

634.81

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ФОСФОРОМ И МОЛИБДЕНОМ

Д-р. техн. наук, проф. В.В. ПОВЕТКИН, д-р. техн. наук, проф. И.М. КОВЕНСКИЙ,

инж. Е.В. КОРЕШКОВА, инж. А.А. НЕУПОКОЕВА, инж. Е.В. ЗОЛОТАРЕВА.

Методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии изучены фазовый состав, структура и текстура электролитических покрытий Fe-P и Fe-Mo. Установлено, что включение в решетку железа, фосфора или молибдена изменяет параметры, увеличивает дисперсность структуры покрытий, сглаживает их поверхностный рельеф и снижает совершенство текстуры по оси [111]. Показано, что электролитические покрытия Fe-P и Fe-Mo можно использовать в качестве упрочняющих и износостойких.

Methods of x-ray diffraction and electron microscopy were applied for a study of phase composition, texture and structure of electrolytic deposits Fe-P and Fe-Mo. It was assigned that the plugging in a lattice of iron, phosphorus or molybdenum changes parameters increasing dispersiveness of covering structure, aliasing it's superficial relief and reducing perfection of a texture on the axis [111]. It's also explored, that electrolytic deposits Fe-P and Fe-Mo can be used as hardening and wearproof ones.

Электролитическое железнение является одним из важнейших процессов, которые применяются для улучшения качества поверхности деталей машин, работающих в парах трения. При этом увеличивается твердость, износостойкость и другие эксплуатационные характеристики, повышающие ресурс и надежность машин и агрегатов. Однако прочностные характеристики электролитического железа не всегда удовлетворяет возрастающим требованиям к современным конструкторским разработкам. Улучшить качество электролитического железа можно путем его легирования различными элементами [1, 2].

В настоящей работе исследовали структуру и некоторые характеристики (микротвердость, напряжения, износ) электролитических покрытий Fe-P и Fe-Mo, условия получения которых приведены в таблице. Электроосаждение проводили на пластинчатые катоды площадью 1 дм², толщина слоев составляла ~ 20 мкм.

Таблица

Сплав	Состав электролита, г/л	t, °C	t, А/дм ²	pH
Fe-P	Fe Cl ₂ - 200 Na ₂ HPO ₂ - 0,1-20 AlCl ₃ - 50-70	80	10	0,5-1,5
Fe-Mo	Fe Cl ₂ - 150 (NH ₄) ₂ MoO ₄ - 0,1-25 Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ - 30	60	7	2,0-3,0

Элементный состав осадков определяли на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре [3]. Об изменении содержания того или иного элемента судили по интенсивности его линии рентгеноэлектронного спектра, вычисленной с учетом относительного коэффициента чувствительности. Структурные исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН – 2,0 в $Co_{K\alpha}$ -излучении и электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ. Скорость износа покрытий определяли в условиях сухого трения в контактной паре образец-диск (инструментальная сталь). Измерение напряжений в покрытиях проводили на голографическом интерферометре по методу гибкого катода [4].

В процессе электроосаждения одновременно протекают три реакции: разряд катионов железа, водорода и анионов легирующего элемента (фосфора или молибдена). По данным рентгенографии, в зависимости от концентрации в электролите гипофосфит- или молибдат- анионов на катоде формируются покрытия различного химического состава и в различном структурном состоянии: кристаллическом, аморфно-кристаллическом и аморфном. Исследования показали, что аморфные и аморфно-кристаллические осадки содержат значительное количество кислорода (4-8 %), характеризуются повышенной хрупкостью и низкой износостойкостью и не могут служить упрочняющими и износостойкими покрытиями. Поэтому в дальнейших экспериментах использовались покрытия, осажденные из электролитов, обеспечивающих получение кристаллической структуры.

Кристаллические электролитические осадки Fe-P и Fe-Mo представляют собой твердые растворы замещения (соответственно, фосфора или молибдена) на основе ОЦК-решетки железа. Причем, в случае фосфора образуются пересыщенные растворы, а в случае молибдена – равновесные, присутствующие на диаграмме состояния. Покрытия характеризуются столбчатой структурой, аксиальной текстурой по оси [111] и напряжениями растяжения. Формирование покрытий происходит по механизму слоистого роста путем образования двумерных зародышей. Об этом свидетельствует слоистое (субзеренное) строение отдельных кристаллитов и наличие ступеней роста на поверхности осадков.

Присутствие атомов фосфора или молибдена в решетке железа изменяет ее параметр (рис. 1), увеличивает дисперсность структуры получаемых покрытий, сглаживает их поверхностный рельеф и снижает совершенство текстуры. Обращает внимание, что начиная с содержания 10 % Мо, параметры кристаллической решетки электролитических осадков Fe-Мо меньше, чем в металлургических сплавах аналогичных составов. Это указывает на то, что часть молибдена не входит в решетку железа и включается в покрытие в виде продуктов неполного восстановления молибдат-ионов. По данным рентгеноэлектронной спектроскопии такими частицами являются оксиды молибдена MoO_x .

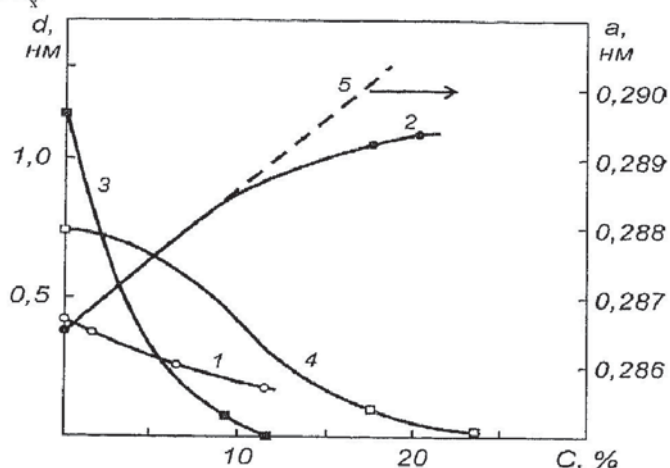


Рис. 1. Зависимость параметра ОЦК-решетки a (1, 2), и среднего размера кристаллитов d (3, 4) от содержания легирующего компонента C (1, 3 – фосфора, 2, 4 – молибдена) в электролитических покрытиях на основе железа 5 - металлургический сплав Fe-Мо

Как видно из рис. 1, фосфор, по сравнению с молибденом, эффективнее измельчает структуру основного металла, очевидно из-за влияния размерного фактора: радиусы атомов фосфора и молибдена имеют соответственно $r_p=0,101$ нм и $r_{Mo}=0,140$ нм. Аналогичное действие фосфора и молибдена авторы наблюдали ранее [2] при электролитическом легировании никеля.

Полученные осадки имеют более высокую микротвердость, чем чистое электролитическое железо (585-610 МПа). При этом твердость покрытий возрастает с увеличением содержания в них легирующего элемента (рис. 2).

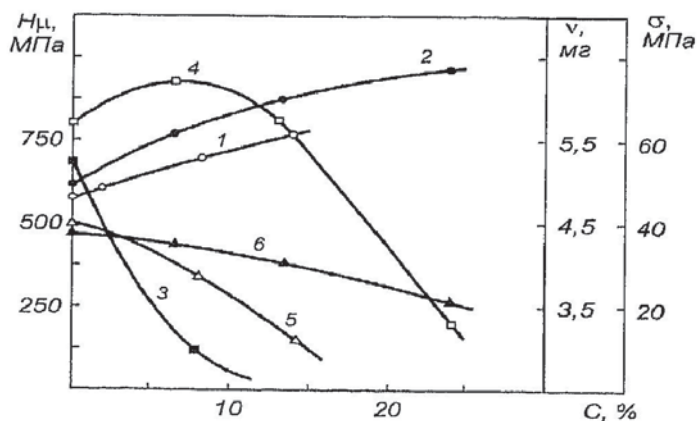


Рис.2 Зависимость микротвердости H_c (1, 2), напряжений σ (3, 4) и износа v (5, 6) от содержания легирующего компонента C (1, 3, 5 – фосфора; 2, 4, 6 – молибдена) в электролитических покрытиях на основе железа

Микротвердость электролитических покрытий тесно связана с другими свойствами, в частности, с технологическими напряжениями и износостойкостью. Обычно покрытия, имеющие наибольший уровень напряжений, характеризуются и максимальной микротвердостью. Однако в исследуемых покрытиях такая корреляция наблюдается не всегда (рис. 2). Так, при легировании железа фосфором напряжения, в отличие от микротвердости, постепенно снижаются и покрытия, содержащие 10-15 % Р осаждаются практически без напряжений. Легирование железа молибденом до 10-12 % приводит к некоторому росту напряжений, вероятно за счет увеличения концентрации вакансий вследствие измельчения структуры покрытий. Однако при дальнейшем увеличении концентрации молибдена вакансионный эффект компенсируется включающимися в решетку основного металла атомами молибдена, и в покрытиях с 28 % Мо напряжения почти отсутствуют [2].

Выводы

Исследования на износостойкость показали, что наименьший износ имеют железо-фосфорные покрытия, хотя они обладают пониженной микротвердостью. Этот факт, очевидно, объясняется значительным содержанием в покрытиях Fe-Мо окисно-гидроокисных соединений молибдена. Согласно полученным ранее данным с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии [5], такие осадки содержат до 8 % кислорода. Кислород, находящийся в структуре в виде оксидов молибдена, обуславливает повышение микротвердости покрытий, однако ухудшает их пластичность и сопротивление износу.

Термообработка полученных покрытий Fe-P в ряде случаев улучшает их механические и эксплуатационные свойства. Так, отжиг при 400 °С в течении 1 часа приводит к повышению микротвердости в 2 – 2,5 раза и износостойкости в 1,5 - 2 раза. Улучшение качества покрытий происходит вследствие распада пересыщенных твердых растворов фосфора в железе и образования в железной матрице дисперсных фосфидов (Fe₃P). Отжиг равновесных по фазовому составу покрытий Fe-Мо к существенному изменению исследуемых характеристик не приводит.

Результаты предыдущих исследований и настоящей работы свидетельствуют о перспективности применения электролитических покрытий Fe-P и Fe-Мо для улучшения характеристик поверхностей деталей машин, работающих в сложных условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванотехника: Справочник/ Под ред. А.М. Гринберга. М.: Металлургия . 1987. - 736 с.
2. Ковенский И.М., Поветкин В.В., , Электролитические сплавы. М. Интермет инжиниринг. 2003. - 288 с.
3. Трапезников В.А., Шабанова Н.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. М.: Наука. 1988. - 200 с.
4. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Методы исследования электролитических покрытий. М.: Наука, 1994. - 234 с.
5. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Венедиктов Н.Л., Терехова Н.С., Соснов В.А., Ницуленко О.В. Электролитическое легирование железа и никеля молибденом // Металлы, 1997. № 4. С.41-43.