

## ОЦІНКА ЗНОСОСТІЙКОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ З НАНОВКЛЮЧЕННЯМИ НІТРИДІВ

*В роботі досліджено трибологічні характеристики композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю з включеннями нітридів в режимі граничного мащення. Досліджено вплив природи нанорозмірних нітридів та термічної обробки покриттів на їх трибологічні властивості.*

*Ключові слова: композиційні електрохімічні покриття, термічна обробка, нанопорошки, нітриди бору, нітриди титану, нітриди силіцію, зносостійкість.*

N.M. YAVORSKA, S.YA. PIDGAYCHUK, O.S. DROBOT  
Khmelnitskyi National University

### THE EVALUATION OF WEARABILITY OF COMPOSITIONAL ELECTROCHEMICAL COATING ON THE BASIS OF NICKEL WITH THE ADDITION NANOPARTICLES OF NITRIDES

*Abstract – This article is devoted to problem of the tribological characteristics of the compositional electrochemical coatings (CEC) with the addition of nanopowders.*

*The object of researches are compositional electrochemical coatings on the basis of nickel with the addition of nanopowder nitrides boron and mixture of the nitrides titanium and silicium. The 20 micrometers of the coatings thickness are chosen. The coatings are got by the diffusive annealing of the preliminary inflicted CEC.*

*The properties of the compositional electrochemical coatings with the addition of nanostructures are studied and their advantages in comparison to the galvanic nickel coatings by frays intensity are shown.*

*Keywords: compositional electrochemical coating, heat treatment, nanopowders, nitrides boron, nitrides titanium, nitrides silicium, wearability.*

#### Вступ

В умовах інтенсифікації виробництва зміцнення поверхні деталей машин є частиною проблеми підвищення надійності та довговічності об'єктів машинобудування. Досить часто деталі працюють в екстремальних умовах: підвищені навантаження та температури, вплив агресивних середовищ, що призводить до їх поверхневого руйнування. Для розв'язання даних проблем потрібні матеріали із підвищеними експлуатаційними властивостями поверхневих шарів.

Ефективним є формування на поверхні виробів зносостійких нашарувань із заданим комплексом властивостей, які можна отримати при поєднанні методу електролітичного осадження композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) з наступним дифузійним відпалом отриманого гальванічного шару. Таке поєднання дозволяє усунути недоліки електролітичного способу (виникнення внутрішніх напружень, наводнювання основи, низька адгезія покриття з основою) та дає змогу передбачити зміни структури, забезпечити надання покриттям певних експлуатаційних властивостей.

Ефективним є застосування гальванічних покриттів на основі нікелю, що зумовлене високою продуктивністю існуючих технологій з нанесення гальванічних покриттів, можливістю співосадження нікелю та інших легуючих добавок. Так формування гальванічних шарів з включеннями дисперсних частинок тугоплавких нітридів, карбідів, оксидів дозволяє підвищити зносостійкість поверхневого шару, внаслідок поєднання пластичної металевої матриці та термостійких хімічних сполук. Особливо це стосується КЕП, добавками в яких є зміцнюючі нанорозмірні порошки.

Проведений аналіз публікацій дозволив отримати перелік низки складів КЕП на основі нікелю, які запропоновані Гуслієнком Ю.О., Лучкою М.В., Кіндрачуком М.В., Корнієнком А.О., Федорчуком С.В. та ін. Для досягнення потрібних властивостей авторами запропоновано використовувати нанодисперсні частинки аморфного бору, наночастинки SiC та гранули евтектичного жаростійкого сплаву твердого мастила MoS<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> (1-10 мкм), різнодисперсні порошки карбідів бору, вольфраму, кремнію, титану, нітридів кремнію, бору, титану та інші матеріали [1, 2].

#### Експериментальна частина

Нами отримані покриття на основі нікелю з включеннями нанодисперсних порошоків нітриду бору (розмір частинок BN досягав 0,01 мкм) і сумісно синтезованої композиції нітриду титану та нітриду кремнію (70% TiN+30% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з розміром частинок 0,01–0,05 мкм). Вміст наночастинок у покритті складав до одного вагового відсотку. КЕП товщиною 20 мкм осаджені на зразки із сталі 08 [3]. Для підвищення механічних, адгезійних і трибологічних властивостей КЕП та утворення перехідної зони з більш рівноважною структурою нами запропоновано проведення термічної обробки (відпалу) дослідних зразків при більш високій температурі у середовищі вакууму.

Одним із показників ефективності запропонованих покриттів є отримання їх високих трибологічних характеристик. Для визначення цих характеристик були проведені дослідження зносостійкості КЕП на основі нікелю з добавкою нанопорошку нітриду бору та суміші нітридів титану і силіцію (до і після термічної обробки), та були отримані порівняльні дані зносостійкості гальванічних нікелевих покриттів.

Дослідження на знос проводились в умовах зворотно – поступального руху за схемою контакту «сфера – площина», на установці ЗНМ – 25 (рис. 1) в режимі граничного мащення (дизельне мастило) [4]. Вибрані умови тертя дозволили інтенсифікувати процес зносу, зробити його більш жорстким, відповідно отримати трибологічні характеристики матеріалу (зносостійкість та інтенсивність зношування) за менш короткий термін випробувань.

Експериментальна установка ЗНМ – 25 відповідає наступним вимогам: вільне від люфтів кріплення зразків; наявність віброковзуючого руху; наявність нормальної сили, яка контролюється для створення контактного тиску; низька деформація пристрою; що дало можливість отримати достовірні результати процесу реверсивного зносу.

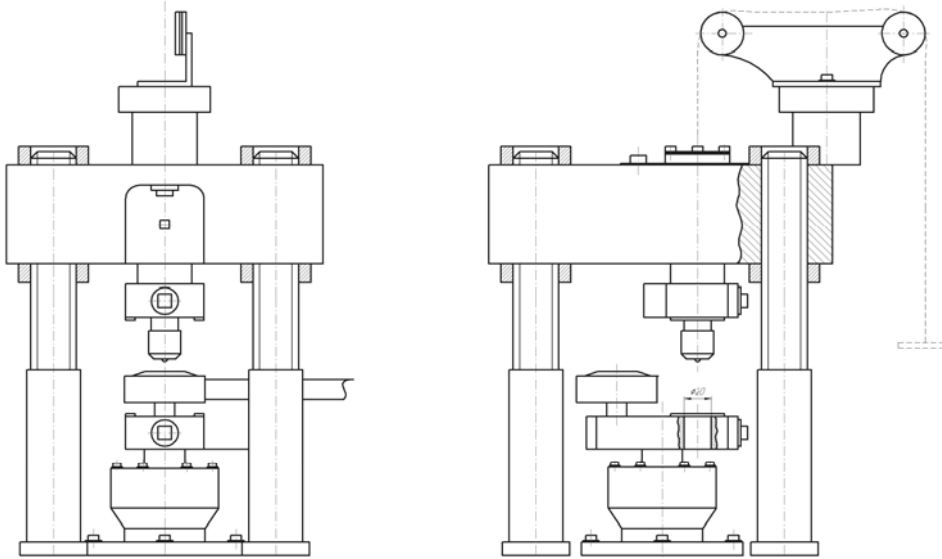


Рис. 1. Експериментальна частина установки ЗНМ – 25

Установка ЗНМ – 25 має наступні технічні характеристики: контроль кількості циклів здійснюється механічним лічильником; швидкість обертання та частота циклів вимірюється тахометром; амплітуда мікропереміщення визначається за допомогою індуктивних датчиків; момент тертя вимірюється за допомогою тензодатчиків;

Дослідження за схемою сфера – площина проводили за наступних умов: контр тіло – кулька із сталі ШХ15 ( $\varnothing = 12,7 \text{ мм}$ , рис. 2); рух ковзання – зворотно-поступальний; амплітуда циклу взаємного ковзання  $v_s = 2 \text{ мм}$ ; нормальне навантаження  $Q_H = 1 \text{ кгс}$ ; частота пульсації 50 Гц; час досліджень 2 години; шлях тертя  $S = 100 \text{ м}$  (25000 циклів); ширину канавки витирання заміряли через кожних 25 м (6250 циклів).

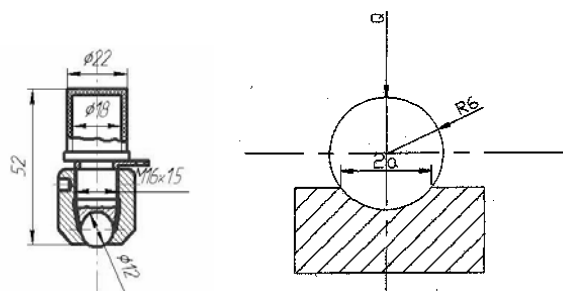


Рис. 2. Контр тіло та схема контакту

Перед проведенням експерименту поверхня зразків знежирювалась бензином та ацетоном і просушувалася фільтрувальним папером. Ширина канавки зносу визначалась за допомогою мікроскопу ПМТ – 3 при збільшенні в 462 рази.

Параметри найпростішої моделі зносу визначались за формулою [5]:

$$\frac{du_w}{ds} = k_w \sigma^m, \tag{1}$$

- де  $u_w$  – знос зразка, м;
- $k_w, m$  – параметри моделі зношування;
- $s$  – шлях тертя, м;
- $a$  – ширина канавки зносу, мкм;

$\sigma$  – тиск при заданій площі контакту, МПа ( $\sigma = \frac{Q}{\pi a^2}$ ).

Для визначення параметрів нелінійних моделей фретинг-процесу, при не зношуваній кульці, використано наступне рівняння [6]:

$$a(s) = \left[ (2m+2) Rk_w v_s \left( \frac{Q}{\pi} \right)^m s \right]^{\frac{1}{2m+2}} \quad (2)$$

або

$$[a(s)]^{2m+2} = (2m+2) Rk_w v_s \left( \frac{Q}{\pi} \right)^m s. \quad (3)$$

Проведено два досліді ( $s^{(1)}$ ,  $a(s^{(1)})$ ) та ( $s^{(2)}$ ,  $a(s^{(2)})$ ), які дозволили записати наступні залежності для ширини канавки в залежності від шляху тертя:

$$\begin{aligned} [a(s^{(1)})]^{2m+2} &= (2m+2) Rk_w v_s \left( \frac{Q}{\pi} \right)^m s^{(1)}; \\ [a(s^{(2)})]^{2m+2} &= (2m+2) Rk_w v_s \left( \frac{Q}{\pi} \right)^m s^{(2)}. \end{aligned} \quad (4)$$

З відношення наведених рівнянь:

$$\left[ \frac{a(s^{(1)})}{a(s^{(2)})} \right]^{2m+2} = \frac{s^{(1)}}{s^{(2)}}. \quad (5)$$

отримали

$$m = \frac{1}{2} \left[ \frac{\ln \frac{s^{(1)}}{s^{(2)}}}{\ln \frac{a(s^{(1)})}{a(s^{(2)})}} - 2 \right]. \quad (6)$$

З першого рівняння системи (4) знайшли другий параметр:

$$k_w = \frac{[a(s^{(1)})]^{2m+2}}{(2m+2) R v_s \left( \frac{Q}{\pi} \right)^m s}. \quad (7)$$

При великих амплітудах  $v_s > 100$  мкм залежністю зношування від амплітуди можна знехтувати.

Отримані параметри дозволили розрахувати зношування за формулою [7]:

$$u_w = \frac{k_w \cdot \sigma^m \cdot s}{m+1}. \quad (8)$$

Інтенсивність зношування знайдено, згідно [5], за формулою:

$$I_w = k_w \sigma^m. \quad (9)$$

Склад покриттів, режими відпалу та дані результатів досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

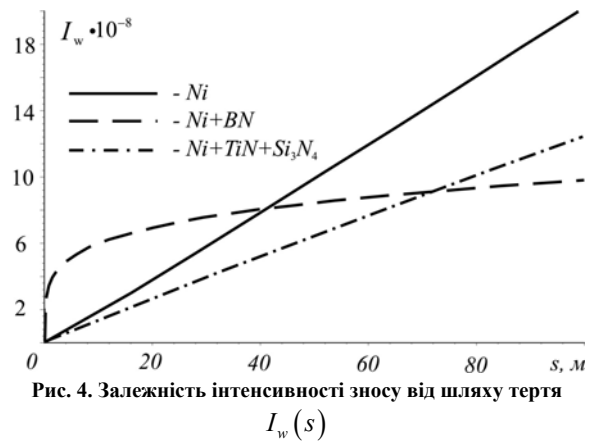
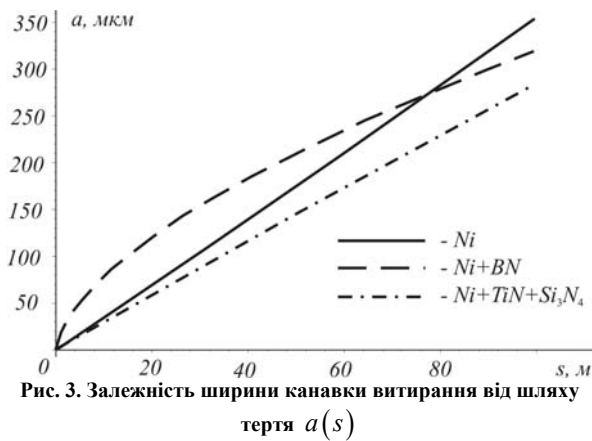
**Результати експериментальних досліджень покриттів на зношування**

Матеріал покриття	Режими відпалу		Ширина канавки після тертя, $2a$ , мкм	Величина зносу, $u_w$ , мкм
	$T, ^\circ C$	$t, год$		
1	2	3	4	5
<i>Ni</i>	Без відпалу		529	22
<i>Ni</i>	760	1	453	17,1
<i>Ni</i>	760	2	430	15,2
<i>Ni</i>	760	3	416	15,4
<i>Ni</i>	860	1	427	15,5
<i>Ni</i>	860	2	388	17
<i>Ni</i>	860	3	368	19,8
<i>Ni + BN</i>	Без відпалу		537	8,4
<i>Ni + BN</i>	760	1	492	4,7

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5
<i>Ni + BN</i>	760	2	446	2,8
<i>Ni + BN</i>	760	3	426	1,8
<i>Ni + BN</i>	860	1	446	3,5
<i>Ni + BN</i>	860	2	374	1,5
<i>Ni + BN</i>	860	3	354	2,4
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	Без відпалу		431	13,8
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	760	1	341	13,7
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	760	2	328	11,7
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	760	3	323	10,1
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	860	1	333	13,1
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	860	2	315	10,1
<i>Ni+(TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i>	860	3	304	8,2

На рисунках 3, 4 наведені графіки залежностей: параметра *a* (половина ширини канавки витирання), інтенсивності зносу – *I<sub>w</sub>* і зносу – *u<sub>w</sub>* від шляху тертя (25м – 6250, 50м – 12500, 75м – 18750, 100м – 25000 циклів відповідно) для гальванічних нікелевих покриттів без добавок та з нанодисперсними включеннями.



Слід відмітити, що із збільшенням шляху тертя (25, 50, 75, 100 м) для всіх досліджуваних покриттів спостерігалось збільшення ширини канавки витирання (параметра *a*, рис. 5). На рисунку 5 представлено фото поверхні зразку гальванічного нікелевого покриття з включеннями нітриду бору після тертя.

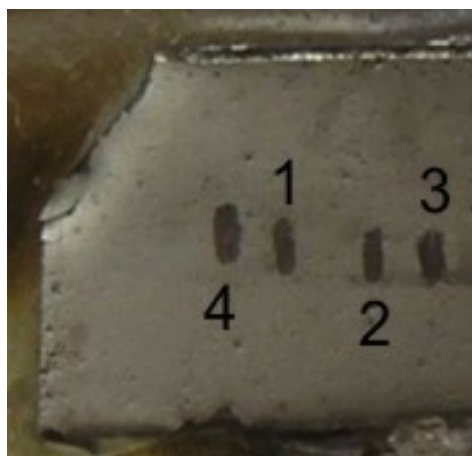


Рис. 5. Поверхня зразка КЕП з включеннями нітриду бору після тертя, ширина сліду тертя: 1 – після 6260 циклів (25 м); 2 – 12500 (50м); 3 – 18750 (75м); 4 – 25000 (100м).

Проведені дослідження покриттів без відпалу (табл. 1, рис. 6) показали, що найменший знос мають зразки матриця-покриття яких містить нановключення нітриду бору – *u<sub>w</sub>* = 8,4 мкм. Очевидним є те, що введення в матрицю покриття нанодисперсних включень підвищило зносостійкість покриттів 1,6 – 2,6 рази.

Якісно відмінним є характер інтенсивності зношування отриманих покриттів. Ділянку припрацювання можна виділити лише для КЕП з включеннями *BN* на перших 25м тертя (6250 циклів). При

збільшені шляху тертя (50, 75, 100 м, що відповідає 12500, 18750, 25000 циклам) інтенсивність зношування для даного покриття не значно збільшується, що пов'язано із самозмашувальними властивостями включень нітриду бору. Для гальванічних нікелевих покриттів та КЕП з добавкою суміші нітридів  $TiN + Si_3N_4$  ділянки припрацювання відсутні, а величина інтенсивності зносу постійно зростає, хоча не так інтенсивно, як для покриття на основі гальванічного нікелю (рис. 6).

На рисунку 7 подано залежності зносу покриттів на основі нікелю з включеннями нітридів від режимів термічного відпалу (температури та часу).

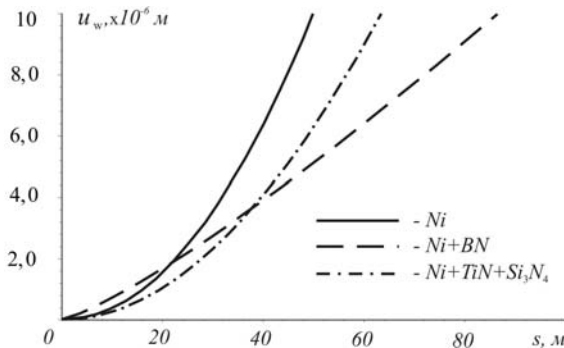


Рис. 6. Залежність зносу від шляху тертя  $u_w$  (с)

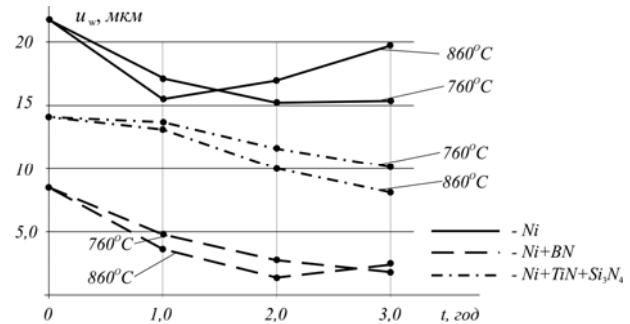


Рис. 7. Залежність зносу  $u_w$  від тривалості та температури відпалу

Для підвищення зносостійких характеристик КЕП на основі нікелю доцільним є співсаджання нікелю разом з нанорозмірними частинками та наступна термічна обробка покриттів з метою отримання дифузійних шарів. Оптимальними режимами відпалу КЕП з введеним нанодисперсним нітридом бору є температура відпалу 860°C, з витримкою 2 год; для КЕП з включеннями суміші  $TiN + Si_3N_4$  оптимальним режимом є  $T = 860^\circ C$ ,  $\tau = 3$  год. Наведені режими відпалу дозволили підвищити зносостійкість покриттів відповідно в 5.5 та 1.7 разів. Гальванічні нікелеві покриття мають меншу зносостійкість, ніж КЕП. Оптимальним режимом термічної обробки нікелевих покриттів є  $T = 760^\circ C$ ,  $\tau = 2$  год.

### Висновки

Оцінка зносостійкості КЕП показала, що введення нанорозмірних нітридів бору, суміші нітридів титану та силіцію є ефективним засобом підвищення зносостійкості електрохімічних нікелевих покриттів. Проведення дифузійного відпалу отриманих покриттів сприяє підвищенню їх трибо логічних характеристик.

### Література

1. Пат. 65018. Україна, МПК С25D 15/00. Склад для одержання зносостійких композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю для роботи при підвищених температурах / Кіндрачук М. В., Корнієнко А. О., Федорчук С. В., Лучка М. В., Перро Д. М., Подлесний В. В.; заявник та патентовласник Національний авіаційний університет – № u 2011 05006; заявл. 20/04/2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. № 22. – 4 с.
2. Пат. 23289. Україна, МПК С23D 3/00. Спосіб одержання композиційних боридних покриттів на сталях і легких сплавах / Похмурський В. І., Мардаревич Р. С., Кирилів В. І.; заявник та патентовласник Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України – № а 2006 11185; заявл. 23/10/2006; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7. – 2 с.
3. Пат. 29705. Україна, МПК С25D 15/00. Склад для отримання КЕП на основі  $Ni$  з добавками нанорозмірних нітридів / Покришко Г. А., Дробот О. С., Підгайчук С. Я., Яворська Н. М.; заявник та патентовласник Хмельницький національний університет – № u 2007 10329; заявл. 17/09/2007; опубл. 25.01.2008, Бюл. № 2. – 2 с.
4. Кузьменко А. Г. Жесткий контакт шара и плоскости с учетом износа: [Ч. 1. Установившийся износ] / Кузьменко А. Г., Сытник С. В., Кузьменко Г. А. // Проблемы трибологии. – 1998. – № 2 (8). – С. 21 – 40.
5. Кузьменко А. Г. Количественная оценка фреттинг-коррозии радиального подшипника при пульсирующей нагрузке: сообщение 2 / А. Г. Кузьменко, Б. С. Волынский, Л. В. Заболотная // Проблемы трибологии. – 1998. – № 3. – С. 44 – 59.
6. Кузьменко А. Г. Количественная оценка фреттинг-коррозии при пульсирующей нагрузке / А. Г. Кузьменко, Б. С. Волынский, Л. В. Заболотная // Проблемы трибологии. – 1998. – № 2. – С. 52–71.
7. Кузьменко А. Г. Методы испытаний на износ / А. Г. Кузьменко, С. В. Сытник // Проблемы трибологии. – 1999. – № 2 (12). – С. 38–109.