

СЦЕПЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ СО СТАЛЬЮ И ЧУГУНОМ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, bortzoi_tudor@yahoo.com*

Введение. Прочность сцепления железных покрытий с материалом детали зависит от многих факторов и условий выполнения технологического процесса. Определяющее влияние на сцепление оказывают химический состав материала детали, его термическая обработка, механические условия электрохимических операций, начальные и последующие режимы электроосаждения [1–6].

Анализом методов механической обработки стальных и чугунных деталей установлено, что шлифование, точение, хонингование с целью придания соответствующих геометрических форм обеспечивают удовлетворительное сцепление [5, 7]. При этом режимы предварительной механической обработки должны формировать требуемые шероховатость и однородность свойств поверхностного слоя, подлежащего электрохимической обработке при операциях по нанесению гальванических железных покрытий.

Осуществление процесса железнения деталей согласно общепринятым рекомендациям для хлористых, сульфатных и других электролитов обеспечивает удовлетворительное сцепление преимущественно в условиях повышенных температур электролита и с незакаленными сталями и чугунами. Однако ввиду многообразия применяемых материалов, конструктивных особенностей деталей в производстве во многих случаях не достигаются требуемое сцепление и качество их восстановления или упрочнения. Это связано с нестабильностью процесса и плохой воспроизводимостью физико-механических свойств железных покрытий. Отмеченные показатели во многом определяются составом и стабильностью свойств электролита, а также обоснованно выбранными условиями электролиза [5].

Задача исследований настоящей работы – определение режимов электролиза, обеспечивающих высокую прочность сцепления покрытий с различными металлическими материалами, изучение процесса формирования гальванических осадков железа на фазах структур сталей и чугунов в начальный и последующий периоды электролиза.

Методика проведения исследований. Представляет интерес исследование прочности сцепления осадков железа, полученных в метилсульфатно-хлористом (МСХ) и многокомпонентном метилсульфатно-хлористом (МСХ3) электролитах с материалами сталь 45, 40Х, 15ХГН2Т, серым и высокопрочным чугуном ВЧ-50, как наиболее распространенными в сельскохозяйственном машиностроении (см. табл.1). При этом теоретическое обоснование условий электрокристаллизации железа, формирование переходного слоя и структур различного типа целесообразно было исследовать применительно к процессу электролиза в метилсульфатно-хлористом электролите, содержащем только ионы железа. Это позволило рассмотреть физические и электрохимические явления при меньшем числе влияющих факторов и изучить возможность применения выявленных принципов для процесса получения прочно сцепленных легированных железных покрытий в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, содержащем никель, марганец и другие элементы.

Условия электролиза были выбраны в пределах $pH=0,8-1,8$, температура 298–333 К, плотность тока 2–8 $кА/м^2$. Подготовка образцов и предварительные операции (обезжиривание, анодная обработка, начальные условия электролиза) выбирались по методу, представленному в работе [5]. Осуществление цикла железнения – плотность тока 0,1–0,7 $кА/м^2$ в начальный период электролиза, выход на рабочий режим – осуществляли согласно диаграмме (рис. 1). Время начального периода электролиза составляло 5 мин с последующим выходом на рабочий режим железнения со скоростью изменения тока 0,5–0,7 $кА/(м^2 \cdot с)$. Железнение образцов для определения прочности сцепления пок-

рытий, полученных в многокомпонентном МСХ3 электролите, производили в интервале режимов, удовлетворяющих по производительности, качеству и условиям возможного их практического применения.

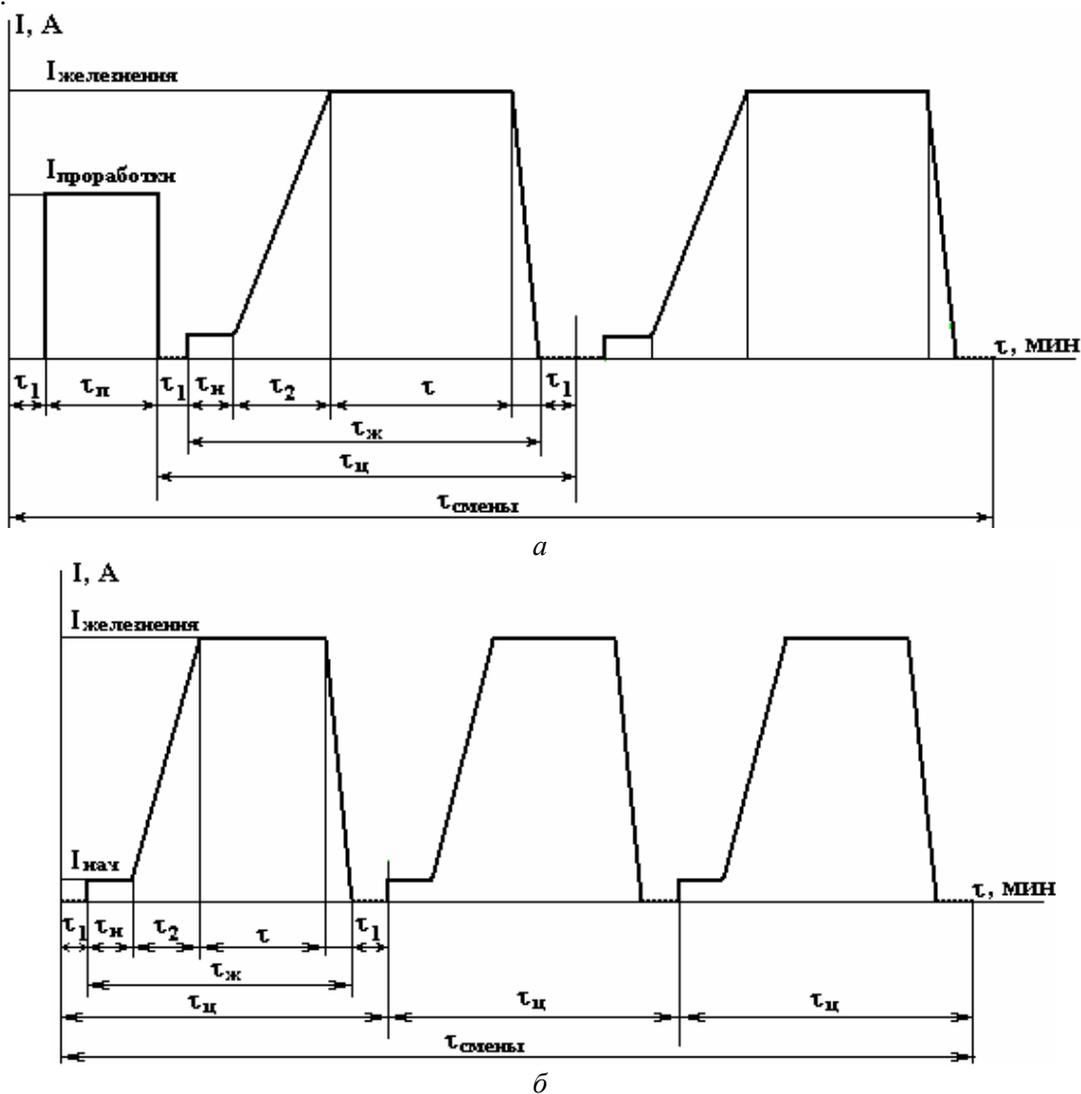


Рис. 1. Сменные циклы железнения деталей: а – в электролите, требующем проработки током; б – в электролите МСХ-3, не требующем проработки током

Таблица 1. Прочность сцепления покрытий, полученных в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите со сталью 45 (HRC 54-56): $D_{к.нач} = 0,25 \text{ кА/м}^2$; скорость изменения тока при выходе на режим – $5 \text{ А/(м}^2 \cdot \text{с)}$; завешивание при включенном напряжении на электролизере

№ серии	Условия электроосаждения			Прочность сцепления МН/м ²	Характер отрыва штифтов от покрытия
	рН	T, °К	D_k , кА/м ²		
1	0,9	298	3,0	350	Разрыв по покрытию
2	0,9	333	6,0	423	На штифте частицы покрытия; отрыв частиц металла из штифта
3	1,3	298	3,0	360	Разрыв по покрытию
4	1,3	313	6,0	382	На штифте крупные частицы покрытия
5	1,3	333	6,0	371	Разрыв частиц металла из штифта
6	1,6	313	6,0	323	Разрыв крупных частиц из покрытия
7	1,6	333	6,0	362	На штифте частицы покрытия

Металлографические исследования выполняли с использованием микроскопов МБИ-6, МИМ-8, ПМТ-3М. Структуру материалов и покрытия выявляли по общепринятым методикам, ис-

пользуя рекомендуемые и специальные растворы травления. Влияние начальных условий на сцепление изучали при выдержке образцов в электролите после погружения длительностью 0–180 с до включения тока электролиза. Для количественных определений прочности сцепления покрытие толщиной 2–2,6 мм наносили на образцы со штифтами диаметром 3 мм. Необходимую толщину покрытия определяли исходя из условия соотношения сил, необходимых для отрыва штифта и сдвига слоя покрытия в зоне отрыва [5]. При выполнении экспериментов для качественной оценки сцепления толщина покрытия на образцах цилиндрической формы, изготовленных из стали и чугуна, составляла 1 мм.

Обсуждение результатов исследования. С целью выбора приемлемых режимов вначале исследовали влияние длительности выдержки без тока образца в многокомпонентном МСХ3 электролите и начальных условий электролиза на прочность сцепления покрытий, нанесенных на сталь 45.

При начальной плотности тока $0,25 \text{ кА/м}^2$ с исключением операции выдержки без тока (включение начального тока непосредственно после погружения образца в электролит) прочность сцепления составила 390 МПа. Выдержка без тока до 30 с способствовала уменьшению прочности сцепления до 382 МПа. Увеличение длительности выдержки образца в электролите без тока до 120 с более существенно (до 314 МПа) снизило прочность сцепления покрытия со сталью. При кислотности электролита $\text{pH}=1,6$ длительная выдержка (120 с) образца без тока также уменьшает прочность сцепления. Покрытия, полученные при этой же кислотности и включении начального тока электролиза сразу после погружения образца в электролит, имели прочность сцепления 323–362 МПа.

Ухудшение сцепления с увеличением выдержки образца в электролит без тока обусловлено определенными причинами, основными из которых, согласно данным исследований и предположениям [1–5], являются химическое растворение окисных соединений железа, формирование рыхлого слоя продуктов химических реакций, рост толщины слоя адсорбированных органических веществ на поверхности материала. Это подтверждается возрастанием импульса потенциала катода после включения поляризующего тока на осциллограммах «потенциал – время», снятых при выдержке без тока 5–180 с (см. рис. 2).

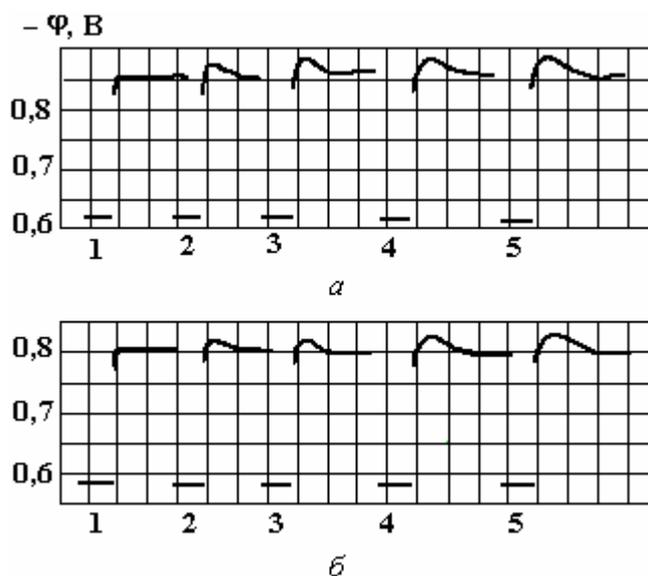


Рис. 2. Осциллограммы потенциала катода (Сталь 45) в МСХ электролите: $D_k=2 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $\text{pH}=1,3$ (а), $0,9$ (б). Выдержки без тока, с: 1 – 5; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 180

Отрицательное влияние длительной выдержки без тока подтверждается также металлографическими исследованиями поперечных шлифов образцов (см. рис. 3). Граница раздела «покрытие – металлическая подложка» (1) после химической обработки шлифов выявляется в виде темной сплошной прослойки, соответствующей времени выдержки без тока. Ее толщина возрастает с увеличением длительности выдержки без тока, что наблюдалось и при других режимах электролиза. Темная прослойка, характеризующая слой покрытия с более дефектной металлической структурой, насыщенной примесями, наблюдается и при различной длительности отключения тока в процессе электролиза (рис. 2, поз. 2).

Судя по результатам экспериментов и исходя из ранее изложенных предположений и принципов осуществления процесса с целью получения высокой прочности сцепления, выдержка детали без тока перед началом электролиза в метилсульфатно-хлористом электролите является неэффектив-

ной. Аналогичные результаты были получены при железнении сталей и чугунов в хлористых, серно-кислых, смешанных электролитах в лабораторных условиях, а также при восстановлении деталей в условиях производства.

При начальной плотности тока железнения $D_k = 0,2-0,5 \text{ кА/м}^2$ прочность сцепления составила 387–392 МПа, а при $D_k = 0,7 \text{ кА/м}^2$ уменьшается до 350 МПа. Согласно результатам исследования поляризации катода, при этих плотностях тока достигается величина потенциала, при которой одновременно с выделением водорода, разложением органического компонента происходит достаточно интенсивное осаждение железа. При этих условиях кристаллы осадка могут образовываться и на пассивной поверхности катода (см. рис.3, поз. 1–3), что вызывает формирование недостаточно совершенной металлической структуры. Это выявляется при химическом травлении шлифов в виде темных слоев.

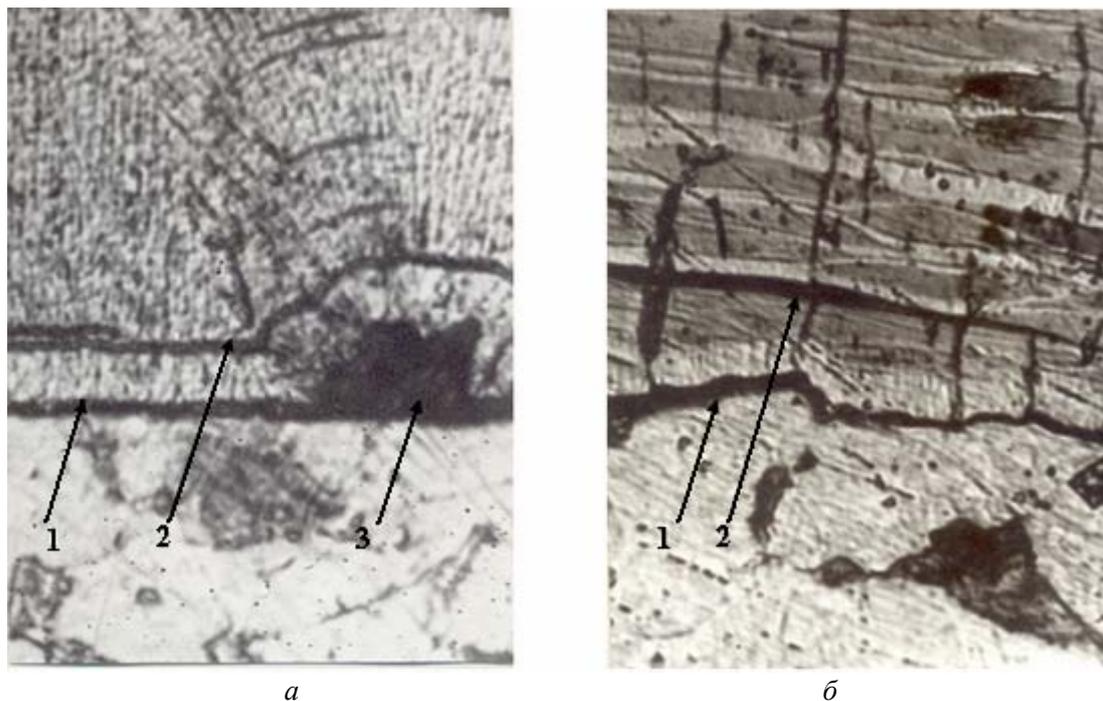


Рис. 3. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите с выдержкой без тока 120 с при режимах электролиза: $D_k=2 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$ (а), 1,6 (б)

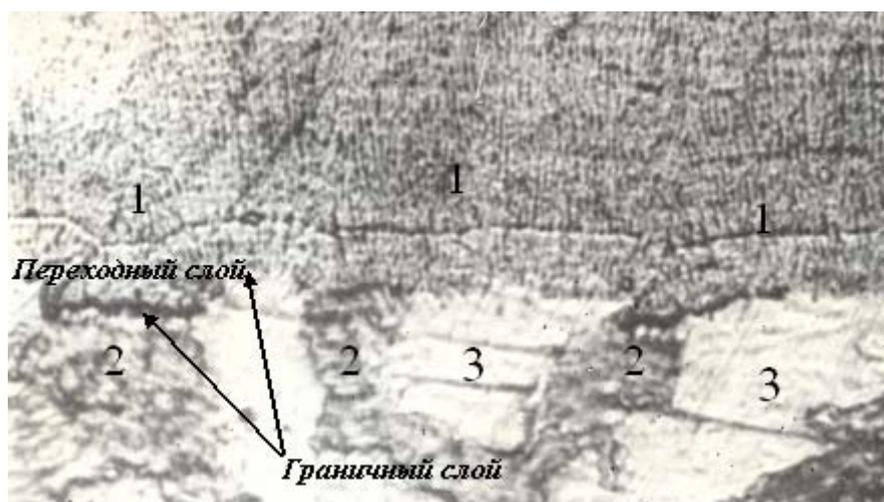


Рис. 4. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=4 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$

Металлографические исследования также позволили установить, что при $D_k = 0,2-0,5 \text{ кА/м}^2$ происходит срастание покрытия с материалом детали (см. рис. 4). Кристаллы железного покрытия

(поз. 1) являются продолжением фазы цементит (поз. 2), а на ферритных зернах стали отличаются более выраженным ростом, характеризующимся волокнистым или зернистым строением структуры (поз. 3). На образцах, железенных при повышенной начальной плотности тока $0,7 \text{ кА/м}^2$, граница “покрытие – основа” (см. рис. 5) после химического травления шлифов выявляется в виде тонкого, темного, переходного слоя. Последующий граничный слой покрытия обладает достаточно совершенной структурой (см. рис. 4).

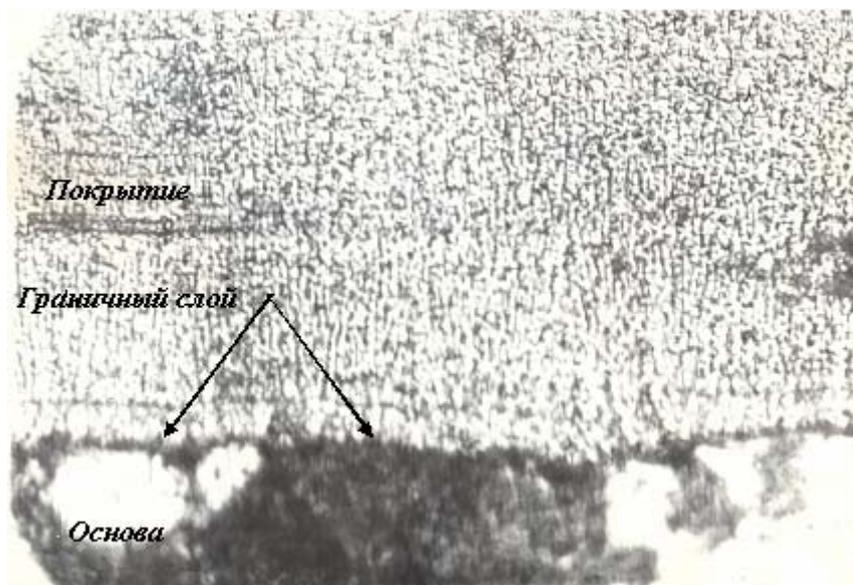


Рис. 5. Структура граничного слоя покрытий ($1000\times$), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=6 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 0,9$

Исследованием также установлено, что слой осадка, формирующийся в начальный период электролиза, при включении тока сразу после погружения образца в электролит, независимо от кислотности в пределах $pH = 0,8-1,6$, имеет прочную связь с основой.

На основании полученных результатов исследования формирования осадков особенности процесса электроосаждения железа в метилсульфатно-хлористых электролитах можно представить следующим образом.

В начальный период, при непосредственном включении поляризующего тока, сразу после погружения образца в электролит химические и электрохимические реакции способствуют интенсивному выделению водорода на катоде. Одновременно происходит разрушение (разложение) слоя окислов и обнажение поверхности фаз структуры материала, на активных местах которых зарождаются центры кристаллизации.

При малых электрических перенапряжениях на катоде (поляризующий ток $0,1-0,5 \text{ кА/м}^2$) скорость электрокристаллизации железа, вероятно, мала. Концентрация ионов железа, способных разряжаться, достаточна для роста первых кристаллов и последующего роста поликристаллического осадка. Судя по отсутствию трещин, покрытия мало напряжены и создают хорошо связанный с материалом основы вязкий, характеризующийся малым количеством дефектов и примесей, переходной слой. Это определяет высокую прочность сцепления осадка с основой (см. рис. 4, 5).

Повышение поляризации катода, вплоть до значений плотности тока, соответствующих рабочему режиму, сопровождается изменением соотношения скоростей электродных реакций, ростом выхода железа по току и изменением условий кристаллизации. Структура приобретает характерное для данного режима электролиза строение, характер роста, дисперсность и твердость. Положительное влияние на процесс формирования электролитических осадков металлов, вероятно, оказывает совместное участие ионов метилсульфата и хлора в катодных электрохимических реакциях [5]. При $pH = 0,9-1,3$ формируются осадки с меньшим количеством дефектов (см. рис. 4, 5). Они содержат небольшое количество водорода, менее напряжены и, обладая высокой вязкостью и прочностью, лучше сопротивляется разрушению [5]. При деформации образцов (методом сжатия) на 25% длины они не отслаиваются.

При $pH = 0,9$ повышение температуры электролита до 333 К способствует возрастанию прочности сцепления электролитического железа с закаленной сталью Ст.45 с 350 МПа до 423 МПа . Та-

кие же результаты получены при кислотности электролита $pH=1,3$. Наиболее высокая прочность сцепления покрытий (348–423 МПа) оказалась в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите со Ст.45 при $pH=0,9-1,3$ $T=313-333$ К (см. табл. 1).

Следует отметить, что прочность сцепления легированных железных покрытий со сталью, достигаемая выбранными начальными условиями электролиза и рабочими режимами, в исследуемом многокомпонентном электролите не меньше, чем в метилсульфатно-хлористом [5].

Понижение кислотности электролита до $pH = 1,6$ приводит к уменьшению прочности сцепления до 323–382 МПа (см. табл. 1). При низкой кислотности электролита ($pH = 1,6$ и более), вследствие усиления процесса попадания в осадок чужеродных частиц, органических веществ, периодически осаждающихся гидроокисей, структура осадка приобретает слоистое строение и характеризуется специфической трещиноватостью (см. рис. 6). При деформации методом сжатия потеря веса осадков, полученных при $pH = 1,6$; $D_k = 4$ $кА/м^2$, $T = 313$ К, вследствие хрупкого разрушения составила 6,4–8,6%.

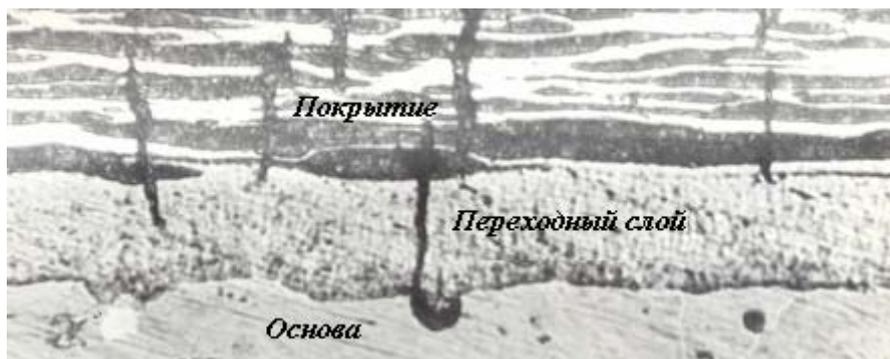


Рис. 6. Структура граничного слоя покрытий (1000×2), полученных в МСХ электролите на закаленной стали 45 при режимах: $D_k=6$ $кА/м^2$, $T=313$ К, $pH = 1,5$

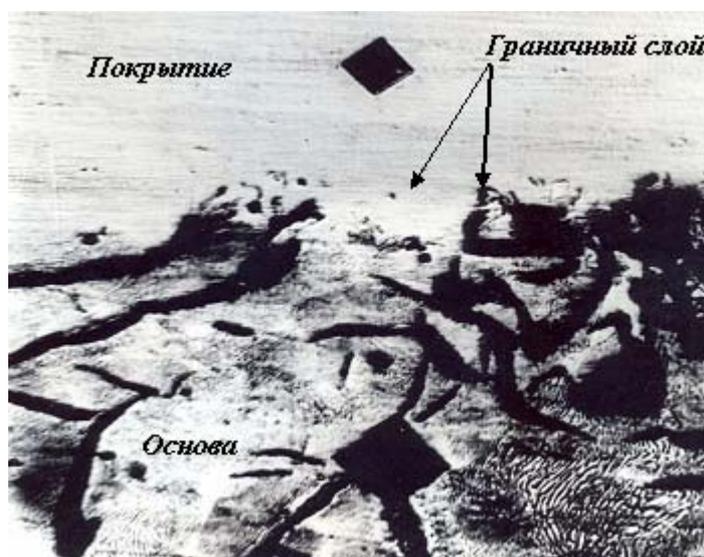


Рис. 7. Структура граничного слоя покрытий (500×2), полученных в МСХ электролите на чугуна СЧ 24-44 при режимах: $D_k=6$ $кА/м^2$, $T=313$ К, $pH = 1,3$

Анализ результатов исследований показывает, что железные легированные покрытия, характеризующиеся волокнистым, зернистым, слоистым строением структуры и высокой прочностью сцепления, равной или близкой показателям прочности материалов, выбранных для испытания, могут применяться для восстановления деталей, работающих в различных условиях нагрузки.

Таким образом, для получения высокой прочности сцепления покрытия со сталью в многокомпонентном МСХ электролите необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) поляризующее начальное напряжение (ток) включать сразу после погружения детали в электролит;
- 2) начальную плотность тока $0,15-0,5$ $кА/м^2$ выдерживать в течение 150–220 с;

3) увеличение тока при выходе на рабочий режим осуществлять со скоростью 4–12 кА/м²·с.

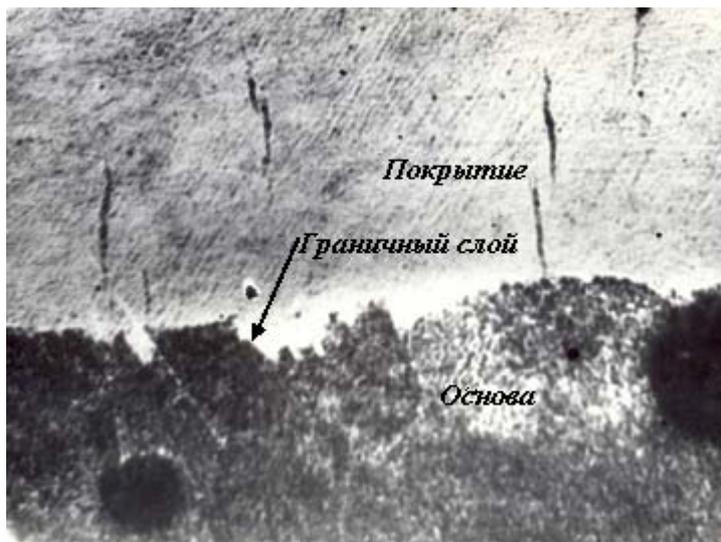


Рис. 8. Структура граничного слоя покрытий (500×2), полученных в МСХ электролите на чугуна ВЧ 50 при режимах: $D_k=4$ кА/м², $T=313$ К, $pH = 1,3$

Выявленные начальные условия нами были приняты при изучении влияния режимов электролиза на прочность сцепления покрытия со сталями 15ХГН2Т, 40Х, серым и высокопрочным чугуном (см. рис. 7 и 8). Прочность сцепления покрытия со сталью 15ХГН2Т при $pH=0,9-1,6$, $T=313-333$ К составила 272–377 МПа, а со Ст.40Х, с твердостью НВ 230–270 – 348–376 МПа.

Данные о прочности сцепления железных легированных покрытий, содержащих углерод и другие элементы, и режимы их получения в метилсульфатно-хлористом и многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите были применены для упрочнения и восстановления широкой номенклатуры деталей

При разработке технологии восстановления деталей, изготовленных из стали и чугуна, за основу были приняты описанные в работе принципы осуществления процесса и экспериментально подтвержденные начальные и последующие условия в исследованном интервале режимов электролиза: $pH=0,8-1,6$; $T=293-333$ К; $D_k= 2-8$ кА/дм². Технология восстановления и упрочнения деталей, изготовленных из сталей и чугунов, была внедрена на предприятиях по ремонту тракторов, автомобилей и другой техники.

Выводы

1. Исследован процесс электролиза в метилсульфатно-хлористых электролитах и установлены области режимов, обеспечивающие прочность сцепления железных покрытий со сталью и чугуном, приемлемые для технологических процессов восстановления и упрочнения деталей машин.

2. Выявлены режимы железнения в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, обеспечивающие высокую прочность сцепления со Ст.45, 15ХГНТ, 40Х, серым и высокопрочным чугуном: включение поляризующего тока непосредственно после погружения деталей в электролит; электролиз при начальной плотности тока 0,15–0,5 кА/м² длительностью 3–15 мин; увеличение плотности тока при выходе на рабочий режим со скоростью 4–5 А/(м²·с).

3. Металлографическими и другими методами исследования выявлено влияние начальных условий электролиза на процесс электроосаждения железа на фазах структурных составляющих закаленных сталей, серых и высокопрочных чугунов, а также на формирование и рост прочно сцепленных покрытий с волокнистым, зернистым и слоистым строением структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.П., Петров Ю.Н. Выбор режимов подготовки поверхности в железном серноокислом электролите // Труды Кишиневского СХИ им. М.В.Фрунзе Т. 59. Кишинев, 1970. С. 101–105.
2. Панкратов М.П. Исследование влияния технологических факторов процесса электроосаждения железа на сцепляемость покрытий при восстановлении стальных деталей машин. Харьков: ХАДИ, 1964. 22 с.

3. Андреева Л.Н., Калмуцкий В.С. Сравнительные исследования прочности сцепления покрытия электролитического железа // Труды Кишиневского СХИ им. М.В.Фрунзе. Т. 59. Кишинев, 1970. С. 45–55.
4. Мелков М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Транспорт, 1971. 224 с.
5. Плешка Е.Д. Исследование и разработка технологии восстановления автотракторных деталей железением в метилсульфатно-хлористом электролите. Автореф. канд. диссерт. Кишинев, 1979. 14 с.
6. Митряков А.В. Получение прочно сцепляющихся электролитических железных покрытий // Вопросы теории и практики. Саратов, 1985. 184 с.
7. Совершенствование технологии восстановления изношенных автотракторных деталей износостойкими электролитическими покрытиями. Отчет по НИР 09/11-20 N гос.регистрации 77024435 НИС Кишиневского СХИ. Кишинев, 1984. 43 с. М., ВНИТИ № 02840018082.

Поступила 15.10.07

Summary

The iron plating process in metilsulfate chloride electrolytes was investigated. The conditions of iron plating ensuring the coating adherence with steel and pig-iron required in the technological processes of reconditioning and strengthening of machine pieces. Process conditions ensuring the high coating adherence with steels 45, 15HGT, 40H, grey and high-strength pig-iron witch include steps: powering on of polarizing current with initial density 0,15–0,5 kA/m²; immediate after insertion of pieces in electrolyte and raising of current density up to the working level with the rate 4-5 A/m²·s. Metallographic, polarizing and other researches show influence of initial electrolysis conditions on formation of the first layers of coverings and process of iron electrocrystallization on structural phases of tempered steel, grey and high-strength pig-iron.
