

Д.М. Кроитору*, Г.В. Гурьянов**, Г.Ф. Володина*, Ю.Г. Салтановский*

СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-КАРБОРУНД

**Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
**Брянская государственная сельскохозяйственная академия,
Брянская область, Выгонический р-н, пос. Кокино, 243365, Россия*

Введение

Композиционные гальванические покрытия (КГП) железо-карборунд обладают высокой износостойкостью, достаточно жаропрочны и экономически выгодны даже при нанесении на относительно небольшие партии деталей [1–4]. Эти покрытия весьма перспективны для упрочнения деталей и сопряжений, работающих в тяжелых условиях.

Электроосаждение композиций осуществляется в центробежном гидродинамическом поле (ЦГП), создаваемом вращением анода в электрохимической системе, состоящей из двух соосных цилиндров (анод и катод). ЦГП позволяет выравнять параметры электролиза в радиальном направлении, воспроизводить гидродинамику электролита-суспензии, управлять составом и равномерностью покрытий [5].

Воздействие ЦГП и дисперсной фазы (ДФ) карборунда на поверхность катода в процессе электрокристаллизации может изменить механические свойства покрытий, в первую очередь микротвёрдость. Твёрдость гальванических покрытий выше твердости пирометаллургических металлов и в зависимости от условий электролиза изменяется в широких пределах. Повышенная твердость электролитического железа определяется рядом одновременно действующих факторов, таких, как перенапряжение, включение в структуру осадка посторонних частиц различной природы, дефекты их кристаллического строения и др. [6].

Плотность дислокаций и размер кристаллитов железных покрытий зависят от плотности катодного тока, температуры электролита и определяются соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов. В начальный период осаждения плотность дислокаций осадка зависит от структуры и природы материала подложки и приблизительно соответствует их плотности в подложке. Вместе с тем, электрокристаллизация железа происходит с высоким перенапряжением катода при выделении водорода, которые способствуют увеличению числа активных центров зарождения кристаллитов и торможение их роста [6, 7]. Механические свойства КГП и, прежде всего твердость и износостойкость, зависят от тонкой структуры железной матрицы (величины блоков мозаики, микроискажений и плотности дислокаций). Известно, что наиболее высокими механическими свойствами обладают мелкозернистые железные покрытия. Однако процесс измельчения блоков мозаики ограничен наступлением критической точки, после которой в покрытиях появляются трещины. Введение в железный осадок полупроводниковых частиц карборунда может повлиять на плотность дислокаций и размер блоков, которые являются первопричиной изменения физико-механических свойств покрытий.

Целью данной работы явилось определение закономерностей влияния ЦГП и частиц ДФ на тонкую структуру железной матрицы, а следовательно, и на качество КГП и установление взаимосвязи между характеристиками тонкой структуры и микротвердостью железа.

Методика эксперимента

Электролит-суспензию (ЭС) получали введением в растворы хлорида железа микропорошков карборунда марок М1–М28. Микропорошки предварительно смачивали небольшим количеством проработанного электролита и доводили кислотность рН концентрированной суспензии до 0,6–0,8. Приготовленную суспензию стабилизировали в течение 10–12 часов, контролируя и корректируя рН и содержание в ней ионов железа (III).

Покрyтия осаждали из электролита-суспензии состава, кг/м³: железо двухлористое – 500–600; карборунд (микрoпорошки марок М1, М7, М14, М20, М28) – 40–160. Для определения состава покрyтий, их микротвердости и параметров субструктуры железной основы использовали медные пластины (1×10×120 мм), которые размещали в устройстве вместо неподвижного цилиндра вдоль его образующей. Химическое травление медных образцов осуществляли в растворе азотной кислоты в дистиллированной воде (1:1). Медные образцы опускали в ванну с электролитом-суспензией после включения тока. Опыты проводили по симметричному композиционному ротатбельному униформ-плану второго порядка 2⁴ [8, 9]. Факторами служили: X₁ – частота вращения анода, об/мин; X₂ – катодная плотность тока, А/дм²; X₃ – содержание ДФ в ЭС, кг/м³; X₄ – размер частиц, мкм (табл. 1).

Диапазон изменения факторов и уровни плана были выбраны на основании предварительных экспериментов с учетом охвата области получения качественных покрyтий. Функции отклика представляли в форме уравнений регрессии:

$$y_n = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

где x_i, x_j – кодированные значения факторов; y_n – экспериментальные значения функции; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коэффициенты регрессии; k – число факторов; n – число опытов.

Таблица 1

Уровни факторов	Код	Натуральные значения факторов			
		X ₁ , об/мин	X ₂ , А/дм ²	X ₃ , кг/м ³	X ₄ , мкм
Основной уровень	0	1500	30	100	М14
Интервал варьирования		500	10	30	7
Верхний уровень	+1	2000	40	130	М20
Нижний уровень	-1	1000	20	70	М7
Звездная точка	+2	2500	50	160	М28
Звездная точка	-2	500	10	40	М1(0)

Расчеты коэффициентов регрессии b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} выполняли по программе, составленной в матричной форме на ЭВМ [8]. С целью полного перебора условий, формирующих свойства КГП и графического анализа функций в программу были включены все коэффициенты. При этом программой предусматривалось сечение поверхности отклика (при варьировании контролируемого фактора x_{ki} в диапазоне кодированных значений от -2 до +2) по плоскостям, отвечающим кодированной величине аргументов: $x = -1; 0; +1$. Построение графиков $y_i = f(x_{ki})$ для каждой модели позволило наглядно судить о характере влияния исследуемого параметра на искомый показатель качества КГП (для каждой модели было получено по 108 графиков). Для описания найденных зависимостей были выбраны некоторые из них, как отражающие характерные особенности процесса.

Образцы, полученные в ЦГП, сравнивали с подобными покрyтиями, осажденными в вертикальном протоке при аналогичных условиях. Вертикальное движение суспензии обеспечивалось в ячейке с двумя каналами, сообщающимися между собой. В одном из каналов размещалась крыльчатка осевого действия, а в другом – анод и образец катод.

Микроструктуру композиционных покрyтий изучали на поперечных шлифах образцов, полученных при исследовании физико-механических свойств и состава покрyтий. Набор образцов закрепляли в металлических обоймах эпоксидной смолой ЭД-6. Подготовку поверхности шлифов осуществляли на абразивных шкурках зернистостью 8 – М40 и М20 – М14 (ГОСТ 10054-82) в потоке охлаждающей воды. Заключительную операцию выполняли на полировальном станке с фетровым диском пастой ГОИ. Тонкую структуру изучали на образцах, полученных для исследования состава покрyтий. Эталон служило армко-железо, отожженное в вакууме при температуре 920 °С в течение 0,5 часа с последующим охлаждением вместе с печью. Образцы и эталон перед снятием дифрактограммы механически не обрабатывали. Плотность дислокаций определяли методом П.Б. Хирша, микроискажения и величину блоков мозаики железа – методом аппроксимации [10–13].

Исследование морфологии и микроструктуры покрyтий проводили с помощью микроскопов МВС-9, МИМ-8, МВИ-6 при увеличении ×100, ×400, ×600 раз. Тонкую структуру покрyтий (размер блоков мозаики, микроискажения, плотность дислокаций) определяли, анализируя дифрактограммы отражений от плоскости (110) и (211) электролитического железа, полученные на дифрактометре ДРОН-3 в кобальтовом излучении.

Микротвердость покрытий определяли по ГОСТ 9450-79 с помощью прибора ПМТ-3 как среднее из 10–15 измерений в различных точках поперечного шлифа.

Экспериментальные результаты

Исследования показали, что центробежное гидродинамическое поле, создаваемое вращением анода, в отличие от известных способов (стационарный – с пропеллерной мешалкой, проточный с насосом) перемешивания формирует в межэлектродном пространстве вихревые потоки из электролита-суспензии, которые активируют поверхности электродов и выравнивают концентрацию дисперсной фазы в пространстве между ними. Композиционные осадки при этом получались равномерными, серо-металлического цвета, имели минимальную шероховатость и отличались от обычных железных покрытий отсутствием слоистости. На микрофотографиях, приведенных на рис. 1–3, показана топография композиционных гальванических покрытий железо-карборунд. В их структуре четко видны частицы ДФ черного цвета, различных размеров и конфигурации на светлом фоне гальванического железа (рис. 1–3). На поперечных шлифах хорошо прослеживаются граница между покрытием и медной подложкой, зона покрытий, нанесенных в период разгона плотности тока и в период заданного токового режима (рис. 1, *а*, 2, *а* и *б*, 3, *а*). Наиболее четко выражен характер распределения частиц в КГП в зависимости от условий электролиза на шлифах покрытий Fe-SiC M20 (см. рис. 3, *а* и *б*). Частицы M20 при низкой плотности тока не удерживаются на поверхности катода, и осаждаются в основном «чистое» электролитическое железо, а при 30 А/дм² они хорошо включаются в покрытие. Для остальных частиц ДФ заметно постепенное, в зависимости от величины зернистости (M14 и M7), включение их в приграничный слой. Таким образом, частицы полупроводниковых материалов, к которым относится карборунд, так же как и частицы диэлектриков (например, электрокорунд белый), не задерживаются на поверхности раздела основы и покрытия, перемещаются растущим осадком в процессе электроосаждения и, следовательно, не влияют отрицательно на адгезию КГП [2]. В целях повышения прочности сцепления покрытий с подложкой, особенно при восстановлении чугунных деталей можно искусственно создавать пограничный слой из «чистого» железа путем увеличения скорости потока электролита-суспензии в начальный период осаждения.

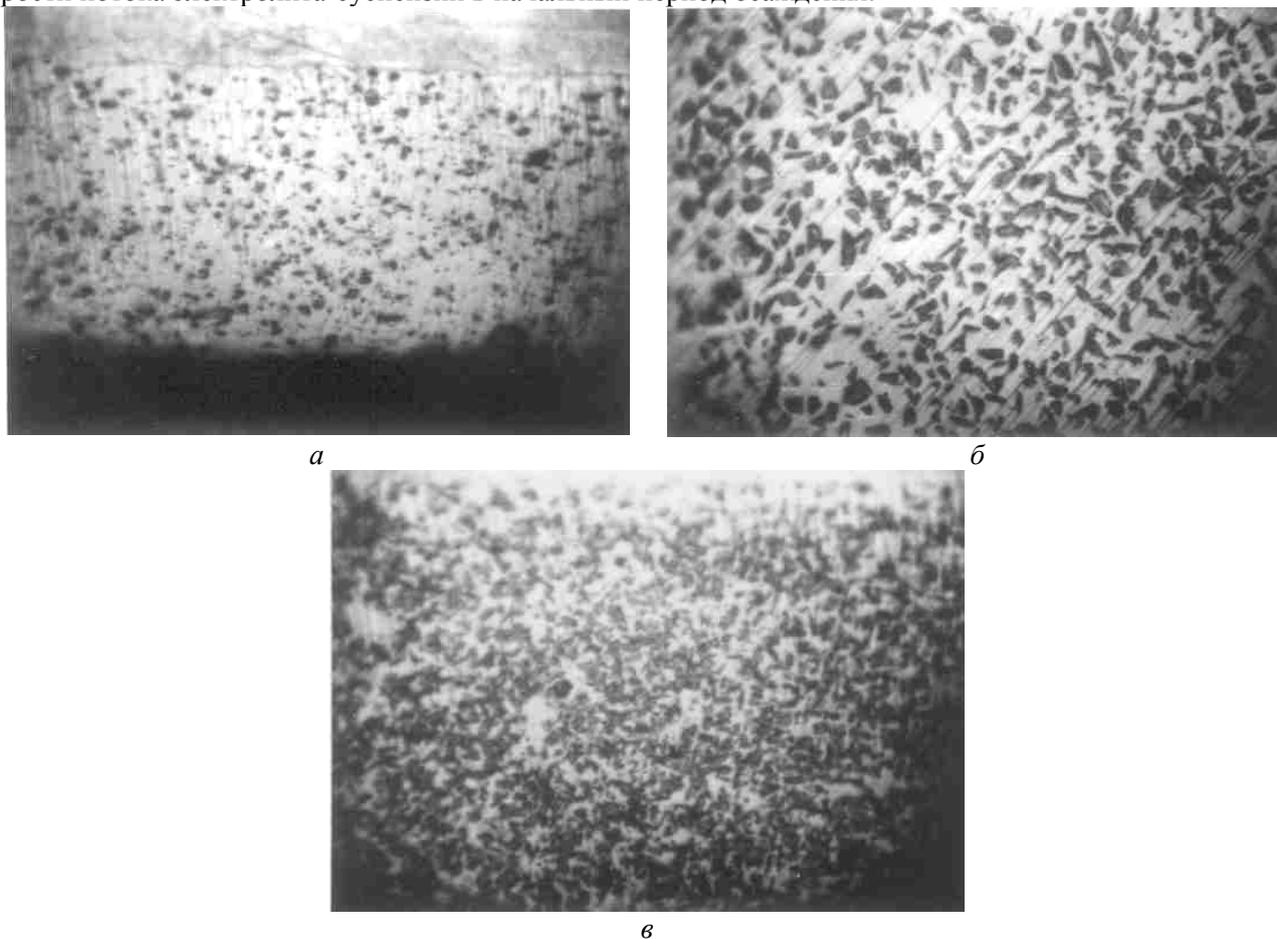


Рис.1. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ M7, нанесенными в центробежном гидродинамическом поле. Содержание SiC: а) 8–10% (об.); б) 18–20% (об.); в) 28–30 % (об.)

Геометрическая конфигурация частиц ДФ в КГП различна. Большинство из них имели удлиненную форму с соотношением длины к ширине в пределах 1,3–1,83. Угол между гранями частиц может изменяться от 40 до 150°.

При уменьшении размеров частиц количество острых углов вершин возрастает и при зернистости М28 достигает 45% [14]. При экстраполировании закономерности изменения углов до частиц М7 количество острых и тупых углов будет примерно одинаково. Это существенный параметр геометрии дисперсной фазы, поскольку может влиять на износостойкость контртел.

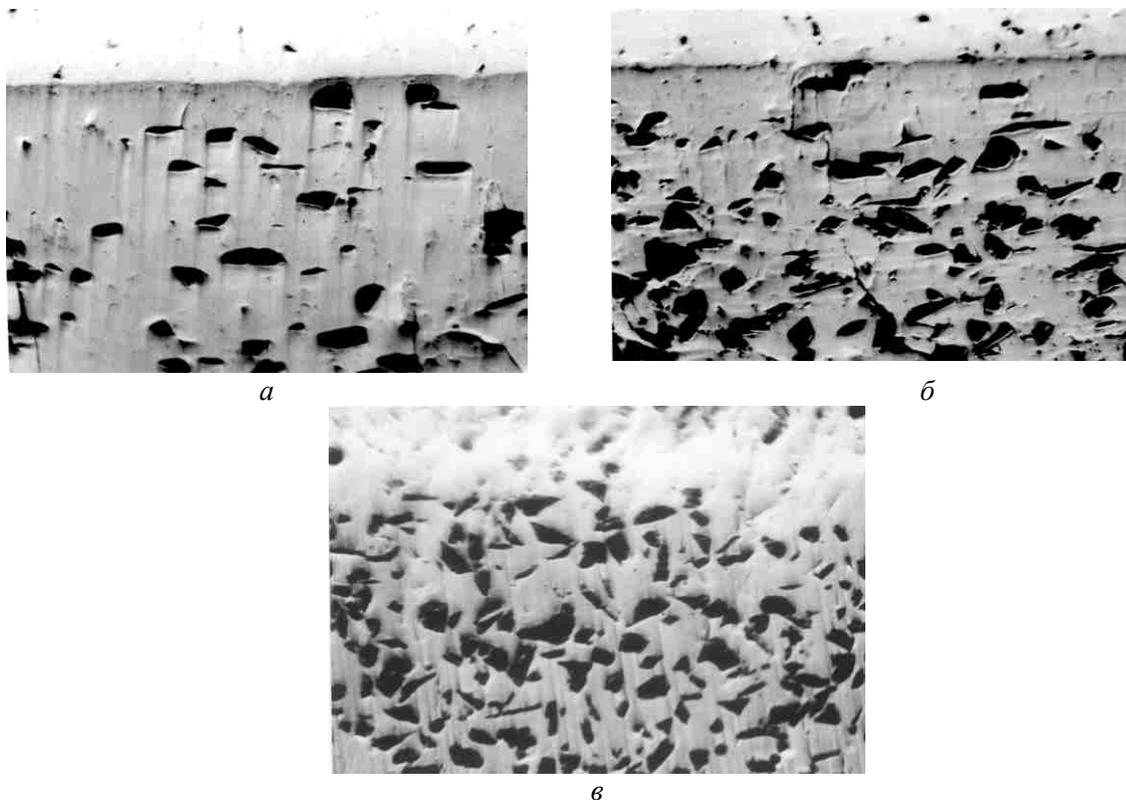


Рис. 2. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ М14, нанесенными в вертикальном протоке. Содержание SiC: а) 8–10% (об.); б) 16–18% (об.); в) 24–26% (об.)

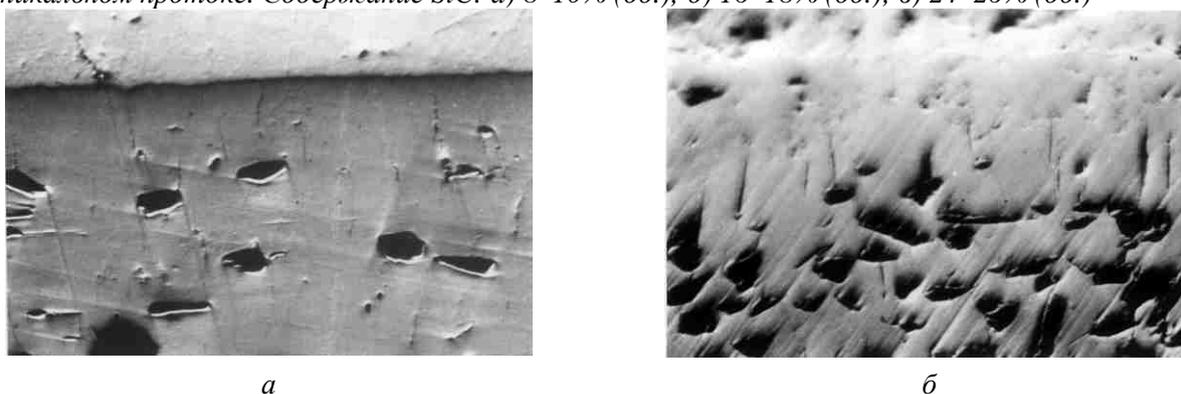


Рис. 3. Структура поперечного шлифа КГП железо-карборунд с частицами ДФ М20, нанесенными в вертикальном протоке. Содержание SiC: а) 8–10 % (об.); б) 16–18 % (об.)

Одной из важных задач при электроосаждении композиций является достижение равномерности распределения ДФ в КГП. Сравнивая микроструктуры одной зернистости ДФ, но разного состава, можно заметить, что при содержании частиц в КГП до 8% (об.) расстояние между частицами превышает их размер в 3–4 раза (см. рис. 1, а–3, а). При этом истинная поверхность КГП уменьшается, а следовательно, и адсорбционная способность покрытий падает [1]. Наоборот, увеличение содержания частиц до 30% может привести к образованию замкнутого скелета из частиц дисперсной фазы и снижению прочности КГП (см. рис. 3, в).

Исследования нанесения КГП Fe-SiC в центробежном гидродинамическом поле (см. рис. 1) и в вертикальном протоке (см. рис. 2 и 3) показали, что в первом случае равномерность распределения ДФ несколько выше. Это объясняется тем, что вихревые потоки ЦГП выравнивают концентрацион-

ные изменения суспензии в кольцевом пространстве системы и способствуют лучшему распределению частиц по поверхности катода.

Рентгенографические исследования структуры железной основы КГП показали, что размер блоков мозаики железа при изменении режимов электролиза варьировал в пределах 425–1105 Å и соответствовал литературным данным для стационарных условий [15, 116]. Эти размеры блоков мозаики получены в 5 опытах при частоте вращения анода 500–1500 об/мин; плотности катодного тока 30–50 А/дм²; содержании ДФ в ЭС 70–130 кг/м³; зернистости частиц ДФ М7-М20 и обусловлены высоким перенапряжением катода и выделением водорода, который способствует активации катода и зарождению центров кристаллизации, но адсорбируется зародышами, препятствует их дальнейшему росту [16]. Вместе с этим, вихревые потоки суспензии также активируют поверхность катода, создают условия для зарождения новых центров кристаллизации и компенсируют убыль ионов железа в прикатодной зоне. Однако в остальных 26 опытах величина субзерен электролитического железа получалась >1500 Å, что во многом является результатом влияния ЦПП ЭС и наличием частиц ДФ в самих покрытиях (возможного развития активной поверхности катода), которые обеспечивают большой резерв по току и позволяют повысить производительность катодного процесса.

Другими важными характеристиками тонкой структуры, определяющими физико-механические свойства электролитического железа, являются плотность дислокаций и величина микроискажений кристаллической решетки. Уравнения регрессии, показывающие их связь с режимами электролиза, имеют вид

$$Y_5 \cdot 10^{-10} = 44,14 + 0,33X_1 + 4,92X_2 + 1,75X_3 - 1,33X_4 + 2,13X_1X_2 + 0,38X_1X_3 - 4,5X_1X_4 - 2,25X_2X_3 + 2,88X_2X_4 + 0,13X_3X_4 + 1,42 X_1^2 - 0,83 X_2^2 + 0,42 X_3^2 - 0,58 X_4^2 \quad (2)$$

$$(F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 2,39)$$

$$Y_6 \cdot 10^3 = 5,26 + 0,033X_1 + 0,292X_2 + 0,117X_3 - 0,075X_4 + 0,125X_1X_2 + 0,025X_1X_3 - 0,3X_1X_4 - 0,15X_2X_3 + 0,175X_2X_4 + 0,09 X_1^2 - 0,048 X_2^2 + 0,4 X_3^2 - 0,023 X_4^2 \quad (3)$$

$$(F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 4,2),$$

где Y_5 – плотность дислокаций, см⁻²; Y_6 – величина микроискажений кристаллической решетки.

Анализируя характер изменения параметров субмикроструктуры железа при варьировании режимов электролиза, следует отметить влияние на процесс ряда факторов, которые можно разделить на способствующие процессу кристаллизации и тормозящие его, увеличивающие плотность дефектов железа. Поток электролита-суспензии активирует катод и обеспечивает благоприятные условия кристаллизации, если доставляют к нему достаточное количество разрядоспособных ионов и интенсивно воздействует на поверхность, убирая с нее посторонние частицы (гидроксиды, основные соли железа, водород и др.). С ростом интенсивности потока, количество доставляемых к катоду частиц ДФ увеличивается. Поэтому, несмотря на активирующее действие, начинает проявляться эффект экранирования ими катода и влияние собственных электрохимических свойств на процесс выделения водорода, зарождения и роста кристаллов железа. Следует отметить, что активирующее действие частиц ДФ заметно зависит от их размеров и скорости движения относительно поверхности покрытия. Вместе с тем адагулированные катодом частицы ДФ сильно развивают его поверхность, играя роль трехмерных зародышей кристаллизации.

Содержание частиц в прикатодной области зависит от их концентрации в электролите и интенсивности потока, увлекающего ДФ к катоду. Оба фактора увеличивают присутствие частиц на катоде и усиливают их собственное влияние на процесс кристаллизации железа. С увеличением размеров частиц усиливается их активирующее действие, что должно способствовать уменьшению плотности дислокаций железа и микроискажений. Рост плотности тока, увеличивая поляризацию катода, приводит к ужесточению условий зарождения и роста кристаллов и соответственно к росту плотности его дислокаций и микроискажений.

Отмеченные выше особенности влияния факторов электролиза на кристаллизацию железа в потоке ЭС нашли отражение в уравнениях (2) и (3), характеризующих влияние условий электролиза на плотность дислокаций и величину микроискажений кристаллической решетки. Их характеризуют величина и знак коэффициентов при факторах (X_1 – X_4) их взаимодействия. Наглядное представление о влиянии параметров процесса на формирование дефектов структуры железа дают сечения поверхности отклика модели при заданных значениях анализируемого фактора (рис. 4, 5). Так, экстремальный ход зависимостей $\rho = f(n, C_s)$ и $\varepsilon = f(n, C_s)$ вполне объясняется воздействием потока с частицами ДФ на активность катода и его электрохимические свойства (см. рис. 4,а, в и 5,а,в). Следует заметить, что

интенсивность ЦГП оказывает на плотность линейных дефектов большее влияние, чем содержание частиц в растворе (см. рис. 4,а, б). Действительно, дислокационные дефекты гальванического железа сосредоточены в основном на границах зерен [13, 15, 16]. Влияние посторонних веществ на них определяется прежде всего размером и природой частиц. Крупные частицы карбидов не могут включаться непосредственно в зерна и, следовательно, оказывают значительно меньшее влияние на микрораскажение железа, чем наночастицы, внедряющиеся в решетку кристаллов [16].

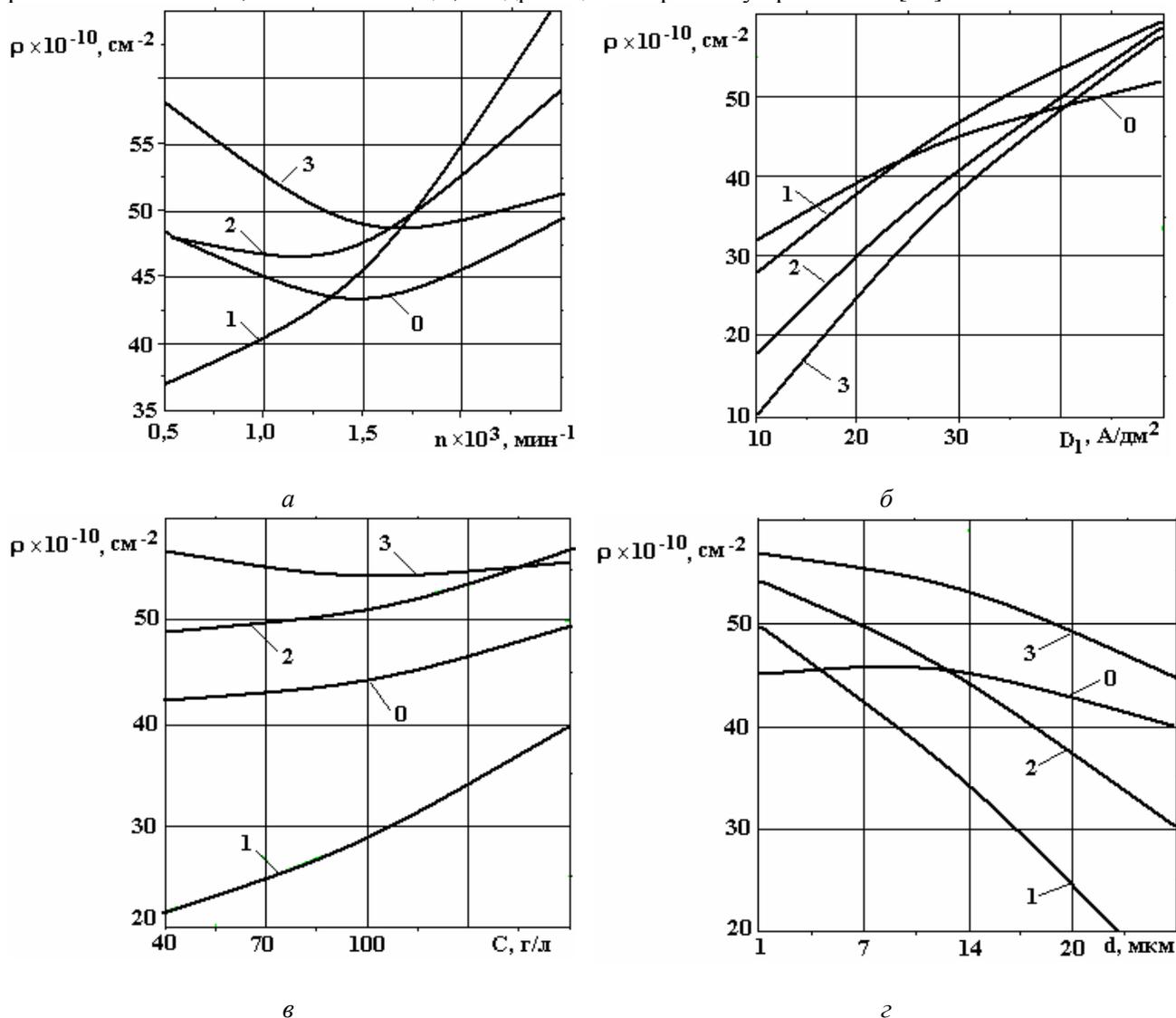


Рис. 4. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на плотность дислокаций железа:

а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;

б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;

в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;

г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

Увеличение плотности тока значительно повышает плотность дислокаций и величину микрораскажений (см. рис. 4,б, 5,б). Рост величины тока влечет за собой повышение перенапряжения на катоде, а следовательно, и большее число зародышей формируется на его поверхности [13, 16, 17]. При объединении отдельных зародышей в сплошную пленку на границе их срастания возникают дефекты дислокационного характера, которые компенсируют несоответствие в параметрах и ориентировках соседних зародышей [16]. Эти граничные дефекты находятся в прямой зависимости от величины плотности тока и служат источником появления новых центров кристаллизации. Вместе с тем интенсификация ЦГП ($X_1 = -1; 0; +1$) приводит к разделению кривых $\rho = f(D_k)$, наиболее заметному в области малых плотностей тока. С ростом D_k влияние перемешивания ЭС на формирование дефектов структуры уменьшается (см. рис. 4,б, кривые 1–3). Эти особенности изменения субструктуры осадков железа можно объяснить влиянием на процесс электрокристаллизации железа концентрационного

перенапряжения. Активное перемешивание восполняет убыль ионов железа из прикатодного слоя, обеспечивая более благоприятные условия роста кристаллов и соответственно меньшую величину микроискажений, особенно при относительно небольшой скорости процесса (см. рис. 5,б). С ростом скорости электроосаждения железа влияние интенсификации ЦПП на процесс уменьшается.

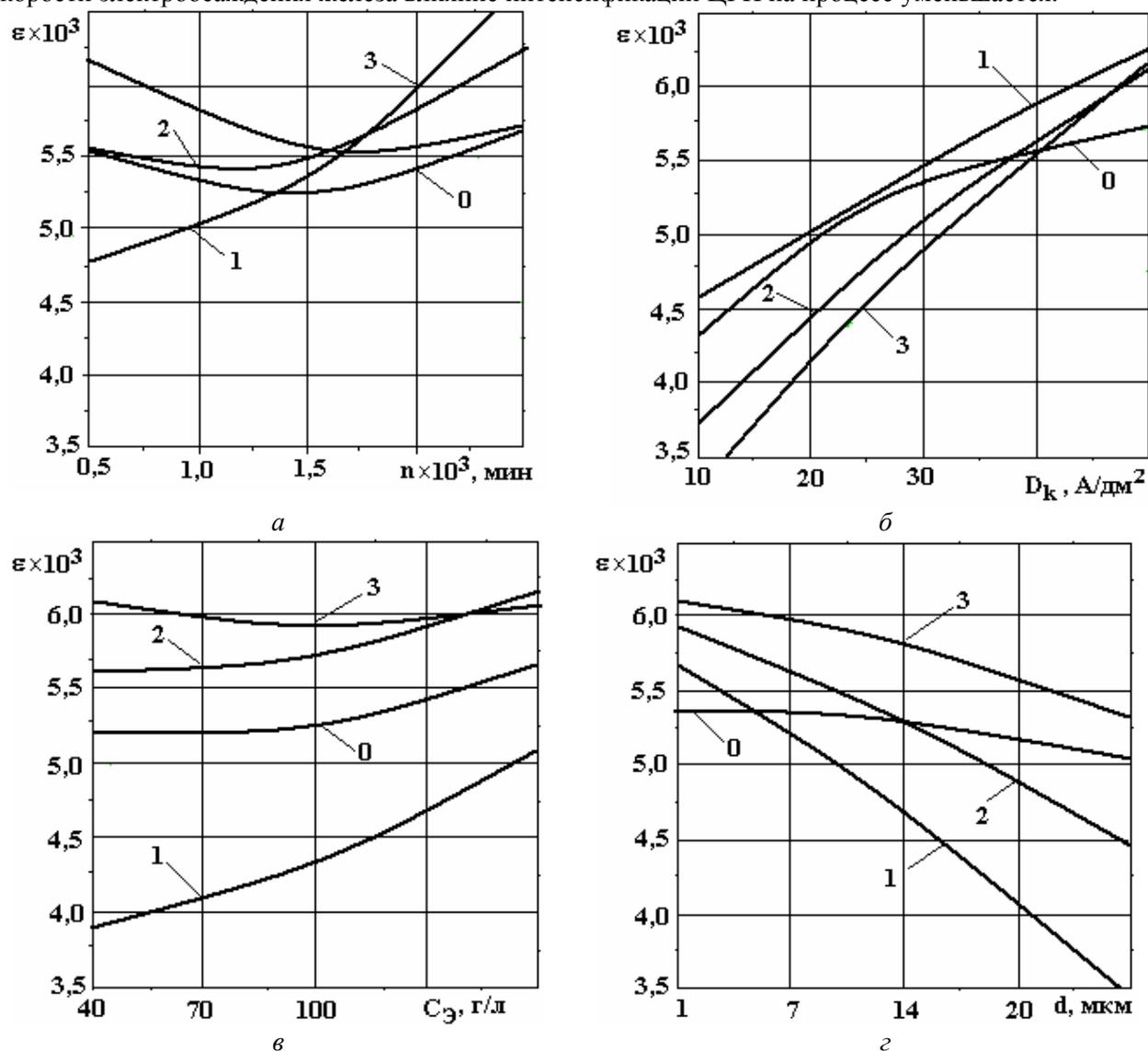


Рис. 5. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на микроискажение кристаллической решетки железа:

- а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;
 б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;
 в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;
 г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

С ростом содержания частиц в ЭС плотность дислокаций железа увеличивается до некоторого максимума для каждого графика $\rho = f(C_z)$, что соответствует знаку и величине коэффициента регрессии (см. рис. 4,в). Полученная закономерность изменения структуры характеризует процессы образования ее дефектов под влиянием электрохимических свойств частиц ДФ, природа которых отлична от матрицы КГП.

Значительное влияние на плотность линейных дефектов оказывает размер частиц ДФ. Увеличение размера ДФ с 1 до 28 мкм приводит к уменьшению плотности дефектов структуры с $50 \cdot 10^{10}$ до $20 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, так как крупные частицы, обрастая железом, сильно развивают поверхности катода (см. рис. 4,г, кривая 1). При повышении рабочего тока на катоде до 40 А/дм^2 степень воздействия ДФ снижается, сохраняя почти линейную взаимосвязь (см. рис. 4,г, кривая 3).

Одна из причин, порождающих линейные дефекты в осадках железа (в пределах изученных режимов электролиза), заключается, как отмечено выше, в пассивации катода, которая изменяет угол разориентировки между субзернами электролитического железа [13]. Однако изучение дислокацион-

ной структуры КГП железо-карборунд показало, что вихревые потоки ЦГП ЭС депассивируют поверхность катода, наличие частиц карборунда М1-М28 в покрытии снижает плотность дислокации в железной матрице до пределов $1,4 \cdot 10^{11} - 3,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что несколько меньше, чем в литературе [7, 15, 16].

Твердость является одним из основных механических свойств, определяемых тонкой структурой железа [19]. По мнению некоторых авторов она обусловлена включением в структуру железа посторонних частиц, тормозящих движение дислокаций [6, 18]. Вместе с этим твердость как одна из универсальных технологических проб позволяет прогнозировать некоторые физико-механические свойства покрытий, в частности, износостойкость [1, 2], хотя максимальная твердость не всегда соответствует наивысшей износостойкости [19]. Следует отметить, что измерения микротвердости КГП характеризуют твердость его железной составляющей, а общую твердость композиции определяют по правилу смесей, учитывающему состав КГП и природу ДФ. Уравнение регрессии, описывающее зависимость микротвердости железной основы КГП от условий электролиза имело вид:

$$Y_7 = 750 - 6,42X_1 + 22,92X_2 + 21,33X_3 - 2,33X_4 + 27,38X_1X_2 - 3,13X_1X_3 - 19,13X_1X_4 - 9,5X_2X_3 + 23,75X_2X_4 + 26,0X_3X_4 + 0,52X_1^2 - 18,6X_2^2 + 34,77X_3^2 - 2,27X_4^2 \quad (4)$$

$$(F_{T(p=0,05)}(6,16) = 3,92; F_p = 2,12),$$

где Y_7 – микротвердость КГП, кгс/мм².

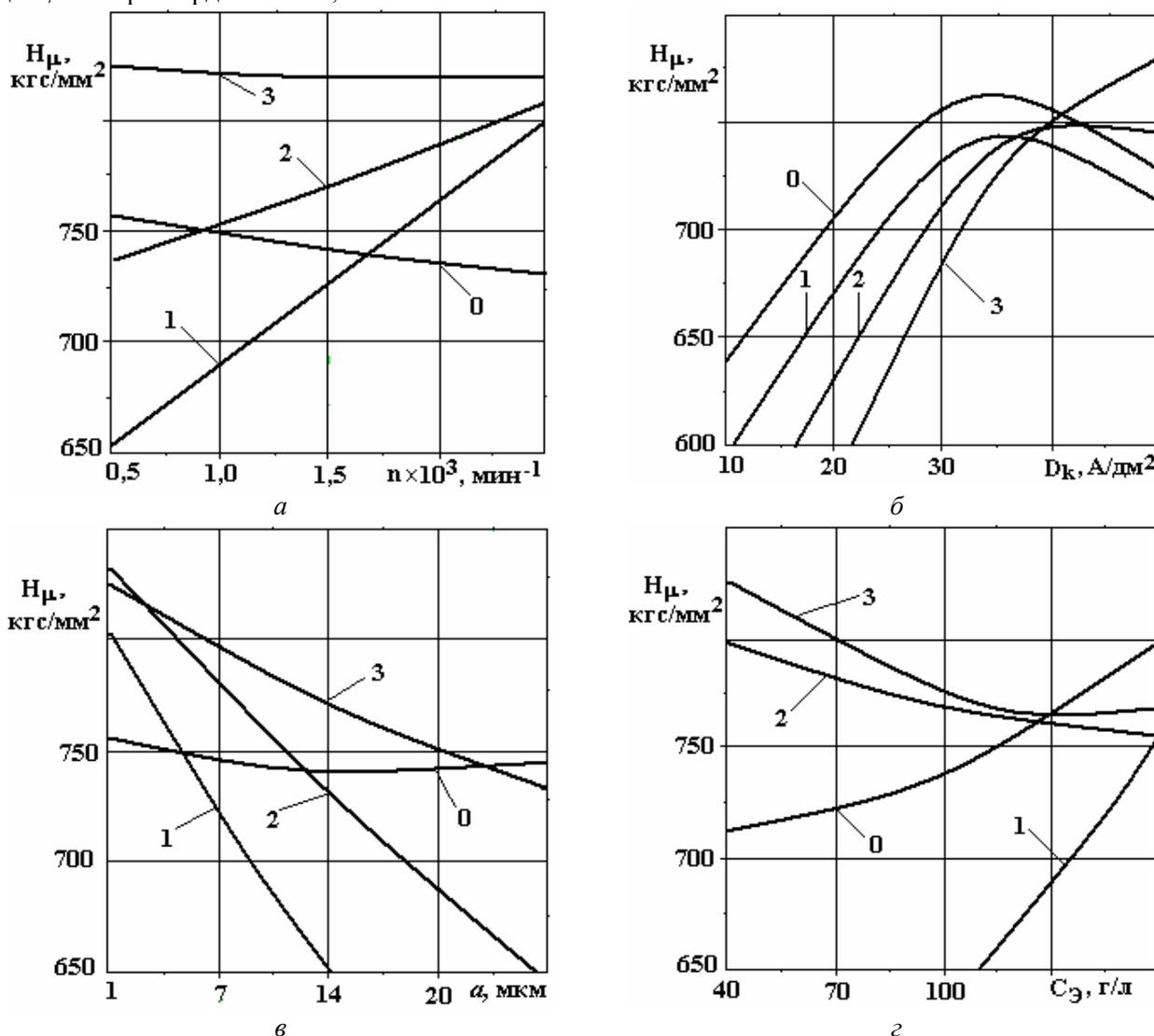


Рис. 6. Влияние скорости вращения анода (а), катодной плотности тока (б), содержания ДФ в ЭС (в) и размеров дисперсных частиц (г) на твердость КГП:

- а) 0 – суммарный график; 1 – $X_4 = -1, X_3 = X_2 = 1$; 2 – $X_4 = 0, X_2 = X_3 = 1$; 3 – $X_4 = X_3 = X_2 = 1$;
 б) 0 – суммарный график; 1 – $X_1 = X_3 = -1, X_4 = 1$; 2 – $X_1 = 0, X_3 = -1, X_4 = 1$; 3 – $X_1 = X_4 = 1, X_3 = -1$;
 в) 0 – суммарный график; 1 – $X_2 = -1, X_4 = X_1 = 1$; 2 – $X_2 = 0, X_4 = -1, X_1 = 1$; 3 – $X_2 = X_1 = 1, X_4 = -1$;
 г) 0 – суммарный график; 1 – $X_3 = X_2 = -1, X_1 = 1$; 2 – $X_3 = -1, X_1 = 1, X_2 = 0$; 3 – $X_3 = -1, X_1 = X_2 = 1$

Графическая интерпретация зависимости твердости от условий электролиза показала, что с увеличением скорости вращения анода в ЭС, содержащем SiC, марки М7, твердость покрытий увеличилась на 150 единиц и достигла 800 кгс/мм² (рис. 6). При наличии в электролите-суспензии SiC марки М14 твердость КГП изменялась сравнительно мало (см. рис. 6,а, кривая 2), а карборунд М20 практически ее не изменял и она оставалась на высоком уровне 810–820 кгс/мм² (см. рис. 6,а, кривая 3).

Сопоставляя данные о влиянии ЦГП и размеров частиц ДФ на микротвердость покрытий можно объяснить ее изменение активирующим влиянием потока суспензии, который с ростом интенсивности значительно влияет на плотность дефектов структуры и микроискажения электролитического железа. Можно заметить, что микротвердость железа достаточно хорошо коррелирует с изменением параметров его субмикроструктуры.

В области образования прочных монолитных осадков (при $D_k \geq 20$ А/дм²) рост интенсивности потока способствует смыву дисперсных частиц, заметно понижающих твердость КГП (см. рис. 6,в). Уменьшение включений водорода и гидроксидов в этой области и стабилизация параметров субмикроструктуры металла способствуют снятию части внутренних остаточных напряжений, что также по А.М. Ваграмяну, Ю.М. Полукарову и др. приводит к уменьшению микротвердости покрытий.

При формировании осадков с большей поляризацией (при $D_k = 30$ А/дм²) вследствие преобладающего влияния на твердость размеров субзерен металла явления активации поверхности металла потоком ЭС при электролизе, вероятно, не могут отражаться радикально на его микротвердости.

Опыты показали, что с увеличением скорости вращения анода при катодной плотности тока 20 А/дм² ($X_2 = -1$) твердость покрытий падала на 160 единиц и достигала 5,4 МПа.

При токе 30 А/дм² ($X_2 = 0$) твердость КГП изменялась сравнительно мало, а при 40 А/дм² ($X_2 = 1$) возрастала до $H_u = 740$ кгс/мм².

С ростом катодной плотности тока микротвердость покрытий изменялась экстремально с максимумом при 30–35 А/дм² (см. рис. 6,б). При этом ячейки, создаваемые вращением анода с числом оборотов $n = 2000$ об/мин, могут быть приняты для получения покрытий с наибольшей износостойкостью.

Анализ показал, что влияние D_k и содержания ДФ в ЭС на твердость осадков имеет преобладающее значение в сравнении с другими факторами электролиза. Соотношение изменений величины откликов $H_u(D_k)$ к $H_u(C_3)$ для принятых в опытах диапазонов изменения катодной плотности тока и скорости вращения анода составляет ~ 2,2. Это объясняется изменением поляризуемости катода, pH прикатодного пространства и структуры КГП.

В число основных факторов формирования КГП, как показали опыты, следует включить численную концентрацию ДФ в электролите-суспензии. Ее увеличение способствовало в основном улучшению свойств КГП. Однако чрезмерное увеличение содержания ДФ в ЭС (200–500 кг/м³ электролита и выше) нецелесообразно по ряду причин: активная действующая концентрация ДФ в электролите незначительна, и наличие большого количества частиц на поверхности катода приводит к ослаблению их адгезии.

Следует отметить, что кривые микротвердости при изменении зернистости ДФ (М7, М14, М20) частиц изменяли свой наклон к оси абсцисс, что, вероятно, связано с непосредственным влиянием ДФ на размеры блоков мозаики железных покрытий.

Изложенное показывает, что получение КГП в ЦГП является новым способом, выгодно отличающимся как от проточного, так и от стационарного с перемешиванием электролита-суспензии. Полученный экспериментальный материал позволит прогнозировать основные параметры электролиза при разработке технологических процессов восстановления и упрочнения деталей машин композиционными гальваническими покрытиями.

Выводы

1. Показана целесообразность применения центробежного гидродинамического поля электролита-суспензии в виде способа нанесения композиционных гальванических покрытий и подтверждена возможность улучшения качества железной матрицы КГП осаждением ЦГП.

2. Установлено, что величина блоков зерна железной матрицы, полученной в ЦГП, при различных условиях электролиза больше 1500Å, что обеспечивает значительный резерв по току и позволяет повысить производительность катодного процесса.

3. Получены математические модели влияния условий электролиза в ЦГП на плотность дислокаций, микроискажение кристаллической решетки и микротвердость покрытий, которые позволяют получить условия покрытий с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 238 с.
3. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение, 1982. 141 с.
4. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Аждер В.В., Чебан В.Ф., Поштару Г.И. Трибологические свойства композиционных гальванических покрытий железо-карборунд // *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Fizica şi tehnica*. 1992. Nr.3. P. 89–95.
5. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Ботошану Н.И. Влияние условий электролиза на состав и равномерность композиционных гальванических покрытий // *Электронная обработка материалов*. 1994. № 2. С. 52–57.
6. Мамонтов Е.А., Косов В.П., Козлов В.М. Об интерпретации микроструктуры электрохимического железа // *Электрохимическая обработка металлов*. Кишинев: Штиинца, 1971. С. 161–163.
7. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384с.
8. Новик Ф.С., Арсов Я.Ю. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М.: Машиностроение, София: Техника, 1980. 304 с.
9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
10. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 632с.
11. Физика твердого тела: Структура твердого тела и магнитные явления. Спецпрактикум / Ю. И. Авксентьев, З. К. Золина, В. В. Зубенко и др.; Под общ. ред. А. А. Кацнельсона и Г. С. Кринчика. М.: Изд-во МГУ, 1982. 304 с.
12. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1960. 236 с.
13. Козлов В.М. Исследование дислокаций структуры электролитических осадков железа. // *Электрохимическая обработка металлов*. Кишинев, Штиинца, 1971. С. 163–165.
14. Маталин А.А. Технология механической обработки. Л.: Машиностроение, 1977. 464 с.
15. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
16. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: “СП Интермет Инжиниринг”. 1999. 296 с.
17. Петров Ю.Н. Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий. Душанбе: Таджикиздат, 1957. 150 с.
18. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.И. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца: 1979. 114 с.
19. Гурьянов Г.В. Структура и механические свойства электролитических железных покрытий. Препринт. Кишинев, ИПФ АН МССР, 1989. 62 с.

Поступила 23.06.06

Summary

Influence of centrifugal hydrodynamic field (CHF) of electrolyte-suspension, created by the rotation of the anode in the coaxial cylindrical cathode on the process of electrocrystallization of composite galvanic coverings (CGC) of iron-carborundum is considered. Their micro- and submicrostructures are investigated. The estimation of quality of the coverings deposited in CHF is given. Mathematical models of the influence of conditions of electrolysis in CHF on density of dispositions, microdistortions of a crystal lattice and microhardness of an iron matrix are received. The dependence between parameters of its thin structure and microhardness is found. It is shown, that the size of blocks of a grain under various conditions of electrolysis in CHF exceeds 1500Å that specifies a significant reserve on a current and allows increasing the productivity of cathodic process. The hypothesis of improvement of quality of the iron matrix of CGC obtained in a centrifugal hydrodynamic field is confirmed.