

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

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

***Технический университет Молдовы,*

**** Технический Университет Клуж-Напока
ул. Константин Дайковицу, 15, 4000-20, г. Клуж-Напока, Румыния*

Введение

Электрохимическое железнение получило широкое применение при восстановлении и упрочнении рабочих поверхностей деталей машин [1]. Вместе с тем, расширение номенклатуры восстановленных деталей (применение метода к деталям, подвергнутым интенсивному износу, воздействию агрессивных сред, знакопеременным нагрузкам и т.д.) связано с поиском путей улучшения физико-механических свойств и повышения коррозионной стойкости электролитического железа. Это достигается введением в состав электрохимического материала металлических и неметаллических добавок, то есть образованием композитов на основе железа и его сплавов.

Композиционные материалы сочетают свойства основных материалов - металлических матриц (термическую и электрическую проводимость, пластичность) и упрочняющих материалов (механическую стойкость при высоких температурах, коррозионную стойкость, высокую твердость). Благодаря этим свойствам композиционные материалы применяются в машиностроении, электронной промышленности и рассматриваются как перспективные материалы, обеспечивающие выход продукции на новый качественный уровень. Процессы электроосаждения позволяют получать широкую гамму композиционных материалов с различными специальными свойствами, включая твердые износостойкие покрытия. Введение в металлическую матрицу дисперсных частиц различной природы (окислов металлов, карбидов, сульфидов и др.) повышает износостойкость, жаростойкость, улучшает структуру и микротвердость покрытия [2–4].

В настоящей статье представлены результаты исследований структуры, физико-механических свойств электрохимических композиционных покрытий на основе железа и железокобальтового сплава, а также эксплуатационные испытания покрытий, нанесенных на активные поверхности рабочих органов почвообрабатывающих машин (лемеха плугов), подвергнутых интенсивному абразивному износу в процессе эксплуатации.

Методика исследования

Покрытия осаждали из электролитов следующего состава, г/л:

железные покрытия: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 450; железокобальтовые покрытия: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 450, CoSO_4 – 50; $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (калий-натрий винилокислый) – 4–6.

В качестве упрочняющих добавок применяли микропорошки окиси алюминия, карбида бора, окиси силиция различной дисперсности (М2; М7; М-14; М-28; М-40).

Во всех экспериментах рН электролита поддерживали в пределах 0,8–1,0, температуру электролитов – 50–55°C, плотность тока – 20 ± 1 А/дм².

Подготовка поверхности перед нанесением покрытия осуществлялась стандартными методами, обеспечивающими высокую прочность сцепления электрического материала с металлической основой. Возможность применения покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин оценивали, исследуя структуру и абразивную износостойкость образцов. При этом контролем служили абразивные бруски марки 25А6PS, GOST 2456. Износостойкость изучалась на машине трения СМЦ-2 по схеме «ролик-колодка». Толщина покрытий составляла 0,4–0,5 мм. Испытания проводили

при нагрузках 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 МПа. Перед испытанием каждая пара прирабатывалась при нагрузке 0,6 МПа в режиме 24–28 часов [5].

Кинетику окисления покрытий изучали на дериватографе типа MOM в диапазоне 20–1000°C со скоростью увеличения температуры 5°C/мин [6].

Морфологию покрытий и композиций изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5600LV. Определение локального химического состава и распределение химических элементов выполнены с помощью системы SEM и INGS Energy EDS. Исследование структуры композиций проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-5 в кобальтовом излучении [7]. Расчет параметров микроструктуры, блоков мозаики и микроискажений осуществляли по методике [8].

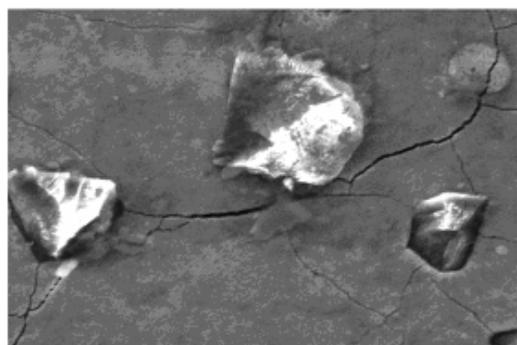
Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности осажденного композита FeCo–Al₂O₃, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Твердые частицы окиси алюминия равномерно распределены в металлической железокобальтовой матрице. Наблюдается также достаточно прочное внедрение остроконечных полигональных частиц окиси алюминия в металлическую матрицу. В покрытии наблюдаются трещины, причиной которых могут быть остаточные внутренние напряжения, возникающие в процессе электроосаждения. Когда эти напряжения достигают определенного критического порога, материал начинает разрушаться и в матрице появляются трещины. Эти трещины развиваются с ростом толщины покрытия. Их появление и развитие могут регулироваться рН раствора и добавками, которые ингибируют возникновение остаточных внутренних напряжений.



200 μm

Electron Image 1



40 μm

Electron Image 1

Рис. 1. Структура композита FeCo – Al₂ O₃, полученная на сканирующем электронном микроскопе

На рис. 2 представлена структура FeCo–матрицы. Замечены кристаллы пирамидальной формы с размером менее 500 нм. Размеры большинства кристаллов находятся в нанометрической области.

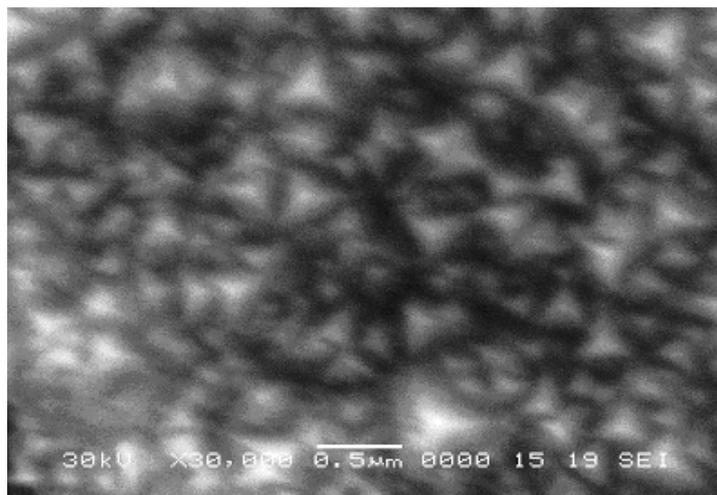
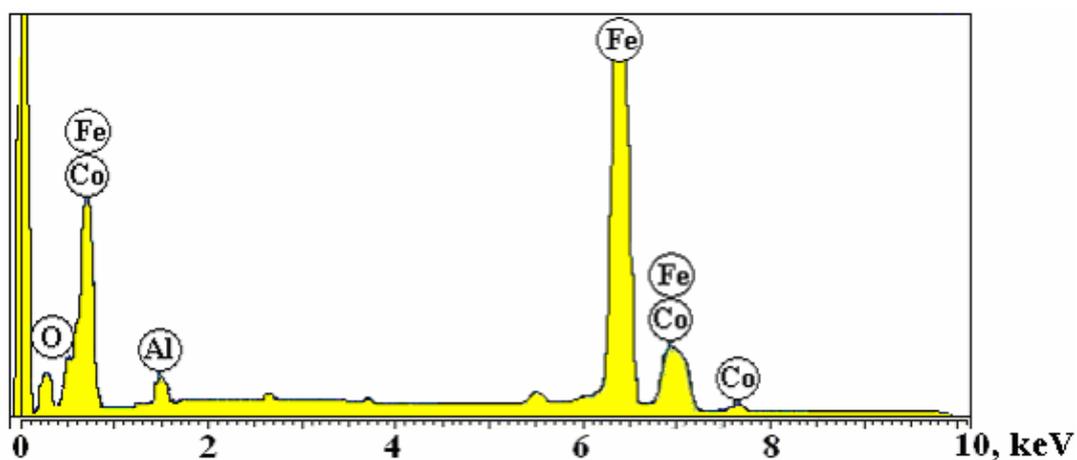
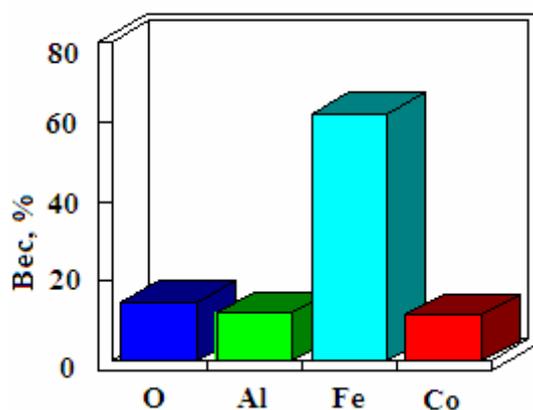


Рис. 2. Структура электроосажденной металлической матрицы железо-кобальт. Нанокристаллы в форме треугольных пирамид развиваются с возрастанием граней роста (111), причем угол между поверхностями остается постоянным. Этот рост имеет место благодаря осаждению двумерных зародышей на плоскостях растущей грани (111).



а

Количественные результаты



б

Рис. 3. Химический состав композиционного покрытия FeCo – Al₂O₃. а – спектр компонентов; б – химический состав

Анализ химического состава композиционных слоев и покрытий, изученного методом (EDS), представлен на рис. 3. Композиционные слои являются достаточно чистыми, без примесей и содержат только железо, кобальт, алюминий и кислород. Другие элементы, кроме вышеуказанных, из раствора в покрытие не переходят. Установлено, что сплав Fe – Co состоит из 74,15 % железа и 14,09% кобальта. Диаграмма бинарной системы Fe – Co свидетельствует о том, что сплав представляет собой твердый раствор Fe_α (Co), подобный соединениям, которые образуются при химической кристаллизации из газовой фазы.

Структурный анализ фаз проведен методом рентгеновской дифракции. На рис. 4 показана дифрактограмма сплава FeCo – Al_2O_3 . Параметры дифракционных линий сравнивались со стандартами для идентификации фаз. Это сравнение показывает, что анализируемый объект состоит из двух фаз: FeCo и Al_2O_3 . Не обнаружены отдельные линии, которые идентифицируют кобальт. Это подтверждает тот факт, что атомы кобальта образуют твердые растворы замещения с железом. Образование этих растворов возможно, потому что атомы железа и кобальта имеют близкие по величине атомные радиусы (0,24 нм – для железа и 0,125 нм – для атомов кобальта). Дифрактограмма слоев показывает расширение дифракционных линий около 1° для Fe_α (Co) фазы, характерное для наноструктур. Это расширение является результатом присутствия остаточных внутренних напряжений 2-го порядка, вызванных замещением атомов железа атомами кобальта в кристаллической решетке. Отсутствуют внутренние напряжения 1-го порядка, так как образующие пирамидальные кристаллы единичные. Остаточные внутренние напряжения первого порядка проявляются на уровне отдельных кристаллов, объединенных по границам зерен. Можно предположить, что отсутствие напряжений 1-го порядка связано с образованием трещин в покрытии. Уменьшение интенсивности линии (110) и возрастание интенсивности линии (211) показывают наличие дефектов в этих плоскостях типа вакансий, полученных во время электроосаждения, так как некоторые атомы железа и кобальта не могут внедриться в эти кристаллические плоскости [9, 10].

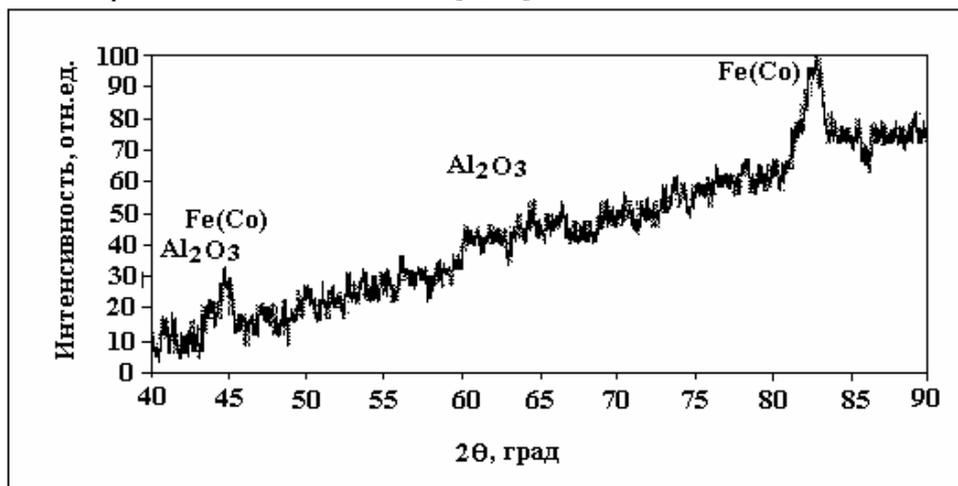


Рис. 4. Дифрактограмма композита FeCo – Al_2O_3

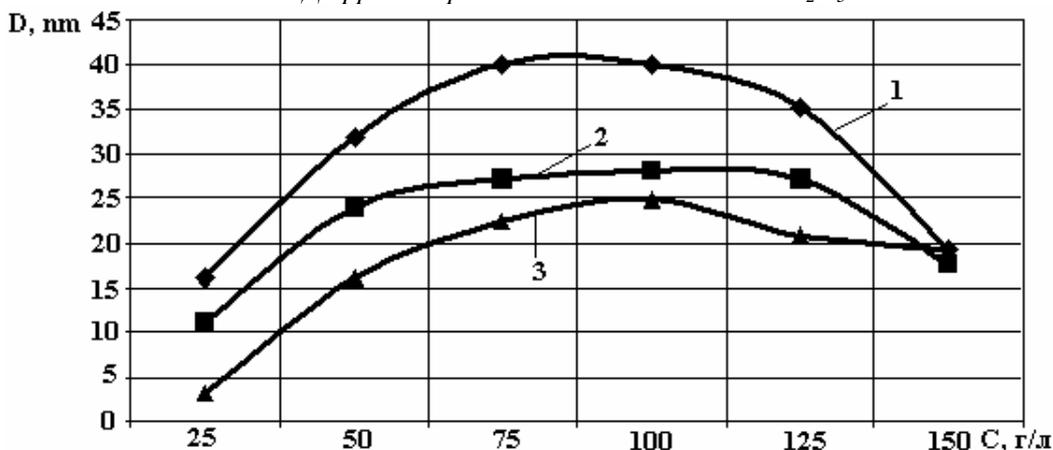


Рис. 5. Зависимость размеров блоков мозаики композита FeCo – Al_2O_3 от концентрации частиц окиси алюминия в электролите и их дисперсности. 1 – M2; 2 – M7; 3 – M-14

Для покрытий FeCo – Al_2O_3 , полученных из электролитов-суспензий с различной концентрацией частиц окиси алюминия и различной дисперсностью, были сняты дифрактограммы и на их ос-

новании рассчитаны значения величин плотности дислокации и размеров блоков мозаики. Величина областей когерентного рассеяния композиционных покрытий на основе сплавов железо-кобальт зависит от природы, содержания дисперсных частиц в покрытии и их размеров. С увеличением концентрации дисперсных частиц окиси алюминия в электролите суспензии от 25 до 150 г/л величина блоков мозаики композита проходит через максимум (рис. 5).

На рис. 6 представлена зависимость величины плотности дислокаций композита FeCo – Al₂O₃ от концентрации частиц окиси алюминия в электролите и их дисперсности. Плотность дислокаций с увеличением концентрации частиц в электролите меняется адиабатно величине блоков мозаики.

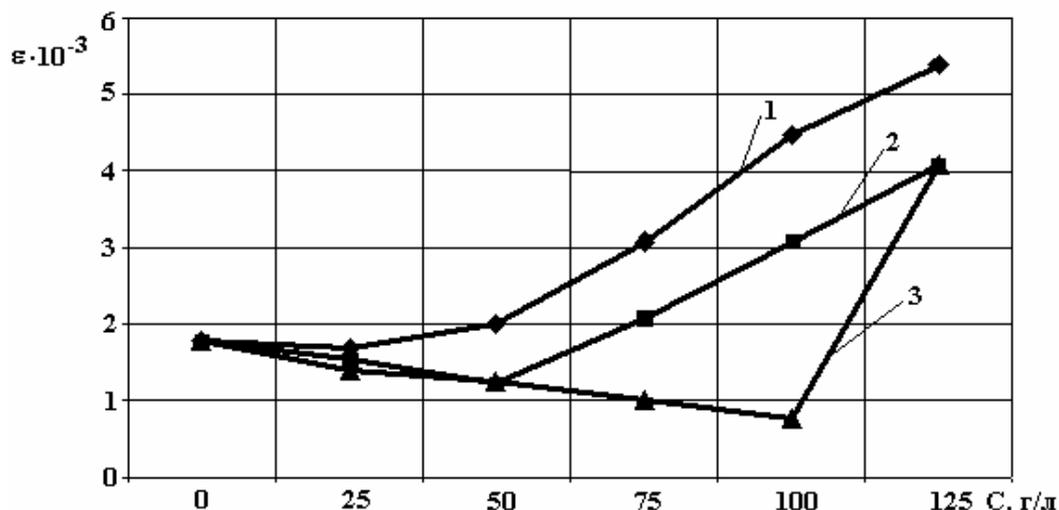


Рис. 6. Зависимость плотности дислокаций композита железо–кобальт от концентрации частиц окиси алюминия и их дисперсности. Дисперсность частиц: 1 – М2; 2 – М7; 3 – М14

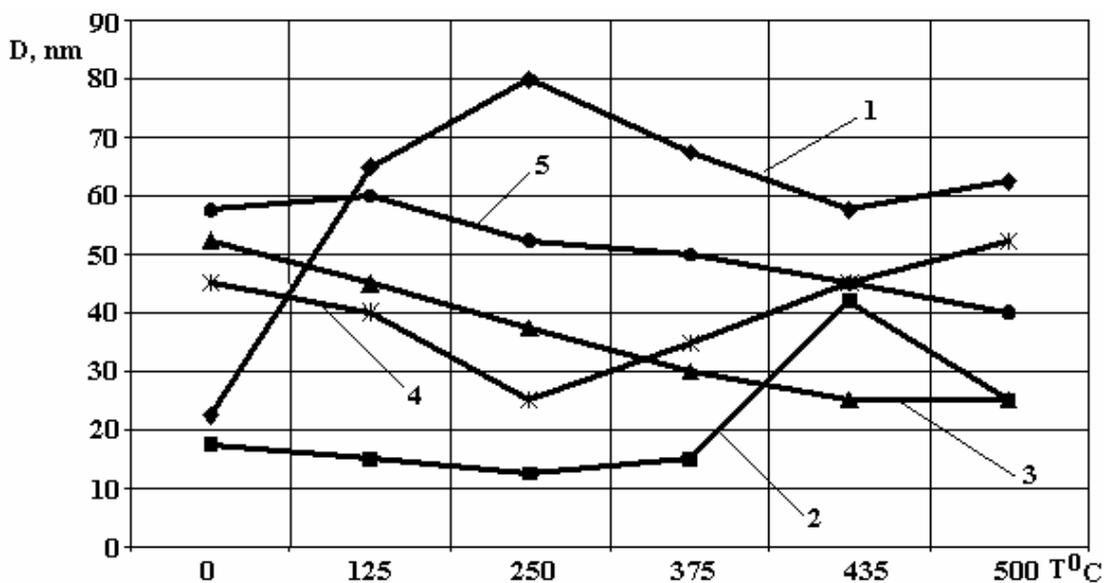


Рис. 7. Зависимость величины блоков мозаики от температуры нагрева образцов: 1 – электролитическое железо; 2 – Fe – Co; 3 – Fe – Co + Al₂O₃; 4 – Fe – Co + B₄C; 5 – Fe – Co + SiC

При изучении субмикроструктуры в зависимости от температуры нагрева образцов обнаружены следующие особенности: на кривой температурной зависимости блоков мозаики железных и железо-кобальтовых покрытий соответственно в области 200–250°C и 550–600°C имеются максимумы (рис. 7, кривые 1 и 2). При нагреве сплава железо–кобальт без дисперсных частиц до 350–450°C величина блоков мозаики покрытия менялась незначительно (рис. 7, кривая 2). При дальнейшем повышении температуры размеры субзерен сплава резко возрастали, по-видимому, вследствие возрастания угловых границ между блоками и увеличения скорости миграции зародышей рекристаллиза-

ции. Величина блоков мозаики композита железо-кобальт с частицами Al_2O_3 и B_4C (рис. 7, кривые 3 и 4) при термообработке с ростом температуры до некоторой величины менялась незначительно, а затем резко увеличивалась. Процесс разупрочнения электролитических осадков железа подчиняется обычным термодинамическим закономерностям, то есть с увеличением плотности дислокаций и микрорискажений, рекристаллизация начинается при пониженных температурах, а с ростом содержания в покрытии дисперсных включений начало рекристаллизации смещается в область более высоких температур.

На основании термографических кривых оценивали сравнительные характеристики покрытий в процессе окисления и их термическую устойчивость. Экспериментальные данные по влиянию природы дисперсных частиц на жаростойкость композиционных электрохимических покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Жаростойкость композитов железо – кобальт

№	Состав покрытий	Температура начала окисления T_1	Температура второй стадии окисления T_2	$\Delta T = T_2 - T_1$
1	Fe – Co	505	720	215
2	Fe – Co + SiO_2	570	700	130
3	Fe – Co + Al_2O_3	600	750	150
4	Fe – Co + B_4C	650	920	270
5	Fe – Co + SiC	515	650	135

Как следует из данных табл. 1, при введении в покрытие дисперсных частиц наблюдалась тенденция к увеличению температуры начала окисления по сравнению с покрытием без добавок, то есть их сопротивление окислению увеличивалось.

Начало второй стадии окисления может в известной степени характеризовать жаростойкость покрытия. Покрытия железо–кобальт с включениями карбида бора и окиси алюминия начинают окисляться при более высокой температуре по сравнению с покрытиями без добавок. Это свидетельствует о том, что они являются более жаростойкими по сравнению с покрытиями без дисперсных частиц.

При проведении износных испытаний установлено, что абразивная износостойкость композитов во многом зависит от концентрации частиц в покрытии и их размера (рис. 8 и 9).

Наивысшей износостойкостью обладают покрытия, содержащие частицы размером 14 мкм (рис. 8). Увеличение скорости износа у покрытий с частицами большего размера объясняется снижением способности металлической матрицы удерживать дисперсные частицы большего размера, они легче удаляются из матрицы под воздействием сил трения. С увеличением концентрации частиц в покрытии скорость износа снижается вследствие повышенной абразивной износостойкости твердых частиц.

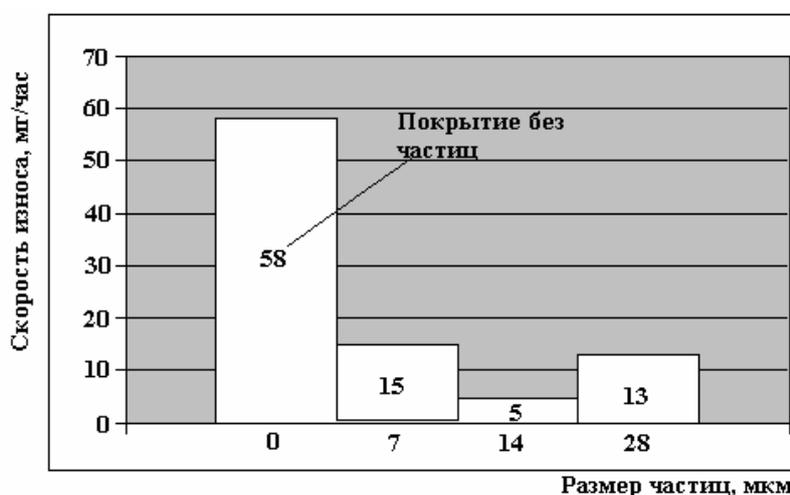


Рис. 8. Влияние размера частиц на скорость абразивного износа композита Fe – Al_2O_3 (концентрация частиц в электролите – 100 г/л)

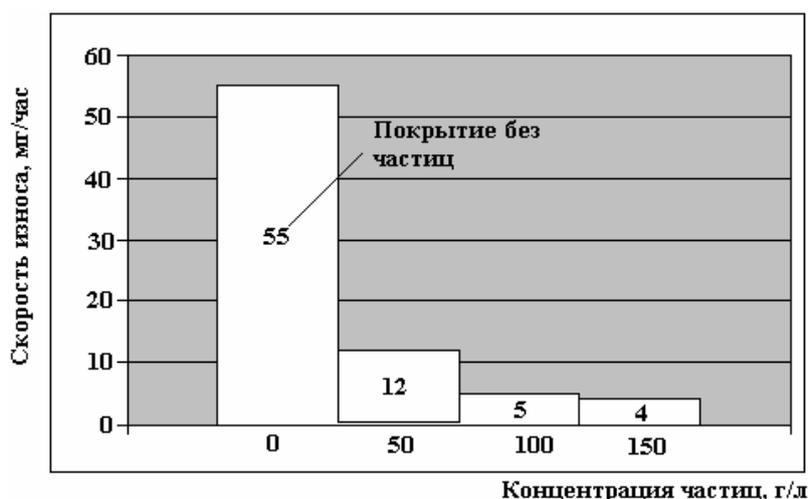


Рис. 9. Влияние концентрации частиц окиси алюминия на скорость износа композита $Fe - Al_2O_3$ (размер частиц – 14 мкм)

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой абразивной износостойкости композиционных покрытий и о возможности их применения для упрочнения активных поверхностей рабочих органов почвообрабатывающих машин. Для проверки данного предположения были проведены эксплуатационные испытания лемехов, на передней носовой части которых наносились композиционные покрытия. В качестве эталонов применяли серийно выпускаемые лемеха, упрочненные сормайт-ом. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты полевых испытаний лемехов плуга ПЛН – 5- 35

Упрочняющий материал	Вспаханная площадь, га	Масса, г			
		До испытаний	После испытаний	Износ	
				Абсолютный	Относительный
Композит	40	4470	4120	350	0,23
Композит	40	4280	3740	540	0,34
Композит	40	4470	4120	350	0,23
Сормайт 1	40	4500	2950	1550	1

Износ экспериментальных лемехов при одинаковых условиях эксплуатации составил порядка 23–30% от износа эталонных лемехов, при этом, благодаря разности между износостойкостью композита и основного материала, наблюдалось проявление эффекта самозатачиваемости экспериментальных лемехов (рис. 10). Так, после завершения испытаний угол заостренности составил соответственно 22–25° у экспериментальных и 43–45° у эталонных лемехов.

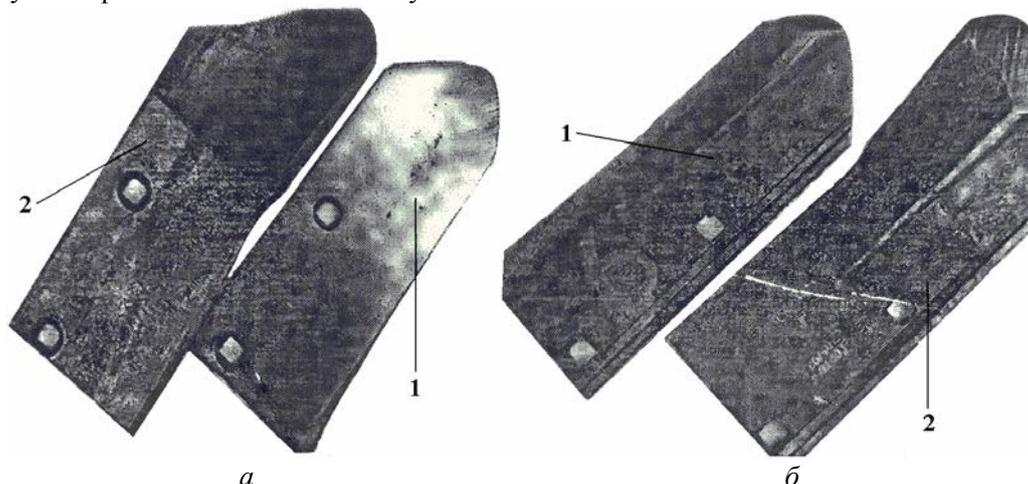


Рис. 10. Состояние рабочих поверхностей эталонного (1) и упрочненного композитом (2) лемеха. а – передняя поверхность, б – задняя поверхность

Проведенные исследования позволяют рассматривать процесс нанесения композиционных покрытий как эффективное средство повышения долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин и снижения удельных энергозатрат в процессе их эксплуатации благодаря проявлению эффекта самозатачиваания вследствие более высокой износостойкости покрытия по сравнению с материалом основы.

Заключение

Электрохимическим соосаждением из электролитов–суспензий получены композиты на основе сплава железо-кобальт с высокой твердостью и износостойкостью.

Распределение твердых частиц окиси алюминия в матрице железо-кобальт равномерно.

Структура металлической матрицы сплава Fe-Co гладкая и мелкозернистая с размерами кристаллов порядка 500 нм. Большинство кристаллов находится в нанометрической области.

Электрохимические композиции на основе сплава железо-кобальт имеют более высокую твердость по сравнению со сплавами, полученными без частиц.

Износостойкость композитов, полученных из электролитов суспензий с частицами окиси алюминия возрастает с ростом концентрации и размера частиц и является более высокой по сравнению с осажденными слоями сормайтом.

Электрохимические композиционные покрытия обладают износостойкой, твердой поверхностью и могут применяться для восстановления рабочих органов почвообрабатывающих машин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мелков М.П.* Твердое осталивание автотракторных деталей. М.: Транспорт. 1971.
2. *Гурьянов Г.В.* Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев, 1985.
3. *Сайфуллин Р.С.* Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
4. *Said R.A.* Microfabrication by localized electrochemical deposition: experimental investigation and theoretical modeling // *Nanotechnology*, 2004(15). P.867.
5. *Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.И.* Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца. 1979. 117 с.
6. *Берг Л.Т.* Введение в термографию. М., 1971. 156 с.
7. *Вишняков Я.Л., Иванов А.Н., Перегудов М.Н.* О применении метода моментов для определения характеристик тонкой структуры кристаллических материалов // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. № 6. С. 1093–1095.
8. *Умомский А.С.* Физические основы металловедения. М., 1955.
9. *Viaceslavov R.M.* Depunerea electrolitica a aliajelor, Ed. Tehnică, București, România, 1974.
10. *Călușaru A.* Depunerea electrolitica a pulberilor metalice. Ed. Științifică și Enciclopedica. București, România, 1976.

Поступила 27.02.06

Summary

Results of study of structure, physico-mechanical and operational properties of composite coatings on the basis of iron-cobalt alloys strengthened by particles of aluminum oxide are shown. Codeposition of compositions is carried out from electrolytes of the suspensions formed by mixture of water solutions of salts of iron (chloride of iron), salts of cobalt (sulfate of cobalt) and firm particles of aluminum oxide. Particles of aluminum oxide are distributed evenly throughout a metal matrix of iron-cobalt alloy. The structure of composites is homogeneous and fine-grained with a crystal grain less than 500 nanometers. The electrolytical composite of iron-cobalt alloy has higher microhardness than the same alloy obtained without particles. Wear resistance of compositions depends on concentration and the size of disperse particles and increases with the increase of concentration of hard particles.