

¹М. С. Стечишин, д-р техн. наук, проф.,

¹Ю. М. Білик, асп.,

²Ю. І. Парайко, канд. техн. наук, доц.,

³Н. М. Стебелецька, асист.

КІНЕТИКА ЗМІНИ ПОТЕНЦІАЛУ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

¹Хмельницький національний університет

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

³ВСП НАУ «Бережанський аграрнотехнічний інститут»

У праці досліджена кінетика зміни потенціалу в статичній композиційній електролітичній плівці (КЕП) на основі нікелевої матриці з наповнювачем із карбиду кремнію різної фракції. Випробування вели в кислому та лужному середовищах, а також проведено порівняння з результатами, отриманими раніше в нейтральних середовищах.

Постановка проблеми. Аналіз та узагальнення процесів і характеру руйнування поверхонь тертя на базі сучасних теоретичних та експериментальних досліджень дає змогу розглядати корозійно-механічне зношування (КМЗ) металів як процес, в основі якого лежить втомно-електрохімічна природа [1; 2; 3]. При терті та кавітації металів у корозійно-активних середовищах електролітів процеси руйнування їх поверхонь визначаються адсорбційною і корозійною втомленістю [1; 3]. Зміна втомної витривалості, що зумовлена адсорбцією поверхнею поверхнево-активних речовин (ПАР), є наслідком прояву ефекту Ребіндера [4], а протікання процесів адсорбції значною мірою контролюється величиною і характером зміни електродних потенціалів.

Таким чином, поверхнева міцність металу залежить не лише від його фізико-механічних характеристик, а й від електрохімічних параметрів, які визначають термодинамічний стан системи поверхня–середовище [5]. Оскільки електродний потенціал у значній мірі характеризує термодинамічний стан поверхні в досліджуваному середовищі, а отже, і її поверхневу міцність та опір руйнуванню при дії зовнішнього навантаження, то кінетика зміни потенціалу в середовищі

визначає опір дії середовищу і зовнішнім навантаженням.

Унаслідок дискретності контакту твердих тіл процес тертя має імпульсний характер, який зумовлює циклічну зміну напружень в поверхневих шарах металів, що неодноразово підтверджено експериментально і не лише при терті, а й при кавітації. При цьому цикли максимуму викидів інтенсивності руйнування відповідають мінімуму циклів густини дислокацій у поверхневих шарах [3]. Зі збільшенням корозійної активності розчину густина дислокацій зменшується і зменшуються граничні напруження руйнування. Зменшується також і період тривалості циклу напружень. Останнє пояснюється пониженням поверхневого бар'єра при адсорбції на поверхні іонів хлору, радикалів кислот тощо і, як наслідок, полегшення виходу дислокацій на поверхню. Отже, зменшення граничних напружень руйнування і тривалості циклів зміцнення–розміцнення, викликане корозійними пошкодженнями поверхні, які, являючи собою стоки дислокацій, полегшують їх вихід на поверхню. Циклічність навантаження при терті та мікроударне циклічне навантаження мікрооб'ємів металу при кавітації в корозійних середовищах за одночасної інтенсифікації корозійних процесів під напруженням викликає зародження і розвиток мікротріщин, що є ознакою втомного руйнування [4]. Усі ці процеси проходять у поверхневих шарах і їх фізико-механічні та електрохімічні властивості визначають зносостійкість поверхонь деталей машин. Тому методи поверхневого зміцнення – найбільш дієвий і перспективний напрям підвищення корозійно-механічної зносостійкості металів.

Методика проведення експериментальних досліджень. У багатьох працях вказується на ефективність застосування композиційних електролітичних покриттів (КЕП) для підвищення трибологічних, фізико-механічних і втомних характеристик металів [6; 7]. У цих працях і в багатьох інших показано широкі можливості регулювання властивостей КЕП через вибір матеріалу матриці основи, виду і фракційності частинок наповнювача, додавання наночастинок наповнювача, формування багат шарових покриттів з «прямим» та «оберненим» градієнтами змін фізико-механічних властивостей покриття.

Величезна кількість матеріалів матриці та наповнювача вимагає реалізації широкого діапазону технологічних параметрів еле-

ктролізу (густини струму, напруги електричного поля), контролю складу електроліту, вмісту наповнювача, можливості його дозування, контролю кількості та рівномірності розподілу частинок в об'ємі електроліту. Крім того, установка має надавати змогу отримувати КЕПи, як при горизонтальному, так і при вертикальному розміщенні катода (для отримання покриттів, що містять дрібнозернисті включення розміром до 10 мкм).

З огляду на вищезазначені міркування, як прототип при розробці конструктивної схеми, електричної схеми живлення, блоку керування процесами була взята установка, розроблена в ІІМ АН України й описана у працях [4; 5].

Конструкція установки дає змогу проводити електролітичний процес на горизонтальному і вертикальному катоді. Вона укомплектована, на відміну від прототипу, рН-метром універсальним марки И-130М для контролю величини рН безпосередньо в процесі проведення електролізу та потенціостатом П-5827М для контролю напруги електричного поля в електроліті, а також системою підтримки в заданих межах температурного режиму електроліту за допомогою терморегулятора. Для розширення меж температурного режиму проведення електролізу, точності і стабілізації температури електроліту та рівномірності розподілу температури в об'ємі електроліту в гальванічній ванні розміщено мідний змійовиковий теплообмінник, який може працювати в режимах нагрівання й охолодження електроліту. Схема установки подана на рис. 1.

Відомо [6], що кислотність електроліту є визначальним фактором при формуванні КЕП з матрицею на основі хрому і не являє собою визначальний фактор при формуванні матриці на основі нікелю. Для ширшої універсалізації установки вона додатково комплектується стандартним рН-метром.

Для контролю напруги приелектродного шару катода (знімали залежність потенціал – час електролізу) використовували стандартну триелектродну схему потенціостатичних випробувань, де робочим електродом слугував зразок (катод). У подальшому планується дослідити вплив напруги приелектродного шару катода на параметри проведення електролізу, якість отриманих покриттів і швидкість їх формування.

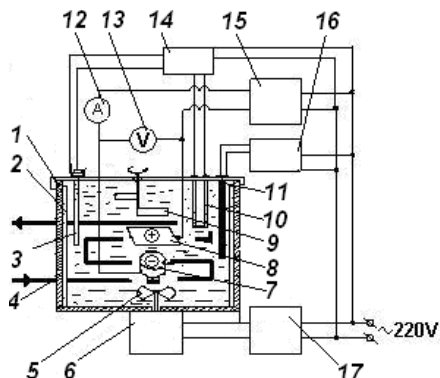


Рис. 1. Схема установки для нанесения КЕП: 1 – гальванічна ванна для електроліту; 2 – радіально розміщені перегородки; 3 – нагрівач; 4 – зміювковий теплообмінник; 5 – пропелер; 6 – магнітна імпульсна мішалка; 7 – зразок (катод); 8 – анод; 9 – лопатева мішалка; 10 – лопатева мішалка; 11 – вольтметр; 12 – амперметр; 13 – випрямляч змінного струму; 14 – терморегулятор; 15 – блок керування; 16 – електрод; 17 – вимірювальний пристрій

Особливо важливий вплив на формування КЕП (рівномірність розподілу частинок наповнювача в матриці, об'ємний вміст частинок у матриці, міцність кріплення (якість зарощування) частинок в матеріалі основи) має рівномірність розподілу частинок наповнювача в об'ємі електроліту, яке досягається встановленням різного типу мішалок. У даній установці встановлено дві мішалки: знизу імпульсна пропелерна мішалка, а зверху – лопатева з двома різнорозмірними за довжиною лопатями, виготовленими у вигляді прямокутників. Лопатева мішалка забезпечує перемішування електроліту і частинок наповнювача на макрорівні. Осесиметрично встановлені вертикальні перегородки додатково турбулізують потік і радикально змінюють структуру полів швидкостей, зменшуючи колову швидкість при відповідному збільшенні осьової і радіальної складової швидкостей потоку суспензії. Наявність відбивних перегородок веде до утворення завихрень в зонах за перегородками, які, взаємодіючи з основними макропотоками, сприяють інтенсифікації процесу перемішування внаслідок збільшення частини енергії, направленої власне на перемішування. Пропелерна мішалка забезпечує високі значення аксіальних і радіальних складових швидкостей

потоків і забезпечує мікрорівень перемішування, тобто на рівні розмірів частинок наповнювача (до 0,15 мм). Взаємодія макрорівня від лопатевої і мікрорівня перемішування від пропелерної мішалок гарантує рівномірність розподілу навіть наночастинок в об'ємі електроліту протягом усього часу електролізу. Необхідну частоту обертання мішалок знаходили відповідно до густини і динамічної в'язкості розчину, що залежить від об'ємного вмісту частинок та їх фракційності за умови забезпечення турбулентного режиму перемішування.

Пропелерна магнітна мішалка *б* керується програмним реле часу, що входить до блоку керування *15*. У разі використання як наповнювача неелектропровідних частинок SiC їх осідання на катод проходить через седиментацію під дією гравітаційних сил, і наступне зарощування частинок осадам матеріалу матриці (Ni) можливе лише за відсутності перемішування електроліту. З другого боку, для забезпечення безперервного постачання частинок вони мають бути у завислому стані в електроліті і його потрібно періодично перемішувати. Кількість і тривалість імпульсів перемішування електроліту і седиментації задається установкою часу і частоти вмикання контактів основного програмного реле приводу електродвигуна. Таким чином, змінюючи тривалість імпульсів перемішування і частоту їх увімкнення, регулюють кількість включень в осаді. Лопатева мішалка під час проходження процесу електролізу не працює і застосовується лише для вирівнювання концентрації частинок і температури електроліту в об'ємі гальванічної ванни, переважно перед початком електролізу.

Змійовиковий теплообмінник використовується здебільшого під час проведення дослідів для визначення впливу температури електроліту на швидкість осаджування електропровідних та швидкість седиментації неелектропровідних частинок наповнювача матриці.

На даній лабораторній установці формували КЕП на нікелевій основі з наповнювачем із частинок карбиду кремнію SiC різних фракцій: від наночастинок (менше 50 нм) до частинок із розмірами фракцій 100/80 мкм.

Електроліз проводили на базі хлористих електролітів нікелювання складу, що дає змогу проводити процес електролізу за густини струму в межах $1...3 \text{ кА/м}^2$ і при робочій температурі $60...70^\circ\text{C}$ та забезпечує швидкість осаджування нікелю до $90...100 \text{ мкм/год}$. [10].

Осадження КЕП проводили за густини струму в межах

0,4...0,8кА/м². Температура електроліту задавалася в межах 65±2 °С. У результаті були сформовані покриття, що склалися лише з нікелевої матриці Ni (необхідні для проведення порівнювальних дослідів); Ni+SiC_{нано}; Ni+SiC₅; Ni+SiC₂₈; Ni+SiC₅₀; Ni+SiC₂₈+SiC₅₀; Ni+SiC₁₀₀.

Найбільш сприятливі умови для отримання КЕП заданого складу реалізуються при горизонтальному розміщенні катода [8]. Тому досліджені в роботі покриття наносилися на горизонтально розміщену поверхню зразка (катод).

Електрохімічні вимірювання проводили на базі потенціостату П-5827М-14 за методикою, описаною у працях [1; 3].

Кінетика зміни потенціалу покриттів проводилась в лужному (СаО–125 г/л + 15 % сахарози) і кислому (С₈Н₈О₇–5 г/л + Na₂НРО₄–10 г/л) середовищах. Кінетика зміни потенціалу досліджених покриттів в нейтральних середовищах (жорстка вода і 3 %-й розчин хлориду натрію) та результати і висновки отримані при цьому, описані у праці [9].

Результати досліджень та їх обґрунтування. З аналізу кінетики зміни потенціалу в лужному середовищі (рис. 2) випливає, що вже через 5 хв. після початку випробувань значення потенціалу стабілізується і протягом 40 хв. досліджень практично не змінюється. Останнє свідчить про рівновагу в системі поверхня–лужне середовище. При цьому для усіх досліджених покриттів початковий потенціал значно «благородніший», тобто ближчий до нульового значення (потенціалу благородних металів – золото, срібло, платина), аніж для зразка без покриття (крива 1 на рис. 2). Найбільш прийнятним, з точки зору корозійної стійкості в лужному середовищі, є покриття на основі нікелю (крива 8 на рис. 2). Покриття з наповнювачем карбиду кремнію різної фракції практично мають однакові показники встановленого потенціалу $\varphi_{вст}$, що відрізняються між собою на $\Delta\varphi_{max} = -65$ мВ, а середнє значення відхилення потенціалу $\Delta\varphi_{cp} = -35$ мВ. При цьому майже однакові значення потенціалів показали композиції 4 і 7 (Ni+ SiC₅₀ і Ni+SiC_{нано}), а також дещо гірші показники за потенціалом показали композиції 5, 6, 2 і 3 (відповідно Ni+ SiC₂₈; Ni+ SiC₅; Ni+ SiC₁₀₀; Ni+ SiC₂₈+ SiC₅₀). Однак слід зауважити, що різниця у величині потенціалів дуже незначна і враховуючи високу точність електрохімічних ви-

мірювань, яка реагує навіть на зміну атмосферного тиску, вологість, температуру навколишнього середовища тощо, отримані покриття можна розділити на дві групи: I – 8, 4 і 7 (Ni; Ni + SiC₅₀; Ni + SiC_{нано}) і II – 6, 5, 2, 3 (Ni + SiC₅; Ni + SiC₂₈; Ni + SiC₁₀₀; Ni + SiC₂₈+ SiC₅₀). Між композиціями в середині цих груп розбіжності в значеннях потенціалу незначні. Порівняно гірші показники композиції 3 (Ni + SiC₂₈ + SiC₅₀) можна пояснити, очевидно, тим, що різні за фракцією частинки карбіду кремнію створюють навколо себе різні поля напруг. Останнє сприяє збільшенню числа мікрогальванопар, і, як наслідок, отримуємо найбільший від’ємний потенціал напруг.

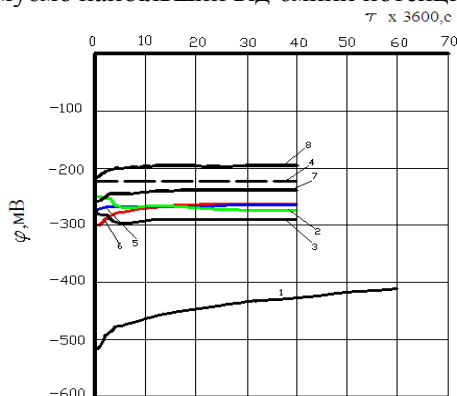


Рис. 2. Кінетика зміни потенціалу КЕП в лужному середовищі: 1 – без покриття; 2 – Ni + SiC₁₀₀; 3 – Ni + SiC₂₈ + SiC₅₀; 4 – Ni + SiC₅₀; 5 – Ni + SiC₂₈; 6 – Ni + SiC₅; 7 – Ni + SiC_{нано}; 8 – Ni

У кислому середовищі (рис. 3) композиція 7 (Ni + SiC_{нано}) має найменше значення від’ємного потенціалу $\varphi = -39$ мВ, але встановлений потенціал різко знижується і досягає рівня $\varphi_{\text{вст}} = -320$ мВ. На відміну від поведінки в лужному розчині, в кислому середовищі розглянуті композиції мають більш від’ємний потенціал і їх стабілізація в часі має, на відміну від лужного середовища, тенденцію до постійного підвищення від’ємних значень потенціалу. Це є свідченням недостатньої корозійної стійкості даних покриттів у кислому середовищі.

За корозійною стійкістю у кислому середовищі (за величиною і характером зміни потенціалу покриття) також можна поділити на дві групи I – 8, 7, 6, 5, 4 (Ni; Ni + SiC_{нано}; Ni + SiC₅; Ni + SiC₂₈; Ni + SiC₅₀) і II – 3, 2 (Ni + SiC₂₈ + SiC₅₀; Ni + SiC₁₀₀).

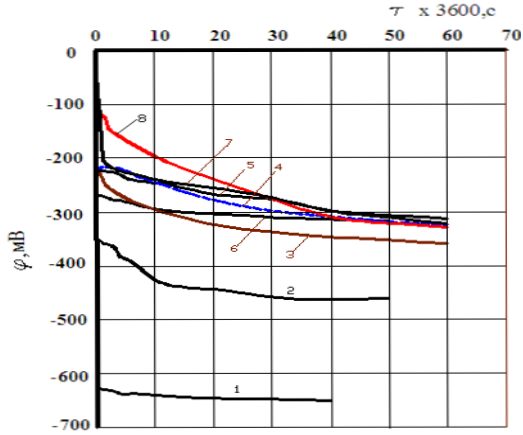


Рис. 3. Кінетика зміни потенціалу КЕП в кислому середовищі: 1 – без покриття; 2 – Ni + SiC₁₀₀; 3 – Ni + SiC₂₈ + SiC₅₀; 4 – Ni + SiC₅₀; 5 – Ni + SiC₂₈; 6 – Ni + SiC₅; 7 – Ni + SiC_{нано}; 8 – Ni

У кислому середовищі розглянуті КЕПи розташовані за корозійною стійкістю у порядку зменшення фракційності частинок карбиду кремнію, тобто чим менший розмір частинок наповнювача, тим вища корозійна стійкість композиції (за значенням потенціалу).

Крім того, у кислому середовищі, на відміну від лужного та нейтральних середовищ [9], стабілізація потенціалу впродовж часу проведення випробувань не відбувається, що свідчить про розвиток корозійних процесів у часі.

Дослідження кінетики зміни потенціалу вказаних покриттів у нейтральних [9], лужних і кислих середовищах показує, що зі збільшенням корозійної активності середовища встановлений потенціал набуває більш від'ємного значення. Останнє характерно для усіх покриттів. Так, для композиції Ni+ SiC_{нано}, встановлений потенціал $\phi_{вст} = -76; -117; -240 \text{ і } -300 \text{ мВ}$, у жорсткій воді, 3 %-му розчині хлориду натрію, лужному і кислому середовищах, відповідно.

Разом з тим, у нейтральних середовищах (жорстка вода, 3 %-му розчині хлориду натрію досліджувані КЕПи, особливо композиція Ni+ SiC_{нано}, поряд із найменшою величиною від'ємного потенціалу дуже швидко досягається його встановлення, тобто $\phi = \phi_{вст}$. У лужних середовищах процес стабілізації потенціалу для усіх, без винятку композицій, проходить ще швидше. Останнє свідчить про стабілізацію корозійних процесів у цих середовищах, а також про

більш рівномірний розподіл термодинамічного потенціалу поверхні у цих середовищах.

Висновки:

1. Композиційні електролітичні покриття на основі матриці з нікелю та з наповнювачем із частинок карбїду кремнію різної фракції поліпшують корозійну стійкість металу основи (сталь 45 нормалізована) тим більше, чим більша корозійна активність середовища.

2. Електрохімічні дослідження вказують на перспективність застосування для підвищення корозійної стійкості конструкційних вуглецевих сталей розглянутих КЕП у всіх, а особливо в лужних середовищах.

3. КЕП складу $Ni + SiC_{\text{нано}}$ показали найкращі корозійні властивості у нейтральних, а також у кислих і лужних середовищах.

Список літератури

1. *Прейс Г.А., Сологуб Н.А., Некоз А.И.* Повышение износостойкости оборудования пищевой промышленности. – М.:Машиностроение, 1979. – 208 с.

2. *Погодаев Л. И., Шевченко П. А.* Гидроабразивный и кавитационный износ судового оборудования. – Л.: Судостроение, 1984. – 264 с.

3. *Стечишин М.С.* К механизму коррозионно-механического изнашивания металлов в средах-электролитах//Проблемы трибологии.–1997.–№4.–С.23–28.

4. *Карпенко Г.В.* Влияние среды на прочность и долговечность материалов. –К.: Наук. думка, 1976. – 125 с.

5. *Гутман Э.М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.:Металлургия, 1981. – 270 с.

6. *Киндрачук М.В., Лучка М.В.* Износостойкость композиционных электролитических покрытий на основе диборида титана в зависимости от температуры // Исследования в области новых материалов. –К.: ОНТИ ИПМ АН УССР.–1977.–С. 98–102.

7. *Лучка М.В., Киндрачук М.В., Корнієнко А.О.* Формування композиційних електролітичних покриттів, зміцнених наночастинками SiC // Проблеми тертя та зношування. – К.: НАУ, 2006. – Вип. 46. – С. 68–74.

8. *Корнієнко А.О.* Формування триботехнічних властивостей композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю створенням градієнтних структур: Автореф.... дис. канд. техн. наук. –К., 2007. – 21 с.

9. *Лучка М.В., Киндрачук М.В., Мельник П.И.* Износостойкие диффузионно-легированные композиционные покрытия. – К.: Техніка, 1993. – 143 с.

10. *Стечишин М.С., Білик Ю.М.* Електрохімічні дослідження композиційних електролітичних покриттів триботехнічного призначення // Проблеми тертя та зношування. –К.: НАУ.– Вип. 49. – Т. 2. – С. 123–130.

Стаття надійшла до редакції 20.03.09.