів [308].

Запропонований здобувачем спосіб підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів шляхом електроосадження підшару сплаву Fe-Zn був застосований для підвищення міцності адгезійного з'єднання при виготовленні дослідно-промислово партій сталевих втулок (Ст3) підшипників ковзання (рис. 7.9) з триботехнічним покриттям з полі-м-,п-феніленізофталаміду.



Рис. 7.9 Сталева втулка підшипника ковзання, на внутрішню поверхню якої нанесений підшар електрокристалізованого сплаву Fe-Zn та покриття полі-м-,п-феніленізофталамідом

Застосована схема технологічного процесу одержання промислово-дослідних зразків покриттів полі-м-,п-феніленізофталамідом триботехнічного призначення на сталевих деталях із застосуванням проміжного підшару електрокристалізованого сплаву Fe-Zn складається з наступних операцій:

- очистка деталей від масла та забруднення;
- ізолювання неробочих поверхонь ізоляційної стрічкою;
- знежирення робочих поверхонь (MgO);
- промивка в дистильованій воді;
- декапірування в 20% розчині  $H_2SO_4$ ;
- промивка в дистильованій воді;
- електроосадження покриття сплавом Fe-Zn завтовшки 15 мкм з електроліту складу:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 400 г/л,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – 100 г/л,

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 22 г/л (5 г/л у перерахунку на метал), рН = 2-3, температура 55-57°C, катодна щільність струму 10 А/дм<sup>2</sup>, анод розчинний з технічно чистого заліза (або з низьковуглецевої сталі);

- промивка в дистильованій воді;
- сушіння у струмені теплого повітря;
- зняття ізоляції;
- нанесення на робочу поверхню 17% розчину полі-м,п-феніленізофталаміду в диметилформаміді за допомогою щітки;
- сушіння в сушильній шафі (150°C, 1 год.).

На одержаних за вказаною технологічною схемою промисловодослідних сталевих зразках застосування підшару електрокристалізованого сплаву Fe-Zn перед нанесенням триботехнічних покриттів полі-м,п-феніленізофталамідом повністю вирішує проблему створення якісного адгезійного з'єднання, оскільки в цьому випадку досягається рівень когезійного руйнування полімерного покриття при випробуваннях на відшарування (670 кН/м), в той час як на зразках без підшару був зафіксований рівень міцності з'єднання лише 230 кН/м. Тобто лімітуючим фактором міцності з'єднання у випадку використання підшару Fe-Zn є вже міцність самого полімеру, що повністю підтверджує доцільність застосування запропонованого підшару.

### **7.3. Висновки з розділу**

У 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.

1. Запропоновано 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 (патент України [46]).

2. Результати 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 (Додаток А).

3. На основі одержаних результатів структурних досліджень запропоноване застосування електрокристалізованих сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю та специфічною морфологією як підшару перед нанесенням полімерних, композитних або інших видів покриттів для підвищення міцності їх адгезійного з'єднання з металевими виробами (патент України [44]). Обрано оптимальну концентрацію цинку в електроліті для забезпечення максимальної адгезійної міцності полімерного покриття з електрокристалізованим підшаром.

4. Запропоновані сплави Fe-Zn використано для підвищення міцності адгезійного з'єднання покриттів полі-м,п-феніленізофталаміду зі сталевими виробами. Одержані дані випробувань адгезійної міцності підтверджують ефективність запропонованого застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn – досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття при відшаруванні та при зсуві, що повністю вирішує проблему створення якісного адгезійного з'єднання.

5. Основні наукові положення дисертації використовуються також в навчальному процесі Дніпровського державного технічного університету (Додаток Б).

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



6. За результатами досліджень показано ефективність використання економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеними механічними та функціональними властивостями в якості покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість електрокристалізованого заліза. Порівняльні вимірювання мікротвердості, швидкості зношування, коефіцієнту корозії, залишкових макронапружень, шорсткості поверхні і розрахункове визначення границі текучості та в'язкості руйнування електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-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 –  $Fe_3Zn_{10}$  та  $Fe_{75}Zn_{25}$ , причому наявність фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  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  $Fe_{75}Zn_{25}$  з об'ємноцентрованою кубічною решіткою обумовлює формування специфічної морфології електрокристалізованих сплавів Fe-Zn з аномально високою шорсткістю, причому частка фази  $Fe_{75}Zn_{25}$  по перетину шару покриття зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інших фаз.

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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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.
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 // Металлофізика и новейшие технологии. – 2015. – № 3. – С. 347-354.
6. Kolesnyk Ie.V. Phase composition of electrodeposited Fe-Zn alloys / Ie.V. Kolesnyk // Металлофізика и новейшие технологии. – 2015. – № 2. – С. 257-264.
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.

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.

17. Колесник Е.В. Особенности формирования структуры электроосажденных Fe-Cr покрытий / Е.В. Колесник, М.Т. Величко // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4. – С. 64-68.

18. Ситар В.І. Адгезія фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи / В.І. Ситар, А.В. Клименко, Є.В. Колесник // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 37-41.

19. Колесник Е.В. Структура электроосажденного железа, легированного марганцем / Е.В. Колесник, И.Д. Захаров // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 1. – С. 69-72.

20. Колесник Е.В. Микротвердость и износостойкость электроосажденных сплавов на основе железа / Е.В. Колесник // Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – № 1. – С. 58-63.

21. Колесник Е.В. Морфология поверхности железа, электроосажденного из сульфатного электролита / Е.В. Колесник, В.И. Овчаренко // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 5-6. – Ч.2. – С. 99-102.

22. Колесник Е.В. Влияние плотности тока на кристаллографическую текстуру электроосажденного железа / Е.В. Колесник, М.Т. Величко // Металознавство та термічна обробка металів. – 2011. – № 3. – С. 26-30.

23. Колесник Е.В. Морфология поверхности железа, электроосажденного из хлоридного электролита с органическими добавками / Е.В. Колесник, В.И. Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 184-187.

24. Колесник Е.В. Изменение совершенства кристаллографической текстуры по толщине электроосажденных железных покрытий / Е.В. Колесник // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Спецвыпуск. – С. 401-406.

25. Колесник Е.В. Влияние легирования цинком на текстуру электроосажденного железа / Е.В. Колесник // Металознавство та термічна обробка металів. – 2010. – № 4. – С. 23-27.

26. Колесник Е.В. Кристаллографическая текстура стальной жести после травления в серной кислоте / Е.В. Колесник // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. Вып.48, ч.2. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – С. 96-100.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

35. Клименко А.В. Дослідження адгезії фенолонових 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.

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.

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.

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.

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.

40. Колесник Е.В. Изменение совершенства кристаллографической текстуры по толщине электроосажденных железных покрытий / Е.В. Колесник // Тези ІІ 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.

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.

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.

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.

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.; 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.; 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.; заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім.-техн. ун-т”. – № 201207939; заявл. 27.06.12; опубл. 11.02.13, Бюл. № 3. – 2 с.

47. Клименко А.В. Технологія отримання покриттів на основі фенілому для виробів триботехнічного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.06 / А.В. Клименко. – Д., 2014. – 20 с.

48. Pleshka E.D. Iron coatings from multicomponent methyl sulfate chloride electrolyte / E.D. Pleshka // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2008. – № 4. – P. 264–270.

49. Лихачев В.А. Восстановление изношенных деталей методом холодного железнения / В.А. Лихачев // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2006. – № 1. – С. 14–18.

50. Kroitoru D.M. Technology of reconditioning and hardening of engine cylinders by means of wear resistant coatings / D.M. Kroitoru, G.V. Gur'yanov, Zh.I. Bobanova, N.I. Botoshan // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2008. – № 6. – P. 436–445.

51. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа / Ю.Н. Петров, Г.В. Гурьянов, Ж.И. Бобанова и др. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 195 с.

52. Ковенский И.М. Металловедение покрытий / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: Интермет инжиниринг, 1999. – 296 с.

53. Safranek W.H. The properties of electrodeposited metals and alloys / W.H. Safranek. – Orlando, USA: American Electroplaters & Surface Finishers Society, 1986. – 550 p.

54. Закиров Ш.З. Упрочнение деталей машин электроосаждением железа / Ш.З. Закиров. – Душанбе: Ирфон, 1978. – 208 с.

55. Гальванотехника [справочник] / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

56. Ревякин В.П. Ремонт автотракторных деталей гальваническим способом. / В.П. Ревякин. – Иркутск: Иркутск. обл. гос. изд-во, 1952. – 139 с.

57. Петров Ю.Н. Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий / Ю.Н. Петров. – Сталинабад: Таджикгосиздат, 1957. – 154 с.

58. Петров Ю.Н. Ремонт автотранспортных деталей гальваническими покрытиями / Ю.Н. Петров. – М.: Транспорт, 1976. – 119 с.

59. Мелков М.П. Электролитическое наращивание деталей машин твердым железом / М.П. Мелков. – Саратов: Приволжское книжн. изд-во, 1964. – 204 с.

60. Мелков М.П. Восстановление автомобильных деталей твердым железом / М.П. Мелков, А.Н. Швецов, И.Н. Мелкова. – М.: Транспорт, 1982. 123 с.

61. Zakirov Sh. Z. Hardening machine parts of steel St3 by electrodeposition of iron / Sh. Z. Zakirov // Metal Science and Heat Treatment. – 1975. – № 8. – P. 709–711.

62. Zakirov Sh. Z. Combined hardening of friction couples in oil pumps / Sh. Z. Zakirov // Metal Science and Heat Treatment. – 1980. – № 3. – P. 218–220.

63. Гурьянов Г.В. Структура и механические свойства электролитических железных покрытий / Г.В. Гурьянов. – Кишинев: ИПФ, 1989. – 61 с.

64. Izaki M. Electrodeposition of iron and iron alloys / Izaki M. // Modern Electroplating / Editors M. Schlesinger, M. Paunovic. – New York: John Wiley & Sons, 2010. – P. 309–326.

65. ASM Handbook: [21 volumes]. – Materials Park, USA: ASM International, 1990. – Vol. 5: Surface Engineering / Editor F. Reidenbach, 1994. – 1056 p.

66. Пиявский Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве / Р.С. Пиявский. – К.: Техника, 1975. – 154 с.

67. Эпштейн А.А. Восстановление деталей машин холодным гальваническим осталиванием / А.А. Эпштейн, А.С. Фрейдлин. – К.: Техника, 1981. – 82 с.

68.Митряков А.В. Получение прочносцепляющихся электролитических железных покрытий: Вопросы теории и практики / А.В. Митряков. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985. – 183 с.

69.Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

70.Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий: [справочник] / М.А. Беленький, Ф.М. Иванов. – М.: Metallurgia, 1985. – 288 с.

71.Pleshka E.D. Adhesion of iron coatings with steel and cast iron / E.D. Pleshka // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – № 2. – P. 92–97.

72.Пат. 2416679 Российская Федерация, МПК C25D3/20, C25D5/10 Способ формирования износостойких гальванических железных покрытий / Г.В. Гурьянов, Ю.А. Ивашкин. – № 2009114009/02; заявл. 13.04.09; опубл. 20.04.11, Бюл. № 11.

73.Bortsoi T.V. Relaxation processes of the remaining tension formation in iron electrochemical deposits / T.V. Bortsoi // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2009. – № 3. – P. 225–228.

74.Bortsoi T.V. Hardening and Softening Processes Iron Electrodeposits at Friction Wear / T.V. Bortsoi // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – № 3. – P. 11–16.

75.Хлыстов А.В. Совершенствование технологии восстановления деталей железнением с формированием покрытия повышенной толщины: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.08 / Хлыстов Александр Владимирович. – Саратов, 2006. – 15 с.

76.Пархоменко В.Д. Железнение деталей сельскохозяйственной техники периодическим током регулируемой длительности прямого и обратного импульсов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.20.03 / В. Д. Пархоменко. – Балашиха, 1993. – 16 с.

77.Михайленко Ю.В. Розробка і оцінка надійності технологічного процесу відновлення деталей електровозів гальванічним залізненням: автореф.

дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.22.07; 05.17.03 / Ю.В. Михайленко. – Д., 1996. – 23 с.

78.Ермолаев Ю.А. Структурообразование при электрокристаллизации железа и разработка технологического процесса железнения для восстановления и упрочнения колец скольжения станков мокрого волочения: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Ермолаев Юрий Алексеевич. – О., 1996. – 98 с.

79.Федоров Ф.С. Электрохимическое получение сверхтонких покрытий железа и его сплава: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.05 / Федоров Федор Сергеевич. – Волгоград, 2010. – 19 с.

80.Jartych E. Influence of the electrodeposition parameters on surface morphology and local magnetic properties of thin iron layers / E. Jartych, M. Jalochowski, M. Budzynski // *Applied Surface Science*. – 2002. – № 1–4. – P. 210–216.

81.Jartych E. Preparation of thin iron films by electrodeposition and characterization of their local magnetic properties / E. Jartych, J. K. Zurawicz, E. Maczka, J. Borc // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – № 3. – P. 356–359.

82.Jartych E. Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers / E. Jartych, D. Chocyk, M. Budzynski, M. Jalochowski // *Applied Surface Science*. – 2001. – № 3–4. – P. 246–254.

83.Dini J.W. Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates / J.W. Dini. – Westwood, USA: Noyes Publications, 1993. – 367 p.

84.Trudeau M.L. Nanocrystalline Fe and Fe-riched Fe-Ni through electrodeposition / M.L. Trudeau // *NanoStructured Materials*. – 1999. – № 1–4. – P. 55–60.

85.Matsushima H. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition / H. Matsushima, T. Nohira, I. Mogi, Y. Ito // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – № 2–3. – P. 245–251.

86.Koza J.A. Nucleation and growth of the electrodeposited iron layers in the presence of an external magnetic field / J.A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz // *Electrochimica Acta*. – 2008. – № 27. – P. 7972–7980.

87.Koza J.A. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron / J.A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – № 2. – P. 181–192.

88.Matsushima H. Magnetic field effects on the crystal orientation and surface morphology of electrodeposited iron films / H. Matsushima, T. Nohira, Y. Ito // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2004. – № 3. – P. 195–200.

89. Matsushima H. Anomalous scaling of iron thin film electrodeposited in a magnetic field / H. Matsushima, Y. Fukunaka, Y. Ito et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2006. – № 1. – P. 93–98.

90.Поветкин В.В. Структура электролитических покрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. – М.: Metallurgy, 1989. – 135 с.

91.Викарчук А.А. Классификация структур, формирующихся при электрокристаллизации металлов с гранецентрированной кубической решёткой / А.А. Викарчук // *Электрохимия*. – 1992. – № 7. – С. 974–982.

92.Мамонтов Е.А. Сферолиты как форма роста электролитических осадков / Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко // *Электрохимия*. – 1985. – № 9. – С. 1211–1214.

93.Granasy L. Growth and Form of Spherulites / L. Granasy, T. Pusztai, G. Tegze et al. // *Physical Review E*. – 2005. – № 1. – 011605. – P. 1-15.

94.Andreassen J.-P. Investigations of Spherulitic Growth in Industrial Crystallization / J.P. Andreassen, E.M. Flaten, R.Beck, A.E. Lewis // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – № 9. – P. 1163–1168.

95.Glezer A.M. Melt-Quenched Nanocrystals / A.M. Glezer, I.E. Permyakova. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – 369 p.

96.Caesar C. Undercooling and Crystal Growth Velocity During Rapid Solidification / C. Caesar // *Advanced Engineering Materials*. – 1999. – № 1. – P. 75–79.

97.Есин В.О. Сферолитные формы кристаллизации в металлах / В.О. Есин, В.А. Сазонова, И.А. Заблоцкая // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 2. – С. 73–77.

98.Granasy L. Phase-Field Modeling of Polycrystalline Solidification: From Needle Crystals to Spherulites – A Review / L. Granasy, L. Ratkai, A. Szallas et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. № 4. – P. 1694–1719.

99.Magill J.H. Review Spherulites: A personal perspective / J.H. Magill // Journal of Materials Science. – 2001. № 13. – P. 3143–3164.

100.Goldenfeld N. Theory of spherulitic crystallization / N. Goldenfeld // Journal of Crystal Growth. – 1987. – № 4. – P. 601–608.

101.Мамонтов Е.А. Формирование сферолитов при электрокристаллизации меди на индифферентных подложках / Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко // Электрохимия. – 1983. – № 11. – С. 1546–1549.

102.Мамонтов Е.А. Двойникование на ранних стадиях электрокристаллизации меди на индифферентных подложках / Е.А. Мамонтов, Л.А. Курбатова, А.П. Воленко // Электрохимия. – 1986. – №5. – С. 629–633.

103.Воленко А.П. Физические основы формирования кристаллов с дисклинационными дефектами и пентагональной симметрией в процессе электрокристаллизации меди: автореф. дис. на соиск. науч. степени докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.П. Воленко. – Самара, 2004. – 38 с.

104.Гирин О.Б. Возникновение сферолитов и пентагональных квазикристаллов в электроосаждаемых металлах / О.Б. Гирин, В.И. Овчаренко // Восточно–Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т.2, № 11. – С. 30–34.

105.Горобец Ю.И. Формирование ферромагнитных покрытий с рельефной поверхностью на высокоградиентных элементах магнитных сепараторов и исследование их улавливающей способности / Ю.И. Горобец, С.В. Горобец, Ю.А. Легенький и др. // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2008. – № 2. – С. 234–240.

106.Крестниковская Е.А. Образование сферолитов при электроосаждении железа / Е.А. Крестниковская, И.В. Неверов // Тезисы докл. II Международн. науч.-техн. конф. “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии”. – Плес, Россия, 2010. – С. 167.

107.Вассерман Г. Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен. – М.: Металлургия, 1969. – 655 с.

108.Newnham R.E. Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure / R.E. Newnham. – Oxford.: Oxford University Press, 2005. – 378 p.

109.Wenk H.-R. Texture and anisotropy / H.-R. Wenk, P.V. Houtte // Reports on Progress in Physics. – 2004. – № 8. – P. 1367–1428.

110.Girin O.B. Crystallographic texture of electrochemical tin coatings on non–reflowed tinplate as related to their protective ability / O.B. Girin, Ie.V. Kolesnyk // Electroplating and Finishing. – 2011. – № 11. – P. 1–5.

111.Girin O.B. Crystallographic texture of electrochemical chromium coatings on tin–free steel as related to their mechanical durability / O.B. Girin, V.I. Ovcharenko // Electroplating and Finishing. – 2012. – № 8. – P. 1–6.

112.Гири́н О.Б. Влияние текстуры электролитических цинковых покрытий на их коррозионную стойкость / О.Б. Гири́н, С.А. Панасенко // Защита металлов. –1989. – № 3. –С.480–482.

113.Кочергин С.М. Образование текстур при электрокристаллизации металлов / С.М. Кочергин, А.В. Леонтьев. – М.: Металлургия, 1974. –184 с.

114.Czerwinski F. The Texture-Surface Morphology Relationship in Zinc–Iron Electrolytic Coatings / F. Czerwinski, J.A. Szpunar, K. Kondo // Journal of Materials Science. – 1998.– № 10. – P. 2589–2594.

115.Czerwinski F. Texture in Metallic and Ceramic Films and Coatings / F. Czerwinski, J.A. Szpunar // Textures and Microstructures. – 1999.– № 1–4. – P. 107–118.

116.Li D.Y. The texture of electrodeposited iron foils / D.Y. Li, J.A. Szpunar // Journal of Electronic Materials. – 1993. – № 6. – P. 645–651.



117.Li D.Y. A texture formation mechanism during electrodeposition / D.Y. Li, J.A. Szpunar // *Journal of Materials Science*. – 1993. – № 20. – P. 5554–5559.

118.Гирин О.Б. Термодинамическая модель формирования текстуры электролитических покрытий / О.Б. Гирин, Г.М. Воробьев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1991. – № 5. – С.119–127.

119.Girin O.B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits / O.B. Girin // *Journal of Electronic Materials*. – 1995. – № 8. – P.947–953.

120.Girin O.B. Texture development and texture/property relations in electrodeposits / O.B. Girin // *Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits*. – Warrendale, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. – P.103–114.

121.Girin O.B. Principles of a Theory of Crystallographic Texture Formation and Evolution in Electrodeposited Coatings / O.B. Girin // *Journal of Metals*. – 2002. – V.54. –№11. – P.216–217.

122.Girin O.B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence / O.B. Girin // *American Journal of Materials Science*. – 2014. – № 3. – P. 150–158.

123.Колесник Є.В. Особливості структуроутворення тонких електрохімічних олов'яних покриттів на консервній жерсті: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.16.01 / Є.В. Колесник. – Д., 2007. – 19 с.

124.Гирин О.Б. Влияние текстуры тонких электрохимических оловянных покрытий консервной жести на их защитную способность / О.Б. Гирин, Е.В. Колесник, И.Д. Захаров // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2007. – № 2. – С. 60–63.

125.Гирин О.Б. Зависимость механической стойкости тонких электрохимических хромовых покрытий консервной жести от их текстуры / О.Б. Гирин, В.И. Овчаренко, А.Н. Дудка // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2007. – № 2. – С. 48–51.

126.Овчаренко В.І. Текстурована наноструктура і властивості тонких хромових електропокриттів на консервній жерсті: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.16.01 / В.І. Овчаренко. – Д., 2008. – 19 с.

127.Кортенски Х. Върху текстурата на електролитно получени железни покрития / Х. Кортенски, И. Спиоров, И. Томов // *Металлургия*. – 1972. – № 6. – С. 18–20.

128.Рыбковский В.Я. Влияние условий электролиза на текстуру электролитического железа / В.Я. Рыбковский, Ю.Н. Петров, Е.А. Мамонтов // *Труды Кишиневск. сельск.-хоз. ин-та*. – 1970. – Вып.59. – С. 136–140.

129.Козлов В.М. Влияние толщины электролитических осадков железа на их текстуру / В.М. Козлов, В.П. Хлынцев // *Системные технологии*. – 2010. – № 1. – С. 18–23.

130.Pangarov N.A. Preferred orientation of electrodeposited iron crystallites / N.A. Pangarov, S.D. Vitkova // *Electrochimica Acta*. – 1966. – № 12. – P. 1719–1731.

131.Yoshimura S. Preferred orientation and morphology of electrodeposited iron from iron(II) chloride solution / S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, E. Sato // *Electrochimica Acta*. – 1994. – № 4. – P. 589–595.

132.Landolt D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century / D. Landolt // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – № 3. – P. S9–S20.

133.Электрохимический ряд напряжений металлов / О.А. Петрий // *Химическая энциклопедия [в 5 т.] / Под ред. Н.С. Зефирова*. – М.: Большая российская энциклопедия, 1999 – . – Т.5. – С. 464-465.

134.Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.

135.Gomez E. Electrodeposition of zinc-iron alloys. II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization / E. Gomez, X. Alcobe, E. Valles // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – № 1. – P. 66–72.

136.Zhang Z. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating / Z. Zhang, W.H. Leng, H.B. Shao et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – № 1–2. – P. 127–130.

137.Nakamura K. Electrodeposition of iron-rich Ni-Fe alloys from sulphate and chloride baths / K. Nakamura, M. Umetani, T. Hayashi // Surface Technology. – 1985. – № 2. – P. 111–119.

138.Nakano H. Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions / H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue et al. // Materials Transactions. – 2004. – № 11. – P. 3130–3135.

139.ASM Handbook: [21 volumes]. – Materials Park, USA: ASM International, 1990. – Vol. 3: Alloy Phase Diagrams / Editor H. Baker. – 1992. – 512 p.

140.Хансен М. Структуры двойных сплавов [в 2 т.] / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgy, – 1962. – Т.1. – 608 с.

141.Хансен М. Структуры двойных сплавов [в 2 т.] / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgy, – 1962. – Т.2. – 1488 с.

142.Nakano J. A crystallographically consistent optimization of the Zn-Fe system / J. Nakano, D.V. Malakhov, G.R. Purdy // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2005. – № 4. – P. 276–288.

143.Budevski E. Electrochemical phase formation and growth: An introduction to the initial stages of metal deposition / E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. – Weinheim: VCH, 1996. – 410 p.

144.Weil R. The structures of electrodeposits: their characterization and properties they affect / R. Weil, K. Sheppard // Materials Characterization. – 1992. – № 2. – P.103–112.

145.Kozlov V.M. Structure formation during electrocrystallization of metal films / V.M. Kozlov, L. Peraldo Bicelli // Handbook of thin film materials / Editor H.S. Nalwa. – San Diego, USA: Academic Press, 2002. – Vol.1: Deposition and processing of thin films. – P. 559–586.

146. Yang Z.N. Electrodeposition of decorative and protective Zn-Fe coating onto low-carbon steel substrate / Z.N. Yang, Z. Zhang, J.Q. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 16–17. – P. 4810–4815.

147. Lan C.J. Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn-Fe alloys / C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 6. – P. 3103–3108.

148. Panagopoulos C.N. Sliding wear behaviour of zinc-iron alloy electrodeposits / C.N. Panagopoulos, P.E. Agathocleous, V.D. Papachristos, A. Michaelides // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – № 1. – P. 62–71.

149. Серебровский В.И. О возможности электроосаждения двухкомпонентных износостойких железомолибденовых и железвольфрамовых сплавов из хлористого железного электролита / В.И. Серебровский, С.А. Богомолов, Е.С. Калущий // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2014. – № 5. – С. 77–78.

150. Серебровский В.В. Оптимизация условий электроосаждения железомолибденовых и железомолибденовых покрытий для получения износостойких покрытий при восстановлении изношенных деталей машин / В.В. Серебровский, С.А. Богомолов, А.Ю. Молодкин // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2014. – № 5. – С. 78–80.

151. Серебровский В.В. Повышение прочности электролитического железа легирующими добавками молибдена / В.В. Серебровский, В.И. Серебровский, С.А. Богомолов и др. // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Управление, вычислительная техника, информатика. Медицинское приборостроение*. – 2012. – №2, ч.2. – С. 143–145.

152. Богомолов С.А. Особенности использования легирующих элементов при нанесении гальванопокрытий / С.А. Богомолов, Е.А. Афанасьев, В.В. Серебровский и др. // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2010. – № 4. – С. 79–81.

153.Богомолов С.А. Восстановление и поверхностное упрочнение стальных деталей электролитическими сплавами на основе железа: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Богомолов Сергей Александрович. – Курск., 2014. – 231 с.

154.Рожков Д.М. Разработка управляемого технологического процесса восстановления посадочных мест корпусных деталей машин в сельском хозяйстве гальваническими покрытиями: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: 05.20.03 / Д.М. Рожков. – Улан-Удэ, 2006. – 19 с.

155.Panagopoulos C.N. Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel / C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, P.E. Agathocleous, K.I. Giannakopoulos // *Materials and Design*. – 2009. – № 10. – P. 4267–4272.

156.Ghafari M. Investigation of Zn–Fe alloy coating / M. Ghafari, M. Saito, Y. Hirose, Y. Nakamura // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1993. – № 1–4. – P. 306–307.

157.Chang J.-Ch. Electrochemical and Mossbauer Studies of the Corrosion behavior of electrodeposited Fe–Zn alloys on steel / J.-Ch.Chang, Wei H.-H. // *Corrosion Science*. – 1990. – № 8–9. – P. 831–837.

158.Gomez E. Electrodeposition of zinc-iron alloys. I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition / E. Gomez, E. Pelaez, E. Valles // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – № 2. – P. 139–149.

159.Jensen J.D. The practical realization of zinc-iron CMA coatings / J.D. Jensen, D.R. Gabe, G.D. Wilcox // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – № 3. – P. 240–250.

160.Chitharanjan Hegde A. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys / A. Chitharanjan Hegde, K. Venkatakrisna, N. Eliaz // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – № 7. – P. 2031–2041.

161.Drewien C.A. Structure of As-Deposited Iron-Zinc Coatings from Chloride Bath / C.A. Drewien, J.I. Goldstein, A.R. Marder // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1994. – № 2. – P. 249–255.

162.Narasimhamurthy V. Electrodeposition of Zinc-Iron from an Alkaline Sulfate Bath Containing Triethanolamine / V. Narasimhamurthy, B.S. Sheshadri // *Metal Finishing*. – 1997. – № 9. – P. 44–47.

163.Barbosa L.L. Development of a novel alkaline zinc-iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological characterization of the Zn-Fe films / L.L. Barbosa, I.A. Carlos // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 3–4. – P. 1695–1703.

164.Qun Z.L. Electrodeposition of Zinc-Iron Alloy from an Alkaline Zincate Bath / Z.L. Qun // *Metal Finishing*. – 1998. – № 11. – P. 54–57.

165.Drewien C.A.  $\eta$  to G Phase Transformation in Electrodeposited Iron-Zinc Alloy Coatings / C.A. Drewien, J.I. Goldstein, A.R. Marder // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1994. – № 6. – P. 1119–1125.

166.Verma A.K. Optimization of Galvannealing Parameters through Numerical Modeling of Galvannealing Process / A.K. Verma, S. Chandra, N. Bandyopadhyay et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – № 5. – P. 1153–1159.

167.Dionne S. The Characterization of Continuous Hot-Dip Galvanized and Galvannealed Steels / S. Dionne // *Journal of Metals*. – 2006. – № 3. – P. 32–40.

168.Bhattacharjee D. Texture, Microstructure and Properties of Coatings on a few Industrially Produced Galvanized and Galvannealed Interstitial Free Steels / D. Bhattacharjee, A. Chakraborty, R. Pais, R.K. Ray // *Microstructure and Texture in Steels and Other Materials*. – London: Springer, 2009. – P. 125–143.

169.Gu M. The Effect of Continuous Heating on the Phase Transformations in Zinc-Iron Electrodeposited Coatings / M. Gu, M.R. Notis, A.R. Marder // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1991. – № 8. – P. 1737–1743.

170.Reumont G. Thermodynamic Assessment of the Fe-Zn System / G. Reumont, P. Perrot, J.M. Fiorani, J. Hertz // *Journal of Phase Equilibria*. – 2000. – № 4. – P. 371–378.

171.Wang F. Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film / F. Wang, T. Watanabe. // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – 349. – № 1–2. – P. 183–190.

172.Wang F. Relationship between the Crystallographic Structure of Electrodeposited Fe-Cr Alloy Film and Its Thermal Equilibrium Diagram / F. Wang, K. Itoh, T. Watanabe // *Materials Transactions*. – 2002. – № 3. – P. 439–442.

173.Колмыков Д.В. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей цементованными железохромистыми гальваническими покрытиями: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: 05.22.10 / Д.В. Колмыков. – Орел, 2009. – 18 с.

174.Mccrea J.L. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys / J.L. Mccrea, G. Palumbo, G.D. Hibbard, U. Erb // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – № 1. – P. 252–258.

175.Geng S. Evaluation of electrodeposited Fe-Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect / S. Geng, Y. Li, Z. Ma et al. // *Journal of Power Sources*. – 2010. – № 10. – P. 3256–3260.

176.Moniruzzaman M. Fe-Ni alloy electrodeposition from simple and complex type sulfate electrolytes containing Ni/Fe ratio of 1 and 12 / M. Moniruzzaman, K.M. Shorowordi, A. Azam, M.F.N. Taufique // *Journal of Mechanical Engineering (Bangladesh)*. – 2014. – № 1. – P. 51–56.

177.Kim S.-H. Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt. % Ni alloy / S.-H. Kim, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – № 1. – P. 43–48.

178.Wang T. Изучение технологии нанесения блестящих гальванических покрытий сплавом железо-никель / T. Wang // *Plating and Finishing*. – 1993. – № 5. – P. 22–25.

179.Березина С.И. Электроосаждение железа и его сплавов с никелем из электролитов, содержащих аскорбиновую кислоту / С.И. Березина, Л.Г. Шарапова, В.П. Веселков и др. // *Защита металлов*. – 1991. – № 1. – С. 149–152.

180.Березина С.И. Электроосаждение железоникелевых сплавов из цитратно-глицинатных электролитов / С. И. Березина, Л. Г. Шарапова, Ю.П. Ходырев и др. // Защита металлов. – 1992. – № 3. – С. 458–461.

181.Matsui I. Fabrication of bulk nanocrystalline Fe–Ni alloys with high strength and high ductility by an electrodeposition / I. Matsui, T. Kawakatsu, Y. Takigawa et al. // Materials Letters. – 2014. – V. 116. – P. 71–74.

182.Yichun L. Direct Electrodeposition of Fe-Ni Alloy Films on Silicon Substrate / L. Yichun, Zh. Jiamin, Y. Jikang et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2014. – V. 43. – P. 2966–2968.

183.Gong J. Composition gradient, structure, stress, roughness and magnetic properties of 5–500 nm thin NiFe films obtained by electrodeposition / J. Gong, S. Riemer, M. Kautzky, I. Tabakovic // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 398. – 2016. – P. 64–69.

184.Asa Deepthi K. Physical and electrical characteristics of NiFe thin films using ultrasonic assisted pulse electrodeposition / K. Asa Deepthi, R. Balachandran, B.H. Ong et al. // Applied Surface Science. – 2016. – V. 360. – Part B. – P. 519–524.

185.Sziráki L. Electrochemical behavior of electrodeposited strongly disordered Fe-Ni-Cr alloys / Sziráki L., Kuzmann E., El-Sharif M. et al. // Electrochemistry Communications. – 2000. – 2. – № 9. – P. 619–625.

186.Sziráki L. Characterization of the passive films on electrodeposited Fe-Ni-Cr alloys in borate solution at pH 8.4 / L. Sziráki, E. Kuzmann, C.U. Chisholm et al. // Central European Journal of Chemistry. – 2007. – № 4. – P. 931–950.

187.Harris T.M. The electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloys for magnetic thin film applications / T.M. Harris, G.M. Whitney, I.M. Croll // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – № 4. – P. 1031–1034.

188.Vertes A. A comparative study of Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction for the elucidation of the microstructure of electrodeposited Fe-Cr-Ni alloys / A. Vertes, A. Watson, C.U. Chisholm et al. // Electrochimica Acta. – 1987. – № 12. – P. 1761–1767.



189.Chisholm C.U. The electrodeposition of ternary iron-chromium–nickel alloys. A critical review / Chisholm C.U., Carnegie R.J.G. // *Electrodeposition and Surface Treatment*. – 1973. – № 5. – P. 367–394.

190.Liu P. Electrochemical preparation of Fe-Mn alloy film in organic bath / P. Liu, C. Yao, W. Zhang et al. // *Thin Solid Films*. – № 12. – P. 3935–3939.

191.Зуївська Н.В. Дослідження і розробка електролітів осадження покритть сплавом залізо–марганець з підвищеним опором зносу та корозії: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.03 / Н.В. Зуївська. – Х., 1996. – 15 с.

192. Ananth M.V. Magnetic Susceptibility of the Electrodeposited Fe-Mn System / M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy // *Materials Science and Engineering B*. – 1990. – № 1–2. – P. 103–106.

193.Данилова Е.А. Структура и морфология роста электролитических осадков сплава железо-медь на стали и чугуне: автореф. дис. на стиск. науч. степени канд. хим. наук: 02.00.05 / Е.А. Данилова. – Саратов, 1996. – 20 с.

194.Федоров Ф.С. Изучение структуры и свойств сплава железо-медь полученного из пирофосфатного электролита / Ф.С. Федоров, В.Т. Фомичев, М. Улеманн и др. // *Вестник Волгоград. гос. архитектур.-строит. ун-та. Сер.: Строительство и архитектура*. – 2009. – Вып. 16. – С. 105 – 109.

195. Sarac U. Effect of Applied Current Density on Morphological and Structural Properties of Electrodeposited Fe-Cu Films / U. Sarac, M.C. Baykul // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2012. – № 11. – P. 1004–1009.

196.Chisholm C.U. Electrodeposition of Sn-Fe alloys using gluconate electrolytes and X-ray diffractometry and Mössbauer studies of the deposits / C.U. Chisholm, El-Sharif, E. Kuzmann et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – № 2-3. – P. 558–565.

197.Величко М.Т. Рентгенографическое выявление интерметаллида  $\text{FeSn}_2$  на границе раздела стальной основы и электролитического оловянного покрытия / М.Т. Величко, О.Б. Гирич, Е.В. Колесник // *Строительство,*

материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Д.: ПГАСА, 2005. – Вып.32, ч.1. – С.167–170.

198.Тушинский Л.И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов. – Новосибирск.: Наука, 1986. – 217 с.

199.Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: ГОСТ 9.302–88. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 62 с.

200.Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия / Г. Томас, М.Дж. Гориндж. – М.: Наука, 1983. – 320 с.

201.Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 358 с.

202.Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

203.Бородкина М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.

204.Современные проблемы металлургии и материаловедения [Электронный ресурс]: электрон. метод. указания к лаб. работам / Сост. Е.А. Носова. – Электрон. текстовые и граф. дан. (679 Кб). – Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С.П. Королева, 2012. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

205.Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. Zeitschrift für Physik / L. Vegard. – 1921. – № 1. – P. 17–26.

206.Гудремон Э.А. Специальные стали [в 2 т.] / Э.А. Гудремон. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 1. – 734 с.

207.Denton R. Vegard's law / R. Denton, N.W. Ashcroft // Physical Review A. – 1991. – № 6. – P. 3161–3164.

208.Lubarda V.A. On the effective lattice parameter of binary alloys / V.A. Lubarda // Mechanics of Materials. – 2003. – № 1–2. – P. 53–68.

209.Lubarda V.A. Second-order elastic analysis of dilute distribution of spherical inclusions / V.A. Lubarda // *Mechanics of Materials*. – 1999. – № 1. – P. 1–8.

210.Nemat-Nasser S. Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials / S. Nemat-Nasser, M. Hori. – Amsterdam: North Holland, 1999. – 810 p.

211.Peregrina-Barreto H. Automatic grain size determination in microstructures using image processing / H. Peregrina-Barreto, I.R. Terol-Villalobos, J.J. Rangel-Magdaleno et al. // *Measurement*. – 2013. – № 1. – P. 249–258.

212.Benesova W. Determining the average grain size of super-alloy micrographs / W. Benesova, A. Rinnhofer, G. Jakob // *2006 IEEE International Conference on Image Processing*, 8–11 Oct. 2006. – Atlanta, USA. – P. 2749–2752.

213.Diogenes A.N. Grain size measurement by image analysis: an application in the ceramic and in the metallic industries / A.N. Diogenes, E.A. Huff, C.P. Fernandes // *Proceedings of COBEM 2005. 18th International Congress of Mechanical Engineering*, 6–11 Nov 2005, – Ouro Preto, Brazil.

214.Проничев А.Н. Метод автоматизированного измерения размера зерна микроструктуры топливных таблеток / А.Н. Проничев // *Инженерная физика*. – 2005. – № 3. – С. 60–64.

215.Latala Z. Computer-aided versus manual grain size assessment in a single phase material / Z. Latala, L. Wojnar // *Materials Characterization*. – 2001. – № 2–3. P. 227–233.

216.Никитаев В.Г. Выделение границ зёрен на изображениях микроструктуры материалов методом адаптивной бинаризации / В.Г. Никитаев, А.К. Погорелов, А.Н. Проничев // *Научная сессия МИФИ-2000: сб. научн. трудов*. – М.: МИФИ, 2000. – Т.1. – С. 198–199.

217.Проничев А.Н. Метод автоматизированного построения границ зёрен при обработке изображений микроструктуры керамических материалов // *Научная сессия МИФИ-2000: сб. научн. трудов*. – М.: МИФИ, 2000. – Т.1. – С. 210.

- 218.Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс. – М.: Техносфера, 2005. – 1072 с.
- 219.Яне Б. Цифровая обработка изображений / Б. Яне. – М.: Техносфера, 2007. – 584 с.
- 220.Abramoff M.D. Image processing with ImageJ / M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, S.J. Ram // *Biophotonics International*. – 2004. – № 7. P. 36–42.
- 221.Brigham E.O. The fast Fourier transform and its applications / E.O. Brigham. – New York: Prentice-Hall, 1988. – 448 p.
- 222.Roerdink J.B.T.M. The Watershed Transform: Definitions, Algorithms and Parallelization Strategies / J.B.T.M. Roerdink, A. Meijster // *Fundamenta Informatica*. – 2001. – № 1–2. – P. 187–228.
- 223.Vincent L. Watersheds in digital spaces: An efficient algorithm based on immersion simulations / L. Vincent, P. Soille // *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. – 1991. – № 6. – P. 583–598.
- 224.Okabe A. Spatial tessellations – concepts and applications of Voronoi diagrams / A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S.N. Chiu. – New York: John Wiley, 2000. – 671 p.
- 225.Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна: ГОСТ 5639–82. – М.: Изд–во стандартов, 1994. – 23 с.
- 226.Perakh M. Determination of spontaneous macrostress in deposits by means of restraining/restoring force version of strip-bending and spiral-twisting / M. Perakh // *Surface Technology*. – 1976. – № 4. – P. 565–588.
- 227.Perakh M. Calculation of spontaneous macrostress in deposits from deformation of substrates and from restoring (or restraining) force factors / M. Perakh // *Surface Technology*. – 1979. – № 8. – P. 265–309.
- 228.А.с. 1805307 СССР, МПК G01L1/00. Способ определения остаточных напряжений в полосовых заготовках / Г.Л. Колмогоров. – № 4888114/28; заявл. 06.12.90; опубл. 30.03.1993; Бюл. № 12.
- 229.Пат. 28383 Україна, МПК G01L1/06. Спосіб визначення структурних і температурних складових залишкових напружень в покриттях / В.С. Антонюк,

О.Б. Сорока, С.А. Клименко, М.Ю. Копейкина. – № u200707507; заявл. 04.07.07; опубл. 10.12.07, Бюл. № 20.

230.Пат. 101477030 China, МПК G01N19/04. Measuring method for residual stress in coating / В. Xu, X. Zhang, H. Wang; Y. Wu. – № 200810055923.1 заявл. 02.01.08; опубл. 08.07.09.

231.Пат. 2349907 Российская Федерация, МПК G09N23/20. Рентгеновский способ прямого измерения упругих макронапряжений в поверхностном слое поликристаллических материалов и измерительный образец для его реализации / Э.А. Кочаров. – № 2007121936/28; опубл. 14.06.2007; опубл. 20.03.2009; Бюл. № 8.

232.Писаренко Г.С. Сопротивление материалов / Г.С. Писаренко, О.Л. Квітка, Е.С. Уманський. – К.: Вища школа, 1979. – 696 с.

233.Tushinsky L. Coated metal structure and properties of metal-coating compositions / L. Tushinsky, I. Kovensky, A. Plokhov et al. – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – 446 p.

234.Gamburg Y.D. Theory and practice of metal electrodeposition / Y.D. Gamburg, G. Zangari. – New York: Springer, 2011. – 378 p.

235.Pelleg J. Mechanical properties of materials (Solid mechanics and its applications) / J. Pelleg. – New York: Springer, 2013. – 634 p.

236.Dowling N.E. Mechanical behavior of materials / N.E. Dowling. – New Jersey, USA: Prentice Hall, 2012. – 960 p.

237.Золоторевский С.М. Механические свойства металлов / С.М. Золоторевский. – М: Металлургия, 1983. – 352 с.

238.Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – № 12. – С. 2113–2142.

239.Головин Ю.И. Исследование механических свойств материалов методом наноиндентирования (обзор) / Ю.И. Головин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – № 2. – С. 37–52.

240.Perez N. Fracture mechanics / N. Perez. – New York: Springer US, 2004. – 284 p.

241.Lawn B.R. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system / B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall // Journal of the American Ceramic Society. – 1980. – № 9–10. – P. 574–581.

242.Anstis G.R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements / G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – № 9. – P. 533–538.

243.Soro J.M. Influence of substrate roughness and lateral spacing on morphology and brittleness of different Cr-C PVD coatings / Soro J.M., Lelait L., van Duysen J.E. et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – № 9. – P. 1490–1496.

244.Иванов В.В. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композитных нанопорошков / В.В. Иванов, А.С. Кайгородов, В.Р. Хрустов и др. // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1–2. – С. 201–207.

245.Dukino R.D. Comparative measurement of indentation fracture toughness with Berkovich and Vickers indenters / R.D. Dukino, M.V. Swain // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – № 12. – P. 3299–3304.

246.Laugier M.T. Palmqvist toughness in WC-Co composites viewed as a ductile/brittle transition / M.T. Laugier // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – № 7. – P. 768–770.

247.Laugier M.T. Hertzian indentation of ultra-fine grain size WC-Co composites / M.T. Laugier // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – № 7. – P. 841–843.

248.Колесников Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.

249.Сошников А.И. Определение трещиностойкости хрупких сверхтвердых материалов на наноуровне / А.И. Сошников, Н.А. Львова, К.В. Гоголинский, В.Ф. Кулибаба // Нанотехника. – 2006. – № 1. – Р. 64–67.

250.Крень А.П. Использование энергетического подхода для определения трещиностойкости полиметилметакрилата индентированием / А.П. Крень, В.А. Рудницкий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – № 12. – С. 55–57.

251.Laugier M.T. A microstructural model relating fracture toughness and hardness in WC-Co composites / M.T. Laugier // Powder Metallurgy International. – 1986. – № 18. – Р. 330–332.

252.Laugier M.T. Comparison of toughness in WC-Co determined by a compact tensile technique with model predictions / M.T. Laugier // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – № 7. – Р. 779–780.

253.Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники / Л.А. Бессонов. – М.: Высшая школа, 1996. – 638 с.

254.Ситар В.І. Дослідження і вибір оптимальних технологічних параметрів формування фенілонових покриттів / В.І. Ситар, А.В. Клименко, Є.В. Колесник // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія “Технічні науки”. – 2013. – № 3. – С. 78–85.

255.Ситар В.І. Вплив стану поверхні субстрата на адгезійні властивості фенілонових покриттів / В.І. Ситар, А.В. Клименко, Є.В. Колесник // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 35–39.

256.Дудка А.М. Кількісна оцінка адгезійної міцності тонкого покриття з металевою основою / А.М. Дудка, О.Б. Гірін, Є.В. Колесник // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научн. трудов. – Д.: ПГАСА, 2007. – Вып.41, ч.4. – С. 14–16.

257.Колесник Є.В. Особливості структуроутворення тонких електрохімічних олов'яних покриттів на консервній жерсті: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Колесник Євген Валерійович. – Д., 2007. – 143 с.

- 258.Фокин М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М.Н. Фокин, К.А. Жигалова. – М.: Metallurgy, 1986. – 80 с.
- 259.Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / С.Я. Грилихес. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
- 260.Кацер И.М. Влияние состава поверхностного слоя полосы на защитные свойства белой жести / И.М. Кацер, В.П. Виноградов, Г.М. Мурашко, Т.И. Белоусова // Сталь. – 1989. – № 1. – С.90–92.
- 261.Виткин А.И. Производство электролитически хромированной жести / А.И. Виткин, В.А. Парамонов, А.И. Клементьев. – М.: Metallurgy, 1987. – 184 с.
- 262.Виткин А.И. Основы теории и технология производства белой жести / А.И. Виткин, Д.П. Галкин, Б.И. Берлин. – М.: Metallurgy, 1978. – 392 с.
- 263.Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю. Матулиса. – Вильнюс: Минтис, 1969. – 613 с.
- 264.Гуляев А.П. Metallovedenie / А.П. Гуляев. – М.: Metallurgy, 1986. – 544 с.
- 265.Stephens J.R. Alloy softening in binary iron solid solutions / J.R. Stephens, W.R. Witzke // Journal of the Less Common Metals. – 1976. – № 2. – P. 285-308.
- 266.Kimura H. Mechanism of hydrogen-induced softening and hardening in iron / H.Kimura, H.Matsui // Scripta Metallurgica. – 1987. – № 3. – P. 319-324.
- 267.Заблодский Н.Н. Влияние механических напряжений на магнитные и электрические свойства полого ферромагнитного ротора полифункционального электромеханического преобразователя / Н.Н. Заблодский, В.Е. Плюгин, Н.В. Лукьянов // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2012. – № 3. – С. 61–66.
- 268.Горкунов Э.С. Влияние упругих деформаций на магнитные характеристики трубной стали 09Г2С / Э.С.Горкунов, А.Н. Мушников, С.М. Задворкин, Е.И. Якушенко // Научни известия на НТСМ. – 2012. – № 1. – С. 12–15.



269.Мирошников В.В. Исследование возможности контроля упругих напряжений по величине остаточной намагниченности металла / В.В. Мирошников, О.П. Завальнюк // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2013. – № 34. – С. 12–17.

270.Zhang J. Thermal equation of state of iron and  $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$  / J. Zhang, F. Guyot // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1999. – № 3. – P. 206–211.

271.Basinski Z.S. The lattice expansion of iron / Z.S. Basinski, W. Hume-Rothery, A.L. Sutton // *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*. – 1955. – Vol. 229. – P. 459–467.

272.Smithells Metals Reference Book / Editors E.A. Brandes, G.B. Brook. – Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1992. – 1746 p.

273.Венедиктов А.Н. Изменения структуры и свойств электролитических покрытий в процессе старения и при стабилизирующей обработке: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: 05.16.09 / А.Н. Венедиктов. – Тюмень, 2011. – 23 с.

274.Штапенко Е.П. Кінетика формування структури і властивості електроосаджених металевих плівок: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Е.П. Штапенко. – Дніпро, 2017. – 44 с.

275.Lange’s Handbook of Chemistry / Editor J.A. Dean. – USA.: McGraw-Hill, 1999. – 1424 p.

276.Belin C.H.E. Synthesis and Crystal Structure Determinations in the  $\Gamma$  and  $\delta$  Phase Domains of the Iron-Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of  $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{39}$  and  $\text{FeZn}_{10}$ , a Subtle Deviation from the Hume-Rothery Standard? / C.H.E. Belin, R.C.H. Belin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – № 1. – P. 85–95.

277.Speich G.R. The Lattice Parameter and Alpha Phase Boundary of Ferritic Iron-Zinc Alloys / G.R. Speich, L. Zwell, H.A. Wriedt // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1964. – Vol. 230. – P. 939–940.

278.Пат. 2110622 Российская Федерация, МПК C25D3/20. Электролит для электроосаждения железных покрытий / В.Р. Вурдиханов, И.Д. Кудрявцева, Е.Н. Туроверова. – № 95119017/02; заявл. 09.11.95; опубл. 10.05.98.

279. Пат. 8287 Україна, МПК С25D3/20. Електроліт залізнення / М.А. Цудіков, Д.М. Гайдамаченко. – № 95052348; заявл. 16.05.1995; опубл. 29.03.1996; Бюл. № 1.

280. Пат. 2291231 Российская Федерация, МПК С25D3/20. Электролит для осаждения сплава железо-ванадий-фосфор / В.В. Поветкин, Е.В. Корешкова, И.М. Ковенский. – № 2005118248/02; заявл. 14.06.2005; опубл. 10.01.2007.

281. Пат. 2256010 Российская Федерация, МПК С25D3/56. Водный электролит для осаждения сплава железо-марганец / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, Е.В. Корешкова. – № 2004117365/02; заявл. 07.06.2004; опубл. 10.07.2005.

282. Пат. 2424380 Российская Федерация, МПК С25D3/20. Электролит для получения никель-железных покрытий / Т.Ф. Юдина, И.В. Торопов, А.В. Калинин, Р.Ф. Шеханов. – № 2010126800/02; заявл. 30.06.2010; опубл. 20.07.2011.

283. Пат. 2192510 Российская Федерация, МПК С25D3/20. Электролит для осаждения покрытий сплавом никель-железо / Е.Е. Кравцов, А.В. Габриелов, М.Д. Аптекарь, Т.С. Кондратенко. – № 99119438/02; заявл. 07.09.1999; опубл. 10.11.2002.

284. Белый В.А. Металлополимерные материалы и изделия / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Л.С. Корецкая и др. – М.: Химия, 1979. – 312 с.

285. Машков Ю.К. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К., Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая, О.А. Мамаев. – М.: Недра–Бизнесцентр, 2004. – 262 с.

286. Шестаков В.М. Работоспособность тонкослойных полимерных покрытий / В.М. Шестаков. – М.: Машиностроение, 1973. – 160 с.

287. Буря А.И. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в автомобилестроении / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева. – Д.: ООО “Федорченко А.А.”, 2010. – 236 с.

288. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1995. – № 1. – С. 57–65.

289. Yang H.H. Aromatic high-strength fibers / H.H. Yang. – New York: Wiley, 1989. – 248 p.

290. Gallini J. Polyamides, aromatic // Encyclopedia of polymer science and technology. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – Vol. 3. – P. 558–584.

291. Fink J.K. High performance polymers / J.K. Fink. – New York: William Andrew, 2014. – 440 p.

292. Сытар В.И. Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов / В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – №1. – С. 325–327.

293. Буря А.И. Трение и изнашивание ароматического полиамида, наполненного термически расщепленным графитом / А.И. Буря, В.Ю. Дудин, А.А. Буря, О.В. Холодилов // Трение и износ. – 2002 – №3. – С. 296–299.

294. Garcia J.M. High-performance aromatic polyamides / J.M. Garcia, F.C. Garcia, F. Serna, J.L. Pena // Progress in Polymer Science. – 2010. – № 5. – P. 623–686.

295. Клименко А.В. Технологія отримання покриттів на основі фенілолу для виробів триботехнічного призначення: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Клименко Антон Володимирович. – Д., 2014. – 140 с.

296. Ситар В.І., Стовпник О.В. Розробка методики отримання та дослідження властивостей покриття на основі фенілолу / В.І. Ситар, О.В. Стовпник // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 84–89.

297. Ситар В.І. Розробка та дослідження адгезійних властивостей покриттів на основі фенілолу та кремнієорганічних смол / В.І. Ситар, А.В. Клименко // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 6. – С. 81–84.

298.Sytar V.I. Developing heat-resistant antifriction phenilone-based coatings with enhanced adhesion characteristics / V.I. Sytar, A.V. Klymenko, M.V. Burmistr, A.N. Dudka // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – № 3. – P. 210–214.

299.Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.

300.Awaja F. Adhesion of polymers / F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – № 9. – P. 948–968.

301.Белый В.А. Адгезия полимеров к металлам / Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. – Минск: Химия, 1974. – 328 с.

302.Пат. 107878 Україна, МПК В05D1/38, В05D7/14. Спосіб нанесення полімерного покриття на металеву поверхню / А.В. Клименко, В.І. Ситар, С.В. Колесник. – № 201309410; заявл. 29.07.13; опубл. 25.02.15, Бюл. № 4.

303.А.с. 1804148 СССР, МПК С23С4/02. Способ обработки поверхности деталей / Л.Н. Димитренко, В.Ф. Аулов, А.В. Беляков, Е.Д. Изотов – № 4625704/63; заявл. 26.12.1988; опубл. 20.11.1996.

304.Пат. 2068025 Российская Федерация, МПК С23С4/02. Способ подготовки поверхностей деталей / А.Б. Коберниченко, А.С. Ухалин, Е.В. Калинин – № 93053345/02; заявл. 29.11.1993; опубл. 20.10.1996.

305.Пат. 2154694 Российская Федерация, МПК С23С4/02, С23С24/04, В05В1/02. Способ обработки поверхности изделий и устройство для его осуществления / Ю.В. Дикун. – № 99104012/02; заявл. 09.03.1999; опубл. 20.08.2000.

306.Пат. 2442841 Российская Федерация, МПК С23С4/02, С21D1/04. Способ подготовки поверхности детали с использованием ультразвуковых колебаний / Ж.Г. Ковалевская, В.А. Клименов, К.В. Зайцев и др. – № 2010121657/02; заявл. 27.05.2010; опубл. 20.02.2012.

307.Пат. 2428501 Российская Федерация, МПК С25С4/00, С25С4/02, В23Н9/00. Способ нанесения покрытия на тонкостенное металлическое изделие / О.Ю. Елагина, Б.А. Слободяников, И.Г. Науменко. – № 2009143447/02; заявл. 24.11.2009; опубл. 10.09.2011; Бюл. № 15.

308.Пат. 67165 Україна, МПК В05D3/14, В23Н7/00. Спосіб підготовки поверхні деталей перед газотермічним напиленням покриттів / В.В. Кустов, Л.Я. Роп'як, А.К. Смаглюк. – № u201107081; заявл. 06.06.2011; опубл. 10.02.2012; Бюл. № 3.

## Додаток А



«Затверджую»  
 В.о. генерального директора  
 ПАТ "Дрогобицький завод  
 автомобільних кранів"  
 Дуленко В.А.  
 «28» 04 2015 р.

**АКТ**  
**впровадження у промислове виробництво**  
**результатів дисертаційної роботи Колесника Євгена Валерійовича**  
**“Закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення**  
**електрокристалізованих сплавів на основі заліза”**

Комісія у складі: голова комісії - технічний директор ПАТ "ДЗАК" Якимів М.В.; члени комісії: - головний технолог ПАТ "ДЗАК" Пакош Т. Й., головний механік ПАТ "ДЗАК" Городняк І. М., доцент кафедри матеріалознавства ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, к.т.н. Колесник Є.В. склала цей акт про впровадження у виробництво результатів наукових досліджень Колесника Є.В. щодо розробки і застосування електроосажденного сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю.

Розроблений сплав Fe-Cr-Ni впроваджено у виробничий процес ПАТ "Дрогобицький завод автомобільних кранів" для відновлення розмірів зношених в процесі експлуатації сталевих валів різного призначення і типорозмірів. Осадження сплаву здійснюється при катодній щільності струму 10 А/дм<sup>2</sup> і температурі 55°C із запропонованого 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, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O – 60 г/л, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 60 г/л, рН = 2-3.

Комісія підтверджує, що застосування розробленого електроосажденного сплаву Fe-Cr-Ni, отриманого з сульфатного електроліту запропонованого складу, дозволяє підвищити якість та довговічність відновлених виробів у порівнянні із застосуванням традиційного електроосаженного заліза.

У 2014 р. економічний ефект від впровадження покриттів сплавом Fe-Cr-Ni у виробничий процес склав 687,53 тис. грн.

Голова комісії

Якимів М.В.

Члени комісії:

Пакош Т. Й.

Городняк І. М.

Колесник Є.В.

## Додаток Б



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
(ДІТУ)

вул. Дніпробудівська, 2 м. Кам'янське, 51918, тел./факс (0569) 506516  
E-mail: [science@dstu.dp.ua](mailto:science@dstu.dp.ua) код ЄДРПОУ 02070737

28.03.2017 № 108-01-21/82 На № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_

**АКТ**  
**впровадження у навчальний процес**  
**результатів докторської дисертації доцента, к.т.н. Колесника Є.В.**

Даним актом підтверджується, що результати докторської дисертації доцента кафедри металургії чорних металів, к.т.н. Колесника Євгена Валерійовича “Закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза” дійсно впроваджено у навчальний процес Дніпровського державного технічного університету і, зокрема, використано для розширення матеріалів лекційних курсів з навчальних дисциплін “Металознавство”, “Теоретичні основи ливарного виробництва”, “Сучасні уявлення про структуроутворення металу у виливках”.

Ректор



Завідувач навчального відділу

О. М. Коробочка

Л. О. Добрик

## Додаток В



**Technische Universität Wien**  
Institut für Chemische Technologien  
und Analytik  
**Bereich Elektrochemie**  
Getreidemarkt 9/164-EC  
A-1060 Wien

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.**  
**Hermann Kronberger**

Tel.: +43 (0)1 58801 - 15822  
Fax: +43 (0)1 58801 - 15899  
Email: hkron@mail.tuwien.ac.at  
<http://info.tuwien.ac.at/echem/>

To  
Ukrainian State University  
of Chemical Technology  
Dnieprpetrovsk UKRAINE

Re: Seminar presentation: "Regularities of Influence of Alloying Elements on Structure Formation of Electrocrystallized Iron-Based Alloy" by Dr. Ievgen Kolesnyk

### Reference letter

Dr. Ievgen Kolesnyk was invited to present results of his research work at the scientific seminar under the chairmanship of Prof. Hermann Kronberger at the Institute of Chemical Technologies and Analytics of the Vienna University of Technology. on February 03, 2015. In his excellent presentation he reported the materials of his post-doctoral thesis "Regularities of Influence of Alloying Elements on Structure Formation of Electrocrystallized Iron-Based Alloy"

The scientific seminar confirms that the research work and the results presented by Dr. Kolesnyk are of excellent quality, substantial scientific interest and can be recommended to be defended as a post-doctoral thesis.

Wien/Vienna, 2015-02-14

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Kronberger', is written over a circular official stamp.



**(Ao.Univ.Prof. Dr.techn. Hermann Kronberger)**



## Додаток Г

### Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію її результатів

#### Г.1. Список публікацій здобувача 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 // *Металлознавство 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

## **Г.2. Відомості про апробацію результатів дисертації**

Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на міжнародних та всеукраїнських конференціях:

1. “Проблеми сучасного матеріалознавства (Стародубовські читання)” (Дніпропетровськ, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, 21-22 квітня 2009 р., форма участі – очна).

2. “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 22-24 квітня 2009 р., форма участі – очна).

3. “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 20-22 квітня 2011 р., форма участі – очна).

4. “Инженерные средства и методы оптимизации химических производств” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 17-19 травня 2011 р., форма участі – очна).

5. “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (Київ, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, 16-18 листопада 2011 р., форма участі – очна).

6. “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, 24-28 вересня 2012 р., форма участі – очна).

7. “Физико-химия и технология неорганических материалов” (Москва, Інститут металургії та матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН, 23-26 жовтня 2012 р., форма участі – заочна).

8. “Химия и технология полимерных и композиционных материалов” (Москва, Інститут металургії та матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН, 26-28 листопада 2012 р., форма участі – заочна).

9. “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 24-26 квітня 2013 р., форма участі – очна).

10. “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, 15-17 травня 2013 р., форма участі – заочна).

11. “Swiss Chemical Society Fall Meeting” (Lausanne, Switzerland, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 6 вересня 2013 р., форма участі – заочна).



12. “HighMatTech” (Київ, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 7-11 жовтня 2013 р., форма участі – заочна).
13. “Modern Problems of Surface Chemistry” (Київ, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, 20-21 травня 2014 р., форма участі – заочна).
14. “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Український державний хіміко-технологічний університет, 27-29 квітня 2015 р., форма участі – очна).
15. “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, 13-15 травня 2015 р., форма участі – заочна).
16. “Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка” (Мінськ, Білорусь, Інститут порошкової металургії, 25-27 травня 2016 р., форма участі – очна).
17. “Machines. Technologies. Materials” (Varna, Bulgaria, Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering, 14-17 вересня 2016 р., форма участі – очна).
18. “Матеріали і покриття в екстремальних умовах: теоретичні і експериментальні основи технологій виготовлення” (Луцьк – о. Світязь, Луцький національний технічний університет, 30 травня - 3 червня 2017 р., форма участі – очна).

Результати дисертаційної роботи також пройшли апробацію на наукових семінарах вищих навчальних закладів:

19. Науковий семінар Інституту хімічних технологій та аналітики Віденського технологічного університету (Відень, Австрія, 2 лютого 2015 р., форма участі – очна).
20. Науковий семінар кафедри технології металів та матеріалознавства Національного автомобільно-дорожнього університету (Харків, 4 грудня 2015 р., форма участі – очна).

21. Науковий семінар кафедри інженерії поверхні Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського” (Київ, 29 червня 2017 р., форма участі – очна).