

## ИЗНОСОСТОЙКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

*Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

Электролитическое железнение находит широкое применение для восстановления и упрочнения сельскохозяйственных машин и автомобилей [1, 2]. Расширение номенклатуры восстанавливаемых деталей, изготовленных из легированных сталей, чугуна, алюминия, способных подвергаться механическим и тепловым нагрузкам, воздействию агрессивных сред, требует применения покрытий с более высокими физико-механическими свойствами, чем чистое электролитическое железо.

Детали цилиндрично-поршневой группы работают при повышенных температурах, давлениях, минимальном количестве смазки. Износостойкость деталей может быть повышена за счет повышения твердости рабочих поверхностей, сопротивления материала пластическим деформациям, микроконтактному схватыванию и механическому повреждению [3]. Такое сочетание свойств материалов может быть достигнуто в электролитических сплавах на основе железа и композиционных электролитических покрытиях (КЭП), имеющих значительно лучшие свойства по сравнению с электролитическим железом.

В работе исследовали свойства сплавов железа Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Mn, работающих в экстремальных условиях (повышенные нагрузки, недостаток смазочного материала).

### **Методика эксперимента**

Железные покрытия осаждали из хлористого электролита следующего состава, г/л: № 1 –  $\text{FeCl}_2$  – 500,  $\text{HCl}$  – 0,5 – 1,0,  $\text{pH}$  – 0,8 – 1,0,  $t$  – 40 – 50°C,  $i_k$  – 20 А/дм<sup>2</sup>.

Для получения износостойких и коррозионно-стойких железо-никелевых (Ni 8 – 10) покрытий был выбран сульфатно-хлоридный электролит состава, г/л: № 2 –  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 500,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 8 – 100,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – 4 – 6,  $\text{pH}$  – 0,8,  $t$  – 40°C,  $i_k$  – 50 А/дм<sup>2</sup> [4]. Применяемые растворы дают возможность получать высококачественные покрытия, обладают выравнивающей способностью в широком диапазоне плотностей тока. Введение стабилизирующей добавки калия-натрия виннокислого обеспечивает поддержание постоянного соотношения количества Fe(II) и Fe(III) и тем самым ликвидирует основной недостаток процесса электроосаждения железа – накопление в растворе Fe(III). Железо-цинковые покрытия (Zn 20 – 25%) осаждали из электролитов следующего состава, г/л: № 3 –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  150 – 200,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 55 – 40,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 100, лимонная кислота – 3 – 5,  $\text{pH}$  – 1,9,  $t$  – 50°C,  $i_k$  – 20 А/дм<sup>2</sup>, № 4 –  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 180,  $\text{ZnCl}_2$  – 40,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 100, лимонная кислота – 3,  $t$  – 50°C,  $\text{pH}$  – 1,9,  $i_k$  – 20 А/дм<sup>2</sup>. Электролиты отличаются стабильностью в работе и позволяют получать покрытия хорошего качества. Железо-марганцевые (Mn 4,9%) покрытия получены из малоокисляющегося кремнефтористого электролита, моль/л: № 5 –  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,5,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,5,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 1,0,  $\text{pH}$  – 1,8 – 2,2,  $t$  – 50°C,  $i_k$  – 20 А/дм<sup>2</sup>. Железо-кобальтовые (Co – 20 – 22%) осаждали из электролита состава, г/л: № 6 –  $\text{FeCl}_2$  – 400 – 500,  $\text{CoSO}_4$  – 75 – 100,  $\text{pH}$  – 0,8 – 1,0,  $t$  – 50 °C,  $i_k$  – 20 – 30 А/дм<sup>2</sup>. Осадки наносили на поверхности различных материалов: углеродистая сталь, азотированная сталь 38ХМЮА, сплавы алюминия.

Были выбраны оптимальные режимы предварительной анодной обработки, обеспечивающие хорошее сцепление сплавов железа с поверхностью указанных материалов.

Для сталей с суммарным содержанием углерода и хрома более 2,5 – 3% рекомендуется электролит, г/л:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 350,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 150,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 309,  $i_k$  – 90 – 100 А/дм<sup>2</sup>, время – 85 – 95 с. Углеродистые и конструкционные стали с суммарным содержанием углерода и хрома менее 2,5% целесообразно обрабатывать в электролите, г/л:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – 350,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 200,  $i_k$  – 65 – 75 А/дм<sup>2</sup>, время – 85 – 95 с.

Возможность применения электролитических сплавов железа для восстановления деталей машин определяется износостойкостью, коэффициентом трения, антифрикционными свойствами. При увеличении удельной мощности и скорости современных двигателей повышается силовая и температурная напряженность, что увеличивает интенсивность изнашивания сопряжений цилиндропоршневой группы деталей из-за попадания в режим заедания. Поэтому наряду с износостойкостью и антифрикционностью важнейшей эксплуатационной характеристикой покрытий является противозадирная стойкость. В работе измеряли микротвердость сплавов железа, противозадирные и антифрикционные свойства. Оценка противозадирных свойств железных покрытий производилась по двум показателям:  $P_{кр}$  – критическое контактное давление, при котором появлялись признаки заедания, МПа,  $T_{заед}$  – температура, при которой происходило заедание поверхностей трения, °С. Значение критического давления и температура заедания определялись по результатам трех опытов. Основными признаками заедания являлись резкое повышение температуры смазываемого контакта, интенсивное дымление моторного масла.

Испытания на износостойкость проводили на специальной машине трения возвратно-поступательного движения, позволяющего исследовать особенности процесса трения, износа и противозадирной стойкости материалов сопряжению возвратно-поступательного скольжения [5]. Износостойкость и антифрикционные свойства сплавов на основе железа исследовали также на машине трения СМД-2 по схеме ролик-колодка при скорости относительного скольжения 2,3 м/с. Колодки из стали 45 предварительно хромировали, покрытия наносили на ролики из стали 45 диаметром 40 см и шириной 12 мм. Толщина покрытия составляла 0,4 – 0,5 мм. Износ покрытий определяли весовым методом. Испытания проводили при нагрузке 2,5, 5,0, 10,0, 12,5 МПа. При исследовании прирабатываемости, антифрикционности покрытий в контакте с хромовым покрытием смазку осуществляли маслом МТ-16 ИКПЭ, которое подавали в зону трения в условиях ограниченной (2 кап/мин) и полной (4 – 10 кап/мин) подачи масла. Время подъема нагрузки до необходимого значения составляло 4 – 5 мин. Перед испытаниями каждая пара прирабатывалась на нагрузке 0,6 и 1,25 МПа в течение 24 – 28 часов до получения 100 % прилегания сопряженных пар. Испытания на износостойкость проводили сравнительно с чистым электролитическим железом, полученным из хлористого электролита. Микротвердость исследуемых покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3. На каждый образец наносили 10 отпечатков при нагрузке на индентор 50 г.

#### Экспериментальные результаты

Получены зависимости состава сплавов железа, физико-механических свойств от состава электролитов, режимов электролиза. Микротвердость (ГПа) железа и сплавов железа (Fe-Ni 6,0 – 7,5, Fe-Co 6,0 – 8,0, Fe-Mn 4,0 – 7,0, Fe-Zn 4,0 – 6,0) зависит от условий электролиза и определяется изменением субмикроструктуры и структуры осадков, размерами кристаллитов, связанных с включением легирующих компонентов в решетку основного металла и соосаждением гидроокисных соединений.

Установлено, что микротвердость покрытий, полученных из хлористого электролита железнения № 1 с добавкой сульфата никеля и тартрата калия-натрия (рис. 1, кривые 2 – 4) выше микротвердости железа, полученного из электролита без добавок (кривая 1).

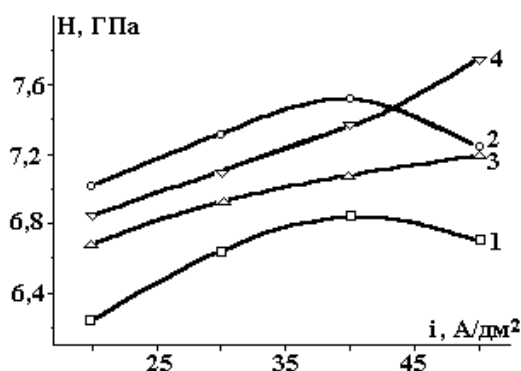


Рис.1. Зависимость микротвердости Fe (кривые 1, 2) и сплава Fe-Ni (кривые 3, 4) от плотности тока электролита, г/л: № 1 – без добавок; № 1 +  $KNaC_4H_4O_6$ ; № 1 +  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  40; № 1 +  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  40 +  $KNaC_4H_4O_6$  5

Наибольшее влияние на повышение микротвердости осадков оказывает присутствие в растворе сегнетовой соли. С увеличением плотности тока микротвердость осадков железа, полученных из

хлористого электролита с добавкой 5 г/л калия натрия виннокислого, проходит через максимум (кривая 2). Добавление 40 г/л сульфата никеля к этим двум растворам приводит к тому, что микротвердость сплава Fe-Ni растет пропорционально повышению плотности тока.

Микротвердость покрытий сплавами Fe-Zn при увеличении плотности тока от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> носит экстремальный характер (рис. 2). Сначала она увеличивается, а затем падает. Увеличение микротвердости сплавов связано с двумя причинами: измельчением структуры осадка при возрастании плотности тока и с уменьшением количества цинка в покрытии. Падение микротвердости обусловлено ухудшением качества осадков после достижения предельно допустимой при этих условиях плотности тока. Введение в электролит железнения солей кобальта улучшает физико-механические свойства покрытий.

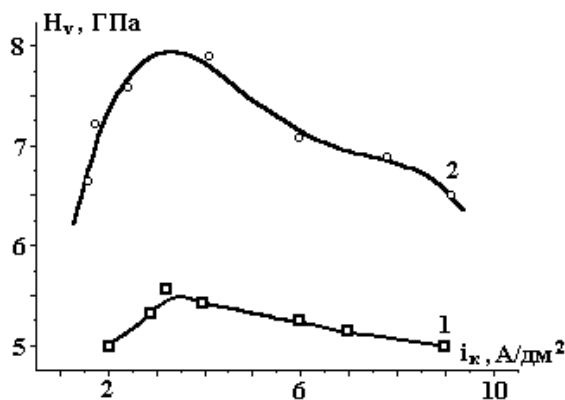


Рис.2. Зависимость микротвердости Fe-Zn сплавов от плотности тока.  
Электролиты: 1 – № 3, 2 – № 4

Значения микротвердости сплава железо-кобальт, выхода по току, состава сплава в зависимости от условий электролиза приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние условий электролиза на выход по току и микротвердость сплава железо-кобальт

| CoSO <sub>4</sub> , г/л | $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> | $t$ , °С | pH  | Вт %, сплава | Вт %, Fe | Вт %, Co | $H_v$ , ГПа |
|-------------------------|---------------------------|----------|-----|--------------|----------|----------|-------------|
| 1                       | 2                         | 3        | 4   | 5            | 6        | 7        | 8           |
| 0                       | 20                        | 50       | 0,8 | 96,4         | 100      | 0        | 5,20        |
| 25                      | 20                        | 50       | 0,8 | 96,7         | 89,2     | 10,8     | 5,80        |
| 50                      | 20                        | 50       | 0,8 | 97,0         | 85,7     | 14,3     | 6,30        |
| 75                      | 20                        | 50       | 0,8 | 97,3         | 81,4     | 18,6     | 6,50        |
| 100                     | 20                        | 50       | 0,8 | 97,8         | 78,3     | 21,7     | 6,60        |
| 100                     | 1                         | 50       | 0,8 | 84,8         | 69,8     | 30,2     | –           |
| 100                     | 3                         | 50       | 0,8 | 85,2         | 72,0     | 28       | –           |
| 100                     | 5                         | 50       | 0,8 | 88,0         | 74,8     | 25,2     | –           |
| 100                     | 10                        | 50       | 0,8 | 95,2         | 76,0     | 24,0     | 6,00        |
| 100                     | 20                        | 50       | 0,8 | 97,8         | 78,3     | 21,7     | 6,66        |
| 100                     | 30                        | 50       | 0,8 | 98,7         | 79,5     | 20,5     | 6,40        |
| 100                     | 40                        | 50       | 0,8 | 98,8         | 80,4     | 19,6     | 6,05        |
| 100                     | 20                        | 50       | 0,4 | 88,4         | 79,0     | 21,0     | 6,30        |
| 100                     | 20                        | 50       | 0,8 | 97,8         | 78,3     | 21,7     | 6,60        |
| 100                     | 20                        | 50       | 1,2 | 101,2        | 81,0     | 19,0     | 7,00        |
| 100                     | 20                        | 40       | 0,8 | 97,4         | 83,2     | 16,8     | 6,40        |
| 100                     | 20                        | 50       | 0,8 | 97,8         | 78,3     | 21,7     | 6,60        |
| 100                     | 20                        | 60       | 0,8 | 98,6         | 81,4     | 18,6     | 5,85        |

Микротвердость железо-кобальтового сплава при увеличении содержания сернокислого кобальта в электролите железнения растет, выход по току сплава незначительно повышается (96,4 – 97,8%), содержание железа в сплаве падает, содержание кобальта в сплаве растет от 10,8 до 21,7% (табл. 1, рис. 3). При увеличении плотности тока от 5 до 40 А/дм<sup>2</sup> микротвердость сплава желе-

зо-кобальт проходит через максимум, соответствующий плотности тока  $20 \text{ А/дм}^2$  ( $H_{\mu} = 6,6 \text{ ГПа}$ ) (рис. 4, кривая 1, табл. 1), что, вероятно, связано с появлением микротрещин на поверхности покрытия за счет больших внутренних напряжений, возникающих в покрытии [6]. Такая же зависимость микротвердости покрытий железо-кобальт наблюдалась с ростом температуры электролита (рис. 4, кривая 3). Выход по току сплава растет до плотности тока  $20 \text{ А/дм}^2$ , при дальнейшем увеличении плотности тока выход по току сплава меняется незначительно. Рост pH раствора от 0,4 до 1,2 приводит к увеличению микротвердости Fe-Co (рис. 4, кривая 2), выхода по току сплава до 101,2% (табл. 1), что, вероятно, обусловлено включением гидроокисей железа и кобальта в покрытие.

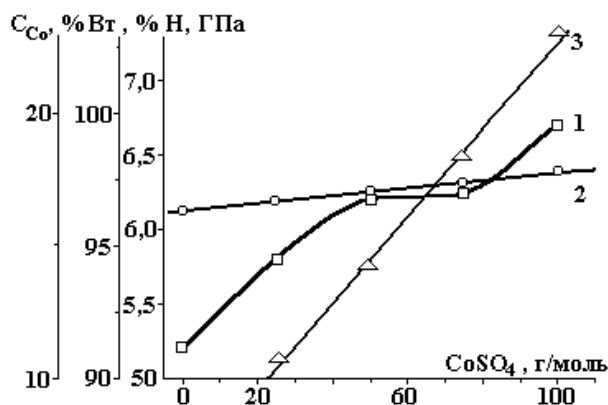


Рис.3. Зависимость микротвердости (кривая 1), выхода по току (кривая 2), содержания количества кобальта (кривая 3) в сплаве железо-кобальт в зависимости от концентрации сернокислого кобальта

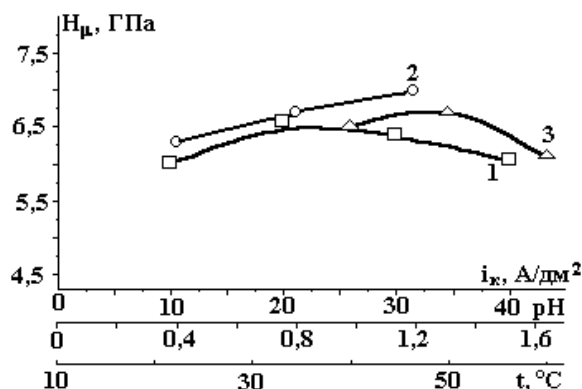


Рис.4. Зависимость микротвердости Fe-Co сплавов от плотности тока (кривая 1), pH (кривая 2), температуры (кривая 3). Электролит № 6

Микротвердость Fe-Mn сплава с увеличением плотности тока до  $30 \text{ А/дм}^2$  и pH от 1,2 до 3,0 возрастает (рис. 5, кривые 1, 2). Повышение температуры электролита от 15 до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к получению мягких Fe-Mn покрытий, микротвердость которых снижается от 6,8 до 4,4 ГПа (рис.5, кривая 3). Количество кобальта, никеля и цинка в сплавах железо-никель, железо-кобальт и железо-цинк уменьшается при условиях, способствующих защелачиванию прикатодного слоя (увеличение плотности тока, pH раствора, уменьшение температуры) (рис. 6, кривые 1, 2, табл. 1). Присутствие калия-натрия виннокислого в электролите для осаждения Fe-Ni приводит к уменьшению количества никеля в покрытии. С увеличением плотности тока и температуры содержание марганца в сплаве Fe-Mn увеличивается (рис. 6, кривая 4).

Характер износа электролитического железа и сплавов на его основе различен: с увеличением удельного давления до 10,0 – 12,5 МПа износ электролитического железа уменьшается, а затем начинает возрастать (рис. 7, кривая 2). Покрытия сплавом железо-никель при нагрузке 2,5 МПа имеют износ в 2,5 раза меньше, чем железо. При ступени нагружения (5,0 МПа) износ Fe-Ni покрытий возрастал (до 2,4 – 2,5 мг/ч) и сопровождался явлениями схватывания с хромированной поверхностью колески (табл. 2).

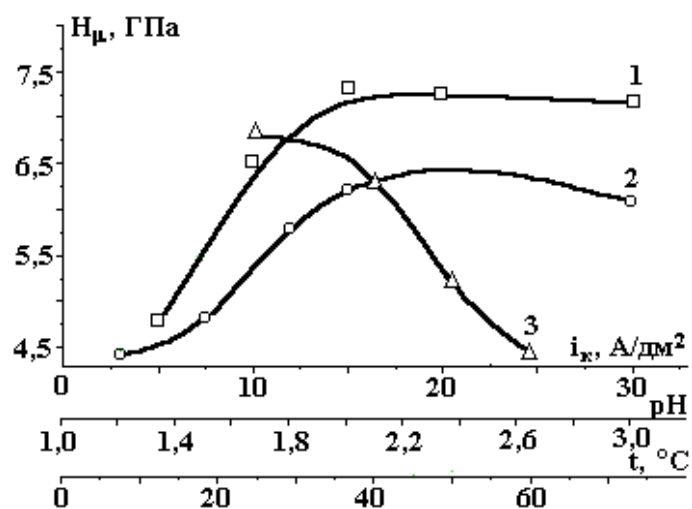


Рис.5. Зависимость микротвердости Fe-Mn сплавов от плотности тока (кривая 1), pH (кривая 2), температуры (кривая 3). Электролит № 5

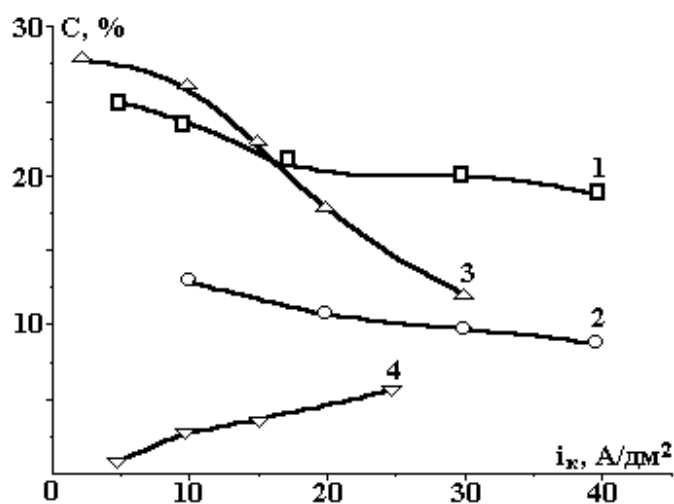


Рис. 6. Зависимость количества Co (кривая 1), Ni (кривая 2), Zn (кривая 3), Mn (кривая 4) в сплавах от плотности тока. Электролиты № 1 – 6

Таблица 2. Влияние удельной нагрузки на скорость изнашивания железных покрытий и сплавов железа

| Нагрузка, МПа | Скорость изнашивания, мг/ч * |       |       |       |
|---------------|------------------------------|-------|-------|-------|
|               | Fe                           | Fe-Mn | Fe-Co | Fe-Ni |
| 2,5           | 0,62                         | 0,05  | 0,01  | 0,24  |
| 5,0           | 0,45                         | 0,36  | 0,43  | 2,45  |
| 7,5           | 0,87                         | 0,50  | 0,82  | –     |
| 10,0          | 1,06                         | 0,68  | 0,89  | –     |
| 12,5          | 2,02                         | 0,77  | 0,98  | –     |

\*Средняя на 3 – 4 опытов.

Износ сплава железо-кобальт с ростом нагрузки свыше 7,5 МПа приближается к насыщению (рис. 7, кривая 3), а сплава железо-марганец изменяется пропорционально росту нагрузки (рис. 7, кривая 4).

В области нагрузок 2,5 – 12,5 МПа наилучшую износостойкость имели покрытия железо-марганец и железо-кобальт, а сплав железо-никель при нагрузках больше 2,5 МПа проявил склонность к схватыванию с электролитическим хромом и изнашивался быстрее, чем чистое электролитическое железо.

Лучшая износостойкость электролитических сплавов железо-марганец и железо-кобальт объясняется, вероятно, их большей антифрикционностью.

Испытания покрытий в условиях недостатка смазки (при подаче ее в сопряжение 2 кап/мин) показали, что наиболее высокий коэффициент трения имели покрытия железо-никель (рис. 8, кривая 2). При ступенчатом нагружении в первые 15 – 20 мин работы на повышенной нагрузке трение покрытий Fe-Ni с хромом отличалось неустойчивостью. Момент и температура трения резко возрастали, однако после подачи обильной смазки возвращались к нормальному значению. После 15 – 20 мин обильной подачи смазки Fe-Ni покрытия быстро прирабатывались и приобретали состояние, позволяющее им в дальнейшем длительно работать при ограниченной смазке, составляющей 2 кап/мин.

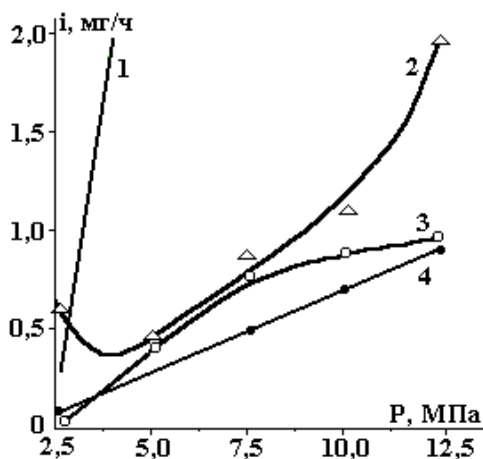


Рис. 7. Скорость изнашивания “чистых” электролитических покрытий ( $i$ , мг/ч) в зависимости от удельного давления ( $P$ , МПа). 1 – железо-никель; 2 – “чистое” электролитическое железо; 3 – железо-кобальт; 4 – железо-марганец

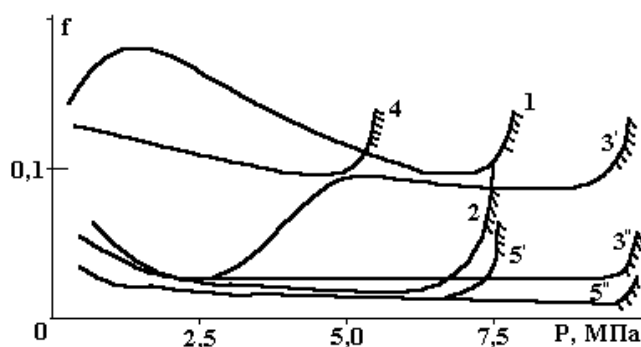


Рис. 8. Зависимость коэффициентов трения электролитических покрытий на основе железа от удельной нагрузки. 1 – железо-никель; 2 – “чистое” электролитическое железо; 3' и 3'' – изменение коэффициента трения электролитического сплава железо-кобальт; 4 – железо-марганец, 5' и 5'' – стали 38ХМЮА при ступенчатом и постепенном приложении нагрузки

Вероятно, вследствие плохой смачиваемости хрома маслом и ухудшения адгезии масла к железному покрытию при его легировании никелем, железо-никелевые покрытия при давлениях  $p \geq 7,5$  МПа оказались неработоспособными в паре с хромом. Вместе с тем, при увеличении подачи масла вдвое (4 кап/мин) они выдерживали испытания до нагрузок 9,0 – 9,2 МПа.

Электролитические сплавы железо-марганец и железо-кобальт оказались более реакционно-способными и антифрикционными, чем сплав железо-никеля (рис.7). Лучшую антифрикционность, стойкость к задиру и способность нести повышенные нагрузки в условиях недостатка смазки показал при испытаниях в контакте с хромом сплав железо-кобальт (см. рис. 9, кривые 3' и 3''). Коэффициент трения сплава железо-марганец с ростом нагрузки уменьшался до 0,1, однако при удельных давлениях 5,0 МПа эти покрытия схватывались с электролитическим хромом после 5 – 15 мин работы. Температура в момент трения при этом повышалась (рис. 9).

При работе сплава железо-кобальт резкое изменение нагрузки приводило к росту тепловыделения, повышению момента трения в течение первых 15 – 20 мин работы сопряжения, затем, вслед-

ствии повышенного уровня деформирования, роста поверхности контакта, ускорения окислительных процессов наблюдалась ускоренная приработка поверхности ролика и колодки. Температура и момент трения пары уменьшались, и она продолжала работать в условиях недостатка смазки устойчиво и без задигов.

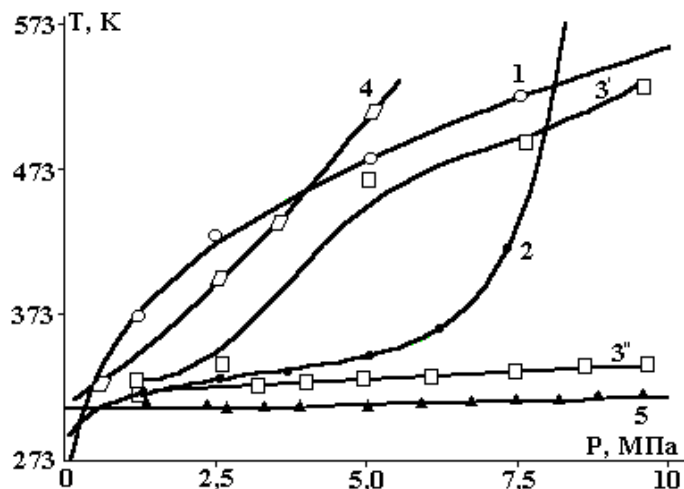


Рис. 9. Влияние удельного давления на температуру трения электролитических покрытий и закаленной стали в контакте с хромированной колодкой из стали 45.

1 – железо–никель; 2 – “чистое” электролитическое железо; 3' и 3'' – железо–кобальт при ступенчатом и постепенном приложении нагрузки; 4 – железо–марганец; 5 – закаленная сталь 38ХМЮА

Температура и коэффициент трения закаленной и азотированной стали оказались в условиях испытаний самыми низкими (рис. 8, кривая 5, рис. 9, кривая 5). При подаче смазки 2 кап/мин работоспособность стали сохранялась до нагрузок  $5,0 \pm 7,5$  МПа, при нагрузках выше 7,5 МПа происходили повышение момента трения и повышенный разогрев пары, что приводило к быстрому росту уровня деформирования и разрушению поверхности колодки и ролика. Увеличение подачи масла до 4 кап/мин и постепенное повышение нагрузки позволило повысить несущую способность сопряжения до нагрузки 8,0 – 9,5 МПа.

Следует отметить, что покрытие железо-кобальт при смазке (2 кап/мин) как в режиме ступенчатого, так и постепенного повышения нагрузки показали антифрикционные свойства не хуже стали 38ХМЮА (рис.7). Температура сопряжений при этом была на 10 – 13 К выше, чем закаленной стали. Предельная несущая способность сопряжения Fe-Co оказалась такой же, как и у пары сталь-хром.

Изучение поверхности роликов и колодок после испытаний показало, что наилучшая локализация разрушений и очагов схватывания наблюдается для пары железо-кобальт-хром. Разрушения электролитического хрома происходили в контакте со сплавом железо–никель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мелков М. П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М., 1971.
2. Кудрявцев Н.Т., Мельникова М.М., Яковлева И.Д. Восстановление изношенных деталей методом железнения. М., 1958.
3. Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков. М., 1960.
4. Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. М., 1975.
5. Гологан В.Ф., Ейра Т.С., Дутта К.К. Особенности влияния гальванических покрытий железа и сплава железо-никель на прочность стали при статическом и циклическом нагружениях // Электронная обработка материалов. 1981. № 3. С. 33 – 38.
6. Игнатьков Д.А. Остаточные напряжения в неоднородных деталях. Кишинев, 1992.

Поступила 18.07.03

#### Summary

The results of investigation of the process of electric precipitation of iron alloys from electrolytes of different composition, as well as physics, mechanical properties (microhardness, wear resistance, antifrictional properties) of obtained sediments and possibilities of their application for restoration and strengthening of machine elements.