

**Стечишин М.С.,
Білик Ю.М.**

Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна

МЕТОДИКА ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ТРИБОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Постановка проблеми

Корозійно-механічне зношування та його різновиди – ерозія, кавітація мають у своїй основі одну і ту ж втомно-електрохімічну природу. При терті, кавітації та ерозії металів в корозійно-активних середовищах-електролітах процеси руйнування їх поверхонь зумовлені адсорбційною і корозійною втомною. Адсорбція поверхнево-активних речовин (ПАР) супроводжується зниженням втомної витривалості поверхневих шарів, яка супроводжується полегшенням виходу дислокацій на поверхню внаслідок пониження ефективності дії бар'єрного ефекту «debris-шару», появою корозійних пошкоджень поверхні (язви, тріщини і т.д.), що також є стоками дислокацій. Циклічна зміна напружень в поверхневих шарах металів визначає втомний характер їх руйнування. Таким чином, КМЗ є складним процесом, в якому електрохімічні процеси відіграють роль каталізатора втомного руйнування. Тертя і кавітація при цьому активізують процеси протікання електрохімічної корозії. Усі ці процеси проходять в поверхневих шарах і їх фізико-хімічні та електрохімічні властивості визначають надійність і довговічність роботи поверхонь деталей і вузлів в цілому. Тому методи поверхневого зміцнення є найбільш перспективним напрямком підвищення надійності і довговічності роботи обладнання і машин.

Серед великої кількості методів і способів поверхневого зміцнення, зокрема [1, 2], дедалі ширше застосовуються і досліджуються методи нанесення композиційних електролітичних покриттів (КЕП). Розробляються все нові технологічні процеси нанесення КЕП та устаткування для їх реалізації [3 - 5]. Разом з тим, аналіз публікацій та власний досвід авторів роботи, свідчить про недостатній рівень розробки технологій нанесення КЕП, відповідного обладнання та устаткування, що не дозволяє, наприклад, отримувати композиційні покриття з наперед заданими фізико-хімічними та електрохімічними характеристиками. Особливо актуальним є розробка технологій нанесення наночастинкових КЕП, які отримують шляхом модифікації гальванічних покриттів наночастинками, у яких розмір частинок, кристалітів або фазових структур не перевищує 100 нм. Очевидно, що для реалізації цього напрямку досліджень необхідно розробляти нові технології, обладнання та устаткування.

Опис модернізованої установки та методики нанесення КЕП

В багатьох роботах [3 - 6] вказується на широкі можливості зміни властивостей КЕП шляхом вибору матеріалу матриці основи, виду і фракційності наповнювача, додаванням наночастинок, формуванням багатшарових покриттів з «прямим» і «оберненим» градієнтами зміни фізико-механічних властивостей тощо [3 - 7].

Аналіз технологій отримання КЕП показав, що для їх реалізації необхідні універсальні установки, які б дозволяли в широких межах змінювати і жорстко контролювати і підтримувати в заданих границях на протязі усього процесу нанесення покриттів багато параметрів : густину струму , стабільність хімічного складу електроліту, рівномірність розподілу в його об'ємі порошоків наповнювача, швидкість осідання та седиментації твердих частинок наповнювача, стабільність його вмісту в електроліті, температуру процесу і т. ін. Виходячи з цього за прототип була вибрана установка, яка розроблена в ІПМ АН України [6, 7].

Розроблена конструкція установки дозволяє проводити осадження твердих частинок наповнювача на горизонтально та вертикально розміщеному катоді (для осідання наночастинок). Установка комплектується рН-метром И-130М для контролю величини рН безпосередньо в процесі електролізу та потенціостатом П5827М для контролю і регулювання напруженості електричного поля на катоді і тим самим досягається можливість контролю і регулювання швидкості осідання частинок. Крім того, відомо [1], що кислотність електроліту є визначальним фактором при формуванні КЕП з матрицею на основі хрому і не є суттєвим фактором при формуванні нікелевої матриці, але саме для розширення можливостей установки вона комплектується рН-метром.

Установка (рис. 1) складається з гальванічної ванни 1, у якій розміщено три відбивні перегородки 2, термодатчика 12, двох змішувальних теплообмінників 4 і 5, пропелера 9, магнітної мішалки 8, з блоком керування 10, лопатевої мішалки 13, зразка 7 (катод) і нікелевої пластини 11 (анод) під'єднаних до випрямляча змінного струму 14 характеристики якого контролюються амперметром 16 і вольтметром 17. Електронагрівач 6 і термодатчик 12 та терморегулятор 15 служать для нагрівання

електролізу до заданої температури та її стабілізації в процесі проведення електролізу. Для вирівнювання температури у всьому об'ємі електроліту служать два змішувачевих теплообмінника: теплообмінник 4 для вирівнювання середньої температури електроліту у ванні і теплообмінник 5, необхідний для стабілізації температури безпосередньо в зоні електролізу (між анодом і катодом). Витки охолоджувальних контурів мають протилежно направлені потоки охолоджувальної рідини, віддалі між витками знаходили експериментально, а витрати охолоджувальної рідини визначали на основі рівнянь теплового балансу.

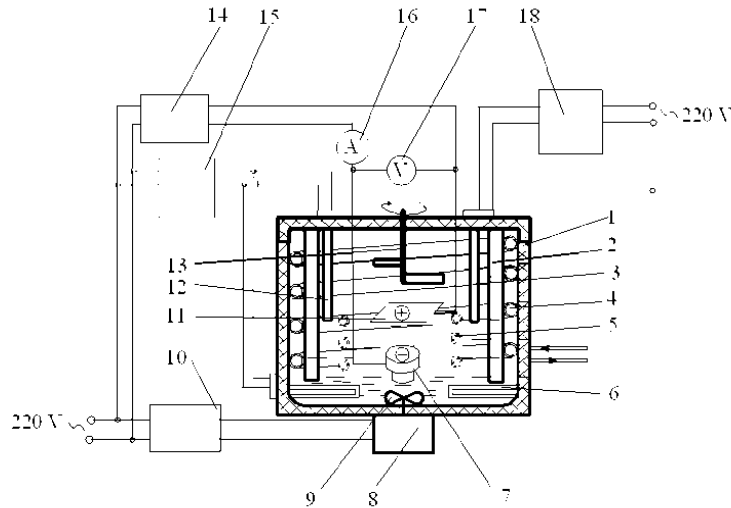


Рис. 1 – Схема установки:

- 1 – гальванічна ванна для електролізу; 2 – радіально розміщені перегородки; 3 – електрод;
 4,5 – спіральний теплообмінник; 6 – нагрівач; 7 – зразок (катод); 8 – магнітна імпульсна мішалка; 9 – пропелер;
 10 – блок керування; 11 – нікелева пластина (анод); 12 – термодатчик; 13 – лопатева мішалка;
 14 – випрямляч змінного струму; 15 – терморегулятор; 16 – амперметр; 17 – вольтметр; 18 – рН-метр

У процесі електролізу відбувається електрохімічне осаджування металу матриці (нікелю) та частинок наповнювача (карбід кремнію та аморфний бор) на катод (зразок) та зарощування частинок наповнювача металом матриці. Для забезпечення рівномірності розподілу частинок наповнювача в об'ємі електроліту установка комплектується лопатевою мішалкою 13, яка встановлена зверху гальванічної ванни. Осесиметричні встановлені вертикальні перегородки 2 додатково турбулізують потік, змінюють структуру полів швидкостей, зменшуючи колову швидкість при збільшенні осьової і радіальної складових швидкостей потоку суспензії. У зонах за перегородками утворюються завихрення, які взаємодіючи з основними радіальними і осьовими потоками додатково їх турбулізують, що підвищує ступінь однорідності розподілу частинок наповнювача в електроліті. Останнє є особливо важливим при застосуванні в якості наповнювача нанорозмірних частинок карбіду кремнію (SiC).

Частоту обертання і потужність необхідну для перемішування знаходили за критеріальним рівнянням перемішування для мішалок при умові забезпечення турбулентного режиму перемішування ($Re_M \geq 500$) [8]:

$$Eu_M = C Re_M^{-x}, \quad (1)$$

де Eu_M – модифікований критерій Ейлера для мішалок;

Re_M – модифікований критерій Рейнольдса для перемішування;

C і x – знаходили експериментально.

Формування металеві матриці та її зарощування електропровідними частинками наповнювача відбувається неперервно в процесі електролізу. Швидкість осідання частинок матриці і наповнювача, а відтак і структура покриття, співвідношення вмісту частинок наповнювача і їх розподіл в об'ємі матриці задається і регулюється електрохімічними параметрами електролізу за допомогою блоку керування 14, а контролюється амперметром 16, вольтметром 17. При застосуванні неелектропровідних частинок наповнювача (SiC) попадання частинок наповнювача на катод проходить шляхом їх седиментації (осідання частинок під дією гравітаційних сил), що вимагає їх перебування в завислому стані в шарах електроліту, який знаходиться над катодом. Очевидно, що процес седиментації неелектропровідних частинок може проходити лише в ламінарному режимі, тобто при не працюючих мішалках 13 (лопатева)

і 8 (імпульсна магнітна). Наявність завислих частинок в електроліті забезпечується імпульсною пропелерною мішалкою.

Швидкість і час осідання частинок наповнювача знаходили за критеріальним рівнянням:

$$Ar = \frac{3}{4} \xi \cdot Re^2, \quad (2)$$

де Ar – критерій Архімеда ;

ξ – коефіцієнт опору середовища ;

Re – критерій Рейнольдса (приймали $Re = 2$ – ламінарний і $Re = 60$ проміжний характер руху електроліту).

Час седиментації та час перемішування уточнювався експериментально залежно від необхідної об'ємної кількості наповнювача в матриці і необхідним ступенем однорідності суспензії. Таким чином, визначали тривалість і число імпульсів роботи магнітної мішалки, яка задавалася блоком керування 14.

Формування КЕП з розмірами частинок наповнювача більше ніж 10 мкм здійснюється на горизонтальному катоді при імпульсному режимі перемішування електроліту магнітною мішалкою. При розмірах частинок менше 10 мкм (50 нм та М5 мкм) формування покриття проводиться на вертикальному катоді з неперервним перемішуванням електроліту магнітною мішалкою.

В якості матриці для КЕП застосовують порошки хрому, нікелю та інших металів [9], але внаслідок спорідненості нікелю до більшості частинок, які використовуються в якості наповнювача КЕП найбільш поширені матриці на основі нікелю [6, 7]. Крім того, КЕП на основі нікелю характеризуються високою корозійною стійкістю, а електроліти нікелювання мають високий катодний вихід по струму і продуктивність процесу осаджування, прості і надійні в роботі [3, 5].

Для отримання нікелевої матриці використовували хлористі електроліти складу: $NiCl \cdot 6H_2O$ – 300 г/л і H_3BO_3 – 40 г/л, які дозволяють проводити електроліз при катодній густині струму 1 ... 3 $кА/м^2$, кислотності РН 3 ... 4 і робочій температурі 60 ... 70 °С [5]. В електроліт додатково вводили лаурилсульфат натрію в кількості 0,01 ... 0,02 г/л, який сприяє включенню частинок наповнювача в матрицю та покращує умови нарощування електролітичного осаду [6].

Густина струму визначає швидкість нарощування гальванічного покриття, але при густині більше 2 $кА/м^2$ поверхня покриття має багато дефектів, неякісно зарощуються частинки карбіду кремнію крупних фракцій. Крім того, можливе виділення іонів водню і покриття тоді є рихлим, губчастим і з дендроподібною структурою. При густині більше 1 $кА/м^2$ поверхня має нерівномірний рельєф і велику шорсткість. Дослідженнями також встановлено, що збільшення густини струму для неелектропровідних частинок бору та карбіду кремнію практично не впливає на об'ємне наповнення нікелевої матриці наповнювачем. Тому електроліз проводили при густині струму в межах 0,4 ... 1 $кА/м^2$.

В якості наповнювача використовували порошки аморфного бору розмірами біля 1 мкм та карбіду кремнію фракцій 50 нм; М5 (5 мкм); 28/20; 50/40; 100/80 мкм. Вибір карбіду кремнію пояснюється аналізом літературних даних [4, 6, 7] та їх фізико-механічними характеристиками. Додавання аморфного бору зумовлено можливістю отримання при наступній термообробці покриття зі структурою твердого розчину, евтектики або дисперсійно-твердого сплаву.

Попередні дослідження показали, що найбільш важливим фактором, який визначає вміст наповнювача в матриці є його кількість в електроліті. Кількість частинок наповнювача в матриці зростає як із збільшенням розміру фракції порошку (рис. 2, а), так і зі збільшенням його концентрації в електроліті (рис. 2, б).

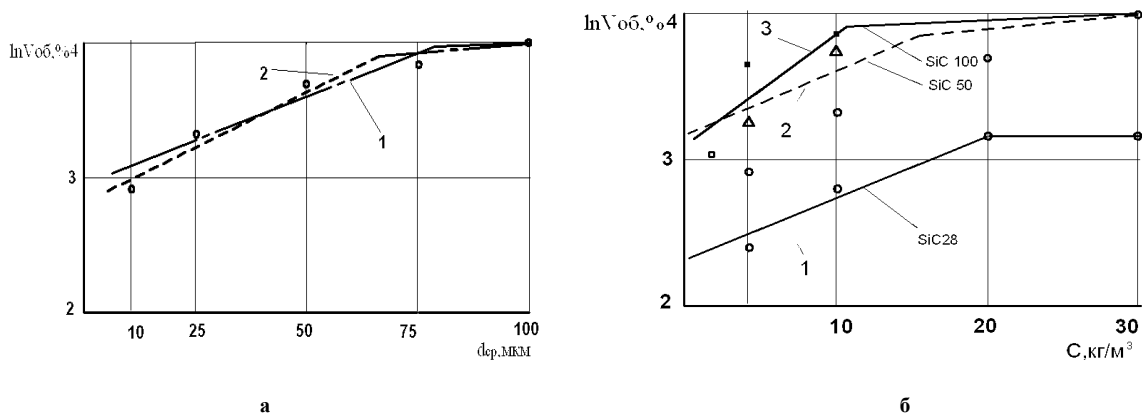


Рис. 2 – Залежність об'ємного вмісту наповнювача V об, % від середнього розміру його частинок d_p : 1 і 2 – апроксимації (а) та від концентрації частинок наповнювача в електроліті C , кг/м³ (б) при їх фракційності, мкм:
 1 – SiC 28 (28/20);
 2 – SiC 50 (50/40);
 3 – SiC 100 (100/80)

Так, максимально можливий об'ємний вміст частинок наповнювача залежно від їх фракційності (d_{cp}) в нікелевій матриці (рис. 2, а; суцільні прямі) в інтервалі розмірів частинок 10 ... 75 мкм задовільно описується залежністю:

$$V_x = e^{3+0,014d_{cp}}, \quad (3)$$

де V_x – об'ємний вміст частинок наповнювача в матриці;

d_{cp} , мкм – середній геометричний розмір частинок.

Для більш точного визначення об'ємного вмісту наповнювача в матриці (рис. 2, а апроксимація штриховими лініями), маємо:

- в інтервалі розмірів частинок 10 ... 65 мкм:

$$V_x = e^{2,6+0,027d_{cp}}, \quad (4)$$

- в інтервалі розмірів частинок 65 ... 100 мкм

$$V_x = e^{3,3+0,008d_{cp}}. \quad (5)$$

Аналіз залежностей $\ln V - C$ (рис. 2, б) вказує на те, що із збільшенням фракційності частинок наповнювача зменшується необхідна концентрація для досягнення його максимально можливого вмісту в матриці (відповідає точкам перелому прямих на рис. 2, б). Таким чином при геометричних розмірах частинок карбіду кремнію 28/20 мкм (SiC 28) його вміст в електроліті становить біля 20 кг/м³, а при розмірах частинок 50/40 мкм (SiC 50) і 100/80 мкм (SiC 100), відповідно, 16 ... 18 і 10 ... 12 кг/м³.

Таким чином, змінюючи фракційність частинок наповнювача, його концентрацію в електроліті та режими процесу електролізу маємо можливість у широких межах змінювати структуру покриття і, відповідно, фізико-механічні властивості композицій. При цьому зміни структури є керованими і контролюються в процесі отримання покриття, що дає можливість задавати і прогнозувати необхідний комплекс їх властивостей.

Експлуатаційні, в тому числі трибологічні і особливо кавітаційно-ерозійні характеристики зносостійкості КЕП залежать від міцності зчеплення (адгезії) покриття з основою. Відомо [9], що покриття з карбіду кремнію мають найвищу, порівняно з іншими наповнювачами TiC; Cr₇C₃; Cr₂O₄; Al₂O₃, адгезію до сталі і вона становить близько 48 Гпа. Сила зчеплення покриття зі сталлю основою у великій мірі залежить від ступеню очистки поверхні від окислів, інших хімічних з'єднань. Тому проводилась попередня обробка поверхонь зразків перед нанесенням покриття, яка полягала в її знежиренні віденським вапном та наступній анодній обробці протягом трьох хвилин у 20 %-му розчині сірчаної кислоти при густині струму 2 кА/м³ (рис. 3).

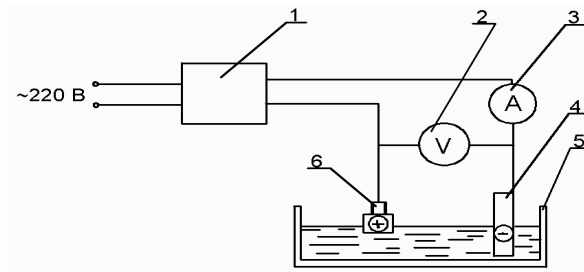
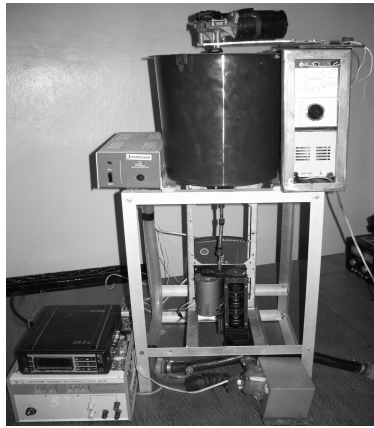


Рис. 3 – Установа для анодної обробки (очистки) сталей поверхонь:

- 1 – випрямляч змінного струму;
- 2 – вольтметр;
- 3 – амперметр;
- 4 – катод;
- 5 – ванна;
- 6 – зразок (анод)

Загальний вигляд установок для нанесення КЕП та очистки поверхонь показано на рис.4.



а



б

Рис. 4 – Загальний вигляд установок:
а – для нанесення КЕП;
б – для анодної обробки поверхонь

Ефективність роботи установок та прийнятої технології отримання КЕП підтверджується проведеними дослідженнями їх електрохімічних властивостей [10, 11] та корозійно-механічної зносостійкості [12].

Висновки

Розроблена установка та технологічний процес нанесення комплексних електролітичних покриттів дозволяють у широких межах і ціленаправлено змінювати структуру отримуваних покриттів шляхом контролю електричних характеристик електролізу, вмісту і розподілу в нікелевій матриці наповнювача карбиду кремнію з частинками різних фракцій. Отримані залежності об'ємного вмісту частинок наповнювача в матриці, їх оптимальної концентрації в електроліті залежно від геометричних розмірів частинок карбиду кремнію служать базою для прогнозування і планування фізико-хімічних характеристик покриттів.

Література

1. Orłowicz W., Mróz M.: Odporność na zużycie ścierne uszlachetnionych powierzchniowo odlewów ze stopu C355. ARCHIWUM ODLEWNICTWA, t. 4, z.12, s. 197-202, 2004.
2. Орлович А. Применение высокоскоростной кристаллизации для повышения износостойкости отливок из сплавов Al-Si / А. Орлович, М. Мруз, А.Трытек // Трение и износ, т. 27, №1, 2006.– с. 95-97.
3. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техніка, 1986. – 200 с.
4. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990.-240 с.
5. Яворський В.Т., Кунтій О.І., Хома М.С. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів – Львів: «Львівська політехніка», 2000. - 216 с.
6. Корнієнко А.О. Формування триботехнічних властивостей композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю створенням градієнтних структур. Автореф. дис. канд. техн. наук. –К., 2007.- 21 с.
7. Лучка М.В., Киндрачук М.В., Мельник П.И. Износостойкие диффузионно–легированные композиционные покрытия. – К.: Техніка, 1993. – 143 с.
8. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. –Л.: Химия; 1984. – 336 с.
9. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и металлы. - М.: Химия, 1977.-272 с.
10. Стечишин М.С., Білик Ю.М., Електрохімічні методи дослідження композиційних електролітичних покриттів // Проблеми тертя та зношування .-К.: НАУ, 2008 -Вип.49. – Т.2. - С.123 - 130.
11. Стечишин М.С., Білик Ю.М., Парайко Ю.І., Стебелецька Н.М. Кінетика зміни потенціалу композиційних електролітичних покриттів триботехнічного призначення // Проблеми тертя та зношування .-К.: НАУ, 2009 -Вип.51. - С.62-70.

12. Стечишин М.С., Білик Ю.М., Стечишин Н.М., Зносостійкість композиційних електролітичних покриттів в корозійно-активних середовищах. Праці МСУІМ – 9 у Львові. –Львів: Кінпатрі ЛТД. – 2009.- С.244-246.

Надійшла 29.10.2009