

# Электрохимическое формирование покрытий сплавом Fe-Mo-W из цитратного электролита

А. В. Каракуркчи, М. В. Ведь, И. Ю. Ермоленко, Н. Д. Сахненко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: [anyutikukr@gmail.com](mailto:anyutikukr@gmail.com)

Исследованы особенности электрохимического формирования покрытий Fe-Mo-W из цитратного электролита на основе железа (III) на подложках из малоуглеродистой стали и серого чугуна. Установлено влияние концентрации солей сплавообразующих компонентов и режимов электролиза на качество, состав и свойства полученных сплавов. Показано, что сплавы, сформированные в условиях нестационарного электролиза, имеют более равномерную поверхность и характеризуются меньшим содержанием примесей. Повышенные физико-механические и антикоррозионные свойства покрытий Fe-Mo-W в сравнении с основным металлом позволяют рассматривать их как перспективные в технологиях упрочнения поверхностей и ремонта изношенных изделий.

*Ключевые слова:* покрытия сплавом Fe-Mo-W, цитратный электролит, физико-механические свойства, электрохимическое формирование.

УДК 541.13; 621.35

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники и модернизация оборудования в машино- и приборостроении, а также химической промышленности предъявляют повышенные требования к физико-механическим свойствам конструкционных металлов и сплавов. Интенсивный поиск подходов к обеспечению высоких показателей прочности, износо- и коррозионной стойкости при низкой себестоимости материалов должен быть сопряжен с соблюдением принципов экологичности и ресурсосбережения технологических процессов их производства.

Эксплуатационные характеристики материалов можно эффективно повышать модификацией поверхностного слоя путем нанесения гальванических покрытий целевого назначения. Небольшой расход материала, технологическая простота процесса, возможность формирования покрытий металлами и многокомпонентными сплавами, которые затруднительно получить металлургическим либо химическим способами, как и широкое варьирование свойств гальванических осадков в зависимости от природы соосаждаемых компонентов, обуславливают перспективность применения электролитических сплавов в промышленности [1].

Для упрочнения рабочих поверхностей деталей чаще всего используют электролитические покрытия на основе хрома (VI), которые отличаются высокими показателями твердости и износостойкости. Однако агрессивность и канцерогенность электролитов хромирования требуют дополнительных мер для обеспечения безопасности персонала при организации технологического процесса, а также специальной очистки сточных вод. Поэтому актуальной остается раз-

работка альтернативных хромированию гальванических покрытий с повышенными физико-механическими свойствами, процесс формирования которых соответствовал бы критериям ресурсосбережения, экологичности и экономичности.

Эффективно заменить хромовые покрытия можно за счет использования гальванических покрытий железом, легированных тугоплавкими металлами (молибденом, вольфрамом). Твердость электролитического железа значительно выше в сравнении с металлургическим, однако наличие остаточных напряжений и электрокристаллических дефектов приводит к образованию трещин и слабой адгезии к основному металлу. Селекция компонентов для электролитического сплавообразования базируется на широком опыте использования легированных сталей и зависимости их функциональных свойств от состава. Введение молибдена и вольфрама в состав покрытий прогнозируемо позволит нивелировать присущие электролитическим осадкам железа высокие внутренние напряжения и повысить физико-механические свойства покрытий [2, 3].

Цель данной работы – исследование влияния состава электролита и режимов электролиза на качество, состав, морфологию, физико-механические свойства и коррозионное поведение гальванических сплавов Fe-Mo-W.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия осаждали на подложки из стали марки 3 и 20 и серого чугуна (СЧ) 18. Предварительная обработка поверхности образцов включала шлифование, обезжиривание, промывку и травление.

Гальванические покрытия Fe-Mo-W формировали при температуре 20–25°C из электролита состава, моль/дм<sup>3</sup>: сульфат железа (III) – 0,1–0,15; молибдат натрия – 0,06–0,08; вольфрамат натрия – 0,04–0,06; цитрат натрия – 0,2–0,3; сульфат натрия – 0,1; борная кислота – 0,1. Кислотность электролита регулировали добавлением гидроксида натрия или серной кислоты и поддерживали в интервале pH 3,0–4,0. Для приготовления рабочих растворов электролитов и сред для коррозионных испытаний использовали сертифицированные реактивы марки «х.ч.» и дистиллированную воду.

Электроосаждение покрытий проводили в двух режимах: гальваностатическом при плотности тока  $i$  3,0–6,0 А/дм<sup>2</sup>; импульсном при варьировании амплитуды униполярного импульса 3,5–6 А/дм<sup>2</sup>, длительности импульса  $t_{\text{и}}$  5–10 мс и паузы  $t_{\text{п}}$  10–20 мс, скважности – 3–5. Анодом служили пластины из стали марки Х18Н10Т (ГОСТ 5949-75), соотношение площадей катода и анода составляло 1:10. Формирование покрытий в гальваностатическом режиме проводили с использованием стабилизированных источников постоянного тока серии Б5-47. Импульсный электролиз и исследование коррозионных процессов осуществляли на лабораторном комплексе, включающем потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и компьютер, оснащенный платой для автоматической онлайн-регистрации данных со специально разработанной программой для оцифровки результатов измерений. Потенциалы электродов измеряли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1, который соединяли с рабочей ячейкой электролитическим ключом, заполненным насыщенным раствором хлорида калия, загущенным агар-агаром. Все потенциалы, приведенные в статье, пересчитаны по нормальному водородному электроду.

Эффективность процесса электроосаждения (выход по току Вт) определяли гравиметрическим методом с учетом электрохимического эквивалента сплава [4]. Толщину полученных покрытий рассчитывали исходя из фактического прироста массы образцов в процессе электролиза.

Химический состав покрытий анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, используя энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 350 (энергия возбуждения рентгеновского излучения 15 кэВ). Состав покрытий в работе (мас.%) приведен в пересчете на металлические составляющие сплава. Морфологию поверхности оценивали по изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS EVO 40XVP

при регистрации вторичных электронов (BSE) при сканировании образцов электронным пучком. Оценку шероховатости поверхности электролитических осадков проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа ACM NT-206 (зонд CSC-37 кантиливер В, радиус округления зонда 10 нм) контактным методом на образцах размером 10×10×2 мм. Фазовый состав покрытий изучали методами рентгеновского структурного анализа. Съемки производились на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении железного анода.

Физико-механические свойства полученных покрытий оценивали по данным металлографических исследований срезов. Качество сцепления с основным металлом устанавливали методами полирования с использованием паст на основе оксида хрома, изгиба под углом 90° и нагрева до температуры 150–200°C с последующим охлаждением на воздухе.

Микротвердость  $H_{\mu}$  определяли микротвердомером ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке  $P = 50$  г и 100 г; диагональ отпечатка измеряли окуляр-микрометром МОВ-1-15, общее увеличение микроскопа ×500.

Испытания покрытий на коррозионную стойкость проводили в модельных средах на фоне 1М сульфата натрия при добавлении 3% хлорида натрия (pH 7), а также серной кислоты до pH 3 и гидроксида натрия до pH 11. Скорость коррозии покрытия и подложки определяли методом поляризационного сопротивления, анализируя анодные и катодные поляризационные зависимости в полулогарифмических координатах [5]. Глубинный показатель коррозии  $k_h$  (мм/год) рассчитывали по формуле:

$$k_h = 8,76 \cdot k_s \cdot i_{\text{корр}} / \rho,$$

где  $k_s$  – электрохимический эквивалент сплава, кг/Кл;  $i_{\text{корр}}$  – плотность тока коррозии, А/м<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность сплава, кг/м<sup>3</sup>.

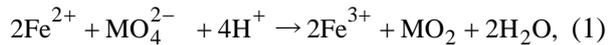
Электрохимический эквивалент  $k_s$  и плотность  $\rho$  сплава определяли с учетом его количественного состава [6].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Разработка производительного и стабильного электролита формирования покрытий железом с тугоплавкими металлами невозможна без учета ряда важных моментов, и в первую очередь, способов сближения значений потенциалов восстановления сплавообразующих металлов [7]. Наличие конкурирующих реакций гидролиза катионов железа и комплексообразования в водных растворах [4], термодинамическая устойчивость, степень протонирования и полимеризации оксидов металлов [8] существенно влияют на ионные

равновесия в электролитах, поэтому их учет позволяет управлять процессами формирования частиц, которые не только восстанавливаются на катоде, но также обеспечивают стабильность электролита и процесса электроосаждения.

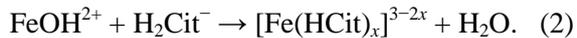
При разработке электролита и способа нанесения покрытий Fe-Mo [9, 10] была показана целесообразность использования солей на основе железа (III) для нивелирования процесса окисления железа (II) как кислородом воздуха, так и под действием оксометаллатов:



где М – молибден, вольфрам.

Вследствие исключения побочных реакций, в том числе и (1), удалось повысить содержание молибдена в сплаве и выход по току [11] в сравнении с известными электролитами на основе железа (II) [2, 3].

Позитивный опыт электросинтеза двойных сплавов Fe-Mo был использован и при разработке состава электролита и режимов формирования покрытий Fe-Mo-W. Следует отметить, что истинные концентрации комплексообразователя ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и лиганда ( $\text{Cit}^{3-}$ ), как и состав образующихся комплексных частиц, зависят от степени гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$ , протонирования  $\text{Cit}^{3-}$ , а следовательно, неразрывно связаны с показателем pH раствора (рис. 1). Как видно на рис. 1, в интервале pH 3,0–4,0 в растворе преобладают ионы  $\text{FeOH}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{Cit}^-$ , при взаимодействии которых образуются комплексы состава  $[\text{Fe}(\text{HCit})_x]^{3-2x}$ :



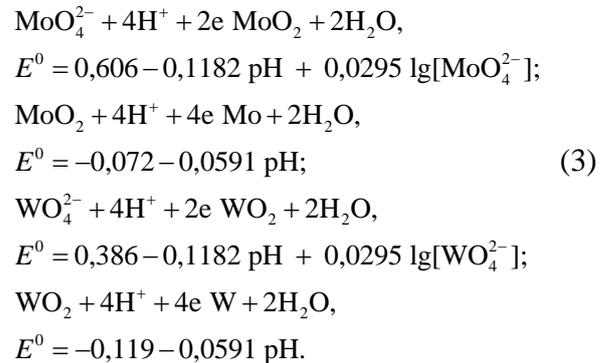
Число лигандов в составе комплекса  $x$  увеличивается с ростом соотношения концентраций  $c(\text{Cit}^{3-})/c(\text{Fe}^{3+})$ , однако при двукратном избытке  $\text{Cit}^{3-}$  будет доминировать, на наш взгляд, моноцитратная система  $[\text{FeHCit}]^+$ . Состав и степень полимеризации оксоанионов тугоплавких металлов (молибдатов и вольфраматов) зависят от концентрации и pH раствора (табл. 1). Естественно, что смешанные гетероядерные комплексы  $[\text{Fe}(\text{HCit})\text{MO}_4]^-$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), из которых происходит индуцированное соосаждение металлов в сплав, как и для покрытий Ni-Mo-W [12], могут образовываться с участием моно- и диметаллатов  $\text{MO}_4^{2-}$ ,  $\text{HMO}_4^-$ ,  $\text{HM}_2\text{O}_7^-$  преимущественно при  $\text{pH} > 3$ .

Таким образом, управлять составом тройного гальванического сплава Fe-Mo-W можно изменением соотношения концентраций солей сплавообразующих металлов, pH электролита и режимов электролиза. При этом следует учитывать тот факт, что реакции образования гетероядерных комплексов и последующего восстанов-

ления молибдена и вольфрама в сплав могут оказаться конкурирующими.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили рабочую гипотезу и показали, что из электролита, содержащего, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,1$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0,06$ ;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,04$ ;  $\text{Na}_3\text{Cit} - 0,3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,1$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,1$  при pH 3,5 в гальваностатическом режиме при плотности тока 3,5–4,0 А/дм<sup>2</sup>, на подложках из Ст 3, Ст 20 и СЧ 18 получены равномерные светлые и блестящие голубовато-серые покрытия с выходом по току 79–83%. Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют, что покрытия включают, мас. %: Fe – 45,7–46,3; Mo – 35,8–36,7 и W – 17,0–18,5 (рис. 2а). Следует отметить, что, несмотря на соотношение концентраций солей молибдена и вольфрама в электролите 3:2, в покрытии молибдена оказывается в мольном соотношении в 3–4 раза больше. Это полностью соответствует как предположению о конкурентном восстановлении, так и соотносится с природой оксометаллатов, поскольку стандартные потенциалы реакций ступенчатого восстановления молибдена выше:



Важным аспектом гальваностатического осаждения оказалось неравномерное распределение компонентов сплава на выступах (спектр 1) и во впадинах (спектр 2) рельефа покрытия. Так, на выступах отмечено более высокое содержание W, а во впадинах – Mo при практически равном содержании Fe. Это объясняется повышенной плотностью тока на выступах, которая обеспечивает восстановление W в сплав.

Увеличение концентрации сульфата железа (III) в электролите более 0,15 моль/дм<sup>3</sup> приводит к закономерному снижению содержания молибдена и вольфрама в тройном сплаве, как это наблюдали и для бинарного сплава Fe-Mo [13]. Этот факт, как и склонность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к гидролизу, предопределяет верхнюю границу содержания  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в электролите. Снижение концентрации лиганда в электролите до 0,2 моль/дм<sup>3</sup> также приводит к уменьшению содержания Mo и

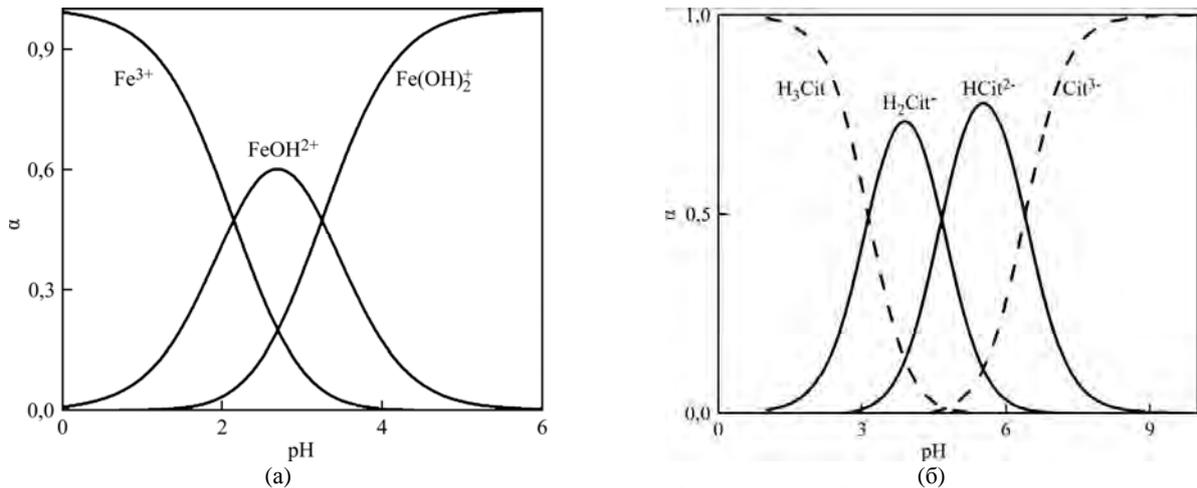


Рис. 1. Ионные равновесия в системах  $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{O}$  (б).

Таблица 1. Влияние pH среды и концентрации на состав оксометаллатов в водных растворах

pH	Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	Доминирующая форма оксометаллатов
5,0–8,0 и pH > 8	<10 <sup>-3</sup>	$\text{MO}_4^{2-}$
4,0–5,0	>10 <sup>-3</sup>	$\text{MO}_4^{2-}$ , $\text{HMO}_4^-$ , $\text{HM}_2\text{O}_7^-$
3,0–4,0		$\text{HM}_2\text{O}_7^-$ , $\text{H}_2\text{M}_7\text{O}_{24}^{4-}$ , $\text{HM}_7\text{O}_{24}^{5-}$
2,0–3,0		$\text{M}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , $\text{H}_2\text{M}_7\text{O}_{24}^{4-}$ , $\text{HM}_2\text{O}_7^-$

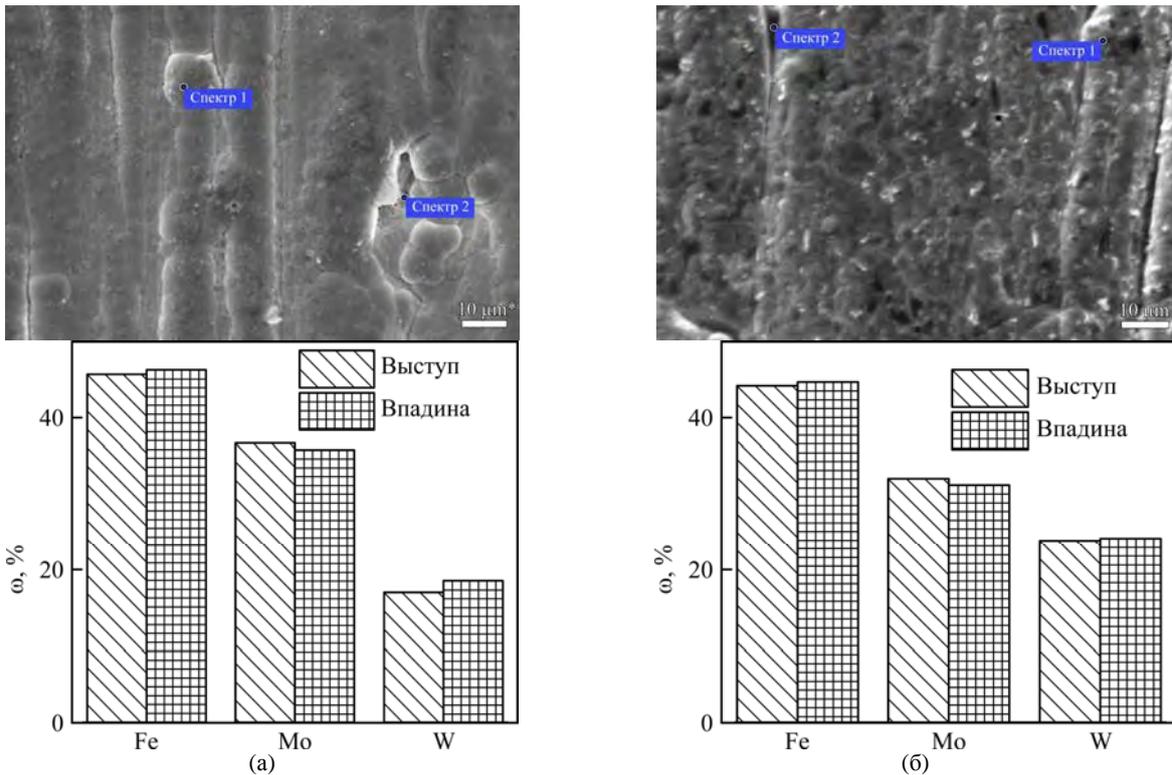


Рис. 2. Морфология и массовая концентрация (в пересчете на металл –  $\omega$ , %) сплавообразующих элементов в покрытиях Fe-Mo-W, полученных стационарным электролизом (а) и униполярным импульсным током (б). Температура 25°C, длительность осаждения 30 мин. Увеличение  $\times 1000$ .

W в сплаве вследствие недостатка цитрат-ионов для формирования гетероядерных комплексов, обеспечивающих соосаждение сплавообразующих компонентов. Увеличение концентрации  $\text{Na}_3\text{Cit}$  свыше 0,3 моль/дм<sup>3</sup> не оказывает суще-

ственного влияния на состав покрытий Fe-Mo-W, поэтому рациональным следует считать содержание  $\text{Cit}^{3-}$  в электролите 0,2–0,3 моль/дм<sup>3</sup>.

При постоянной концентрации  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,1 моль/дм<sup>3</sup> и  $\text{Na}_3\text{Cit}$  0,3 моль/дм<sup>3</sup> повышение

концентрации молибдат- и вольфрамат-ионов до 0,08 и 0,06 моль/дм<sup>3</sup> соответственно (рН 4,0) позволяет получить покрытия с содержанием тугоплавких металлов, мас. %: Мо – 32,5; W – 20,0 и достаточно высоким значением Вт ~ 79,5–83,8%. Дальнейшее увеличение концентрации солей молибдена и вольфрама в электролите, а следовательно, и повышение их содержания в сплаве приводят к растрескиванию и отслоению покрытий от основного металла, очевидно, из-за роста внутренних напряжений.

Отметим, что увеличение рН электролита до 5,0–6,0 для обеспечения более высокого содержания легирующих компонентов в сплаве за счет облегчения разряда монооксометаллатов (табл. 1) не приводит к ожидаемым результатам. Содержание молибдена и вольфрама в покрытии практически не изменяется, однако существенно снижается выход по току (до 50,0–60,0%). Это можно объяснить повышением вероятности образования гидроксоформ железа (III) (рис. 1а), из-за чего уменьшается концентрация гетероядерных комплексов, обеспечивающих включение Мо и W в состав покрытия.

При увеличении плотности тока до 5,5–6,0 А/дм<sup>2</sup> наблюдается незначительное (в среднем на 1,0–2,0 мас. %) увеличение содержания легирующих компонентов в сплаве с некоторым снижением эффективности электролиза – выход по току уменьшается до 65,0–70,0%. Покрытие «подгорает» по краям, а электролит требует корректировки рН после 2–3 часов работы ванны. Указанные явления являются следствием интенсификации реакции выделения водорода и подщелачивания прикатодного слоя при повышенных плотностях тока.

Исходя из этого можно сделать вывод о рациональном интервале рН рабочего раствора 3,0–4,0 и плотностей тока гальваностатического режима 3,5–5,5 А/дм<sup>2</sup>. При концентрации основных компонентов электролита, моль/дм<sup>3</sup>: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 0,1; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – 0,08; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 0,04; Na<sub>3</sub>Cit – 0,3 достигаются высокое суммарное содержание легирующих компонентов в сплаве с выходом по току в пределах 65–85% и стабильная работа электролита без корректировки рН при работе ванны в течение 50 А·ч/дм<sup>2</sup>.

Покрытия, полученные в импульсном режиме из электролита аналогичного состава, имеют более равномерную морфологию и меньшую пористость в сравнении с покрытиями, сформированными на постоянном токе (рис. 2), что хорошо согласуется с данными, полученными ранее для сплавов W [14]. Очевидно, в период импульса происходит кристаллизация сплава, а в течение паузы протекают химические реакции диссоциации комплексов, восстановления про-

межуточных оксидов молибдена и вольфрама атомами водорода, диффузия высвободившихся цитрат-ионов в объем электролита.

Использование нестационарного электролиза позволяет вести электроосаждение при более высоких рабочих плотностях тока и обеспечивает формирование покрытий с большим содержанием вольфрама – до 24,0 мас. % (рис. 2б). Причем суммарное содержание тугоплавких металлов в покрытии остается практически постоянным, увеличение содержания вольфрама в сплаве происходит за счет снижения содержания молибдена, что подтверждает предположение о конкуренции реакций восстановления молибдатов и вольфраматов при сплавообразовании. Поверхность покрытий в сравнении с гальваностатическим режимом является более равномерной и менее шероховатой. Выход по току составляет 70–75%.

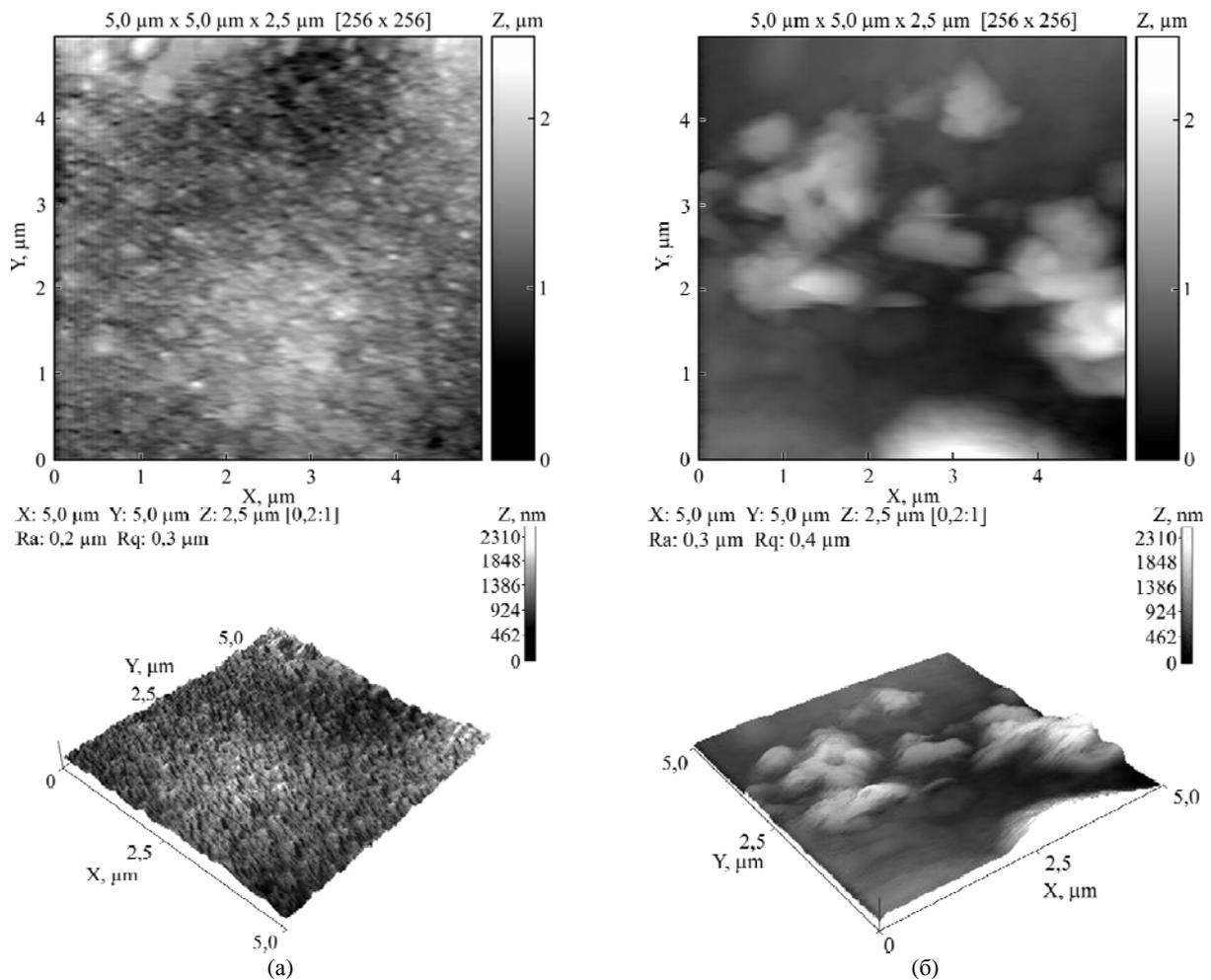
Расчетная скорость электрохимического осаждения покрытий Fe-Mo-W для постоянного и импульсного тока находится в пределах 20–25 мкм/ч для рекомендованных рабочих плотностей тока и рН электролита, что существенно выше показателей известных способов нанесения покрытий сплавами на основе железа с Мо и W [15, 16].

Оценивая топографию поверхности Fe-Mo-W, можно сделать вывод, что покрытия, полученные в гальваностатическом режиме (рис. 3а), являются более шероховатыми и характеризуются большим размером зерен в сравнении с покрытиями, полученными нестационарным электролизом (рис. 3б).

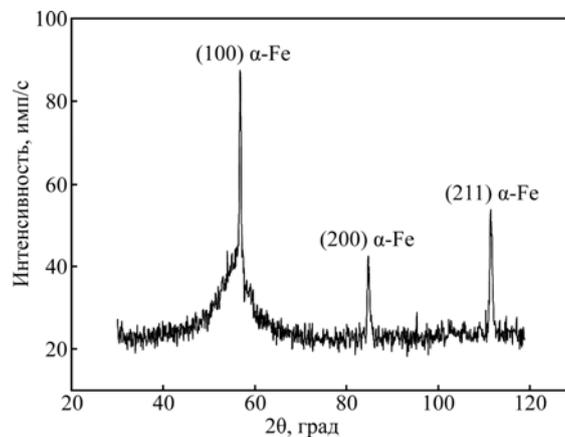
Покрытия Fe-Mo-W, сформированные на постоянном токе, – мелкокристаллические, состоят из множества острых зерен со средним размером 70–100 нм, а полученные в импульсном режиме имеют сглаженную поверхность, образованную агломератами сферических зерен размером 0,2–0,4 мкм.

На рентгеновских дифрактограммах покрытий Fe-Mo-W, полученных на стальных подложках (рис. 4), выявлена система дифракционных линий  $\alpha$ -Fe. Кроме того, обнаружено достаточно широкое гало (ширина на половине высоты составляет ~ 10°) на углах 2 $\theta$ –57°. Это свидетельствует об аморфности покрытия Fe-Mo-W.

Результаты анализа фазового состава сплава Fe-Mo-W согласуются с данными, полученными рядом других исследователей [3, 7], и позволяют предположить повышение физико-механических свойств синтезированных покрытий не только за счет высокого содержания легирующих добавок тугоплавких металлов, но и аморфной структуры.



**Рис. 3.** 2D-, 3D-карты поверхности покрытий Fe-Mo-W, сформированных в стационарном (а) и импульсном (б) режимах. Область сканирования АСМ 5×5 мкм.



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма покрытия Fe-Mo-W на подложке из Ст 3.

При исследовании коррозионной стойкости покрытий установлено, что независимо от режима формирования гальванических сплавов их химическое сопротивление во всех исследуемых средах существенно выше в сравнении с основным металлом (Ст 20) (табл. 2). Следует особо отметить повышение коррозионной стойкости тройного сплава в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов, обеспеченное наличием в составе покрытия молибдена и вольфрама, которые повышают как склонность к пассивации, так и сопротивление питтинговой коррозии.

Физико-механические свойства покрытий оценивали по качеству сцепления с основным металлом и микротвердости. Установлено, что гальванические покрытия сплавами Fe-Mo-W, полученные в предложенных режимах, имеют высокую адгезию к материалу подложки и сохраняют ее при механических (полирование, изгиб, поперечный срез с последующим шлифованием) и температурных (нагрев) воздействиях.

Следует отметить, что микротвердость покрытий сплавом Fe-Mo-W (табл. 3), осажденных на сталь Ст 3 и Ст 20, в 2,0–2,5 раза выше, а на

Таблица 2. Показатели коррозии тестируемых материалов

pH	Показатели коррозии	Покрытие Fe-Mo-W	Подложка Ст 20
3	$E_{кор}$ , В	-0,26±0,003	-0,62±0,002
	$k_n$ , мм/год	0,039±0,0005	1,85±0,004
7	$E_{кор}$ , В	-0,32±0,004	-0,56±0,003
	$k_n$ , мм/год	0,039±0,0004	0,93±0,002
11	$E_{кор}$ , В	-0,34±0,002	-0,43±0,002
	$k_n$ , мм/год	0,028±0,0003	0,12±0,003

Таблица 3. Микротвердость  $H_c$  тестируемых материалов

Подложка	Ст 20		СЧ 18	
Режим нанесения	гальвано-статический	импульсный	гальвано-статический	импульсный
Основной металл	290–350		120–136	
Покрытие Fe-Mo-W	580–610	594–626	450–480	458–490

чугун СЧ 18 – в 3,0–3,5 раза выше показателей подложки, что согласуется и с результатами работы [17].

### ВЫВОДЫ

1. Равномерные светлые и блестящие покрытия тройным сплавом Fe-Mo-W, содержащим в пересчете на металл 32,0–37,0 мас.% Мо и 17,0–24,0 мас.% W, получены в гальваностатическом и импульсном режимах с выходом по току 65,0–85,0% из комплексного цитратного электролита (рН 3,0–4,0) при варьировании соотношения концентраций сульфата железа (III), молибдата и вольфрамата натрия. Повышение рН до 5,0–6,0 приводит к снижению выхода по току до 50,0–60,0%, ухудшению стабильности электролита и качества покрытий.

2. Применение униполярного импульсного тока позволяет получать с достаточно высоким выходом по току равномерные покрытия с повышенным содержанием вольфрама в сплаве.

3. Установлено, что независимо от режима осаждения тройные сплавы имеют аморфную структуру, а покрытия, полученные в импульсном режиме, отличаются меньшей шероховатостью поверхности и состоят из агломератов зерен диаметром 0,2–0,4 мкм.

4. Аморфная структура сплавов и значительное содержание легирующих компонентов (Мо и W) предопределяют повышенные физико-механические и противокоррозионные свойства покрытий сплавом Fe-Mo-W. Скорость коррозии таких покрытий во всех тестовых агрессивных средах ниже, а микротвердость в 2,0–3,5 раза выше показателей материала основы (малоуглеродистая сталь, серый чугун).

Таким образом, комплекс улучшенных физико-механических и противокоррозионных свойств гальванических сплавов Fe-Mo-W, сформированных из цитратных электролитов,

позволяет использовать их в качестве защитных покрытий для малоуглеродистых сталей и серых чугунов и рассматривать как перспективные в технологиях упрочнения и ремонта изношенных поверхностей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York: Academic Press Inc., 1963, 660 с.
2. Гадалов В.Н., Емельянов С.Г., Корневский Н.А., Романенко Д.Н., Серебровский В.В., Гнездилова Ю.П. Электроосаждение бинарных сплавов на основе железа. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2008, (5), 30–34.
3. Серебровский В.В. Повышение эксплуатационных свойств железных гальванических покрытий путем легирования вольфрамом и молибденом. *Аграрная наука*. 2008, (3), 34–35.
4. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurchi A.V., Zyubanova S.I. Electrodeposition of Iron-molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte. *Russ J Appl Chem*. 2014, **87**(3), 276–282.
5. Ved M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. Modeling of the Surface Treatment of Passive Metals. *Mater Sci*. 2008, **44**(1), 79–86.
6. Ved' M., Glushkova M., Sakhnenko N. Catalitic Properties of Binary and Ternary Alloys Based on Silver. *Functional Materials*. 2013, **20**(1), 87–91.
7. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. Electrodeposition of Iron-molybdenum Alloy from Ammonia-citrate Electrolyte. *Russ J Electrochem*. 2012, **48**(11), 1107–1112.
8. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. Electrodeposited Cobalt Alloys as Materials for Energy Technology. *MRS Proceedings*. 2013, **1491**, mrsf12-1491-c08-15 doi:10.1557/opl.2012.1672.
9. Ведь М.В., Каракурчки А.В., Сахненко Н.Д., Зюбанова С.И. *Электролит для нанесения покрытия сплавом железо-молибден*. UA пат. 86680, 2014. Бюл. № 1, 6 с.

10. Ведь М.В., Каракуртки А.В., Сахненко Н.Д., Зюбанова С.И. *Способ нанесения покрытий железомолибден*. UA пат. 94272, 2014. Бюл. № 21, 6 с.
11. Каракуртки А.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Зюбанова С.И., Ермоленко И.Ю. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов. *Нанотехнологии. Наука и производство*. 2014, **3**(30), 24–26.
12. Podlaha E.J. Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron. *J Electrochem Soc*. 1997, **144**(5), 1672-1680. DOI: 10.1149/1.1837658.
13. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракуртки А.В. Электроосаждение покрытий сплавом железомолибден. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013, (4), 178–182.
14. Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н. *Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства*. Saarbrücken : Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 164 p.
15. Серебровский В.В., Серебровский В.И., Серебровская Л.Н., Коняев Н.В., Батищев А.Н. *Способ электролитического осаждения сплава железомолибден*. RU пат. 2174163, 2000. Бюл. № 27, 6 с.
16. Серебровский В.В., Серебровский В.И., Серебровская Л.Н., Коняев Н.В., Батищев А.Н. *Способ электролитического осаждения сплава железомолибден*. RU пат. 2192509, 2002. Бюл. № 31, 6 с.
17. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yaponseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metall Met C+*. 2009, **48**(7–8), 419–428.

*Поступила 07.01.15*

*После доработки 12.03.15*

### **Summary**

Peculiarities of electrodeposited Fe-Mo-W coatings from a citrate bath containing iron (III) on substrates of mild steel and cast iron are investigated. The effect of alloying components salt concentration and electrolysis mode on the quality, composition and properties of the alloys was determined. It is shown that alloys formed in non-stationary electrolysis have a uniform surface and a lower content of impurities. Increased physical and mechanical properties as well as the corrosion resistance of Fe-Mo-W coatings compared with the base metal can be considered as promising technologies in surface hardening and reparation of worn items.

*Keywords: Fe-Mo-W alloy coatings, citrate electrolyte, physical and mechanical properties, electrochemical formation.*