

УДК 621.35

Сахненко М.Д., Вєдь М.В., Каракуркчі Г.В., Єрмоленко І.Ю., Зюбанова С.І.

РЕСУРСОЗАОЩАДЖУВАЛЬНА ТЕХНОЛОГІЯ ВІДНОВЛЕННЯ ЗНОШЕНИХ ДЕТАЛЕЙ**Постановка проблеми.**

Ефективне функціонування багатьох галузей народного господарства України не можливе без існування сучасної ремонтної бази, яка повинна забезпечувати високу надійність обладнання, мінімальний термін технічного обслуговування при високій якості виконаних робіт і т.і., що передбачає удосконалення існуючих та розвиток новітніх засобів відновлення та поверхневого зміцнення деталей машин і механізмів. В поточний час широке застосування набули технології ремонту шляхом гальванохімічного відновлення зношених поверхонь за рахунок нанесення покриттів твердим хромом, залізом, нікелем, міддю, цинком та ін., при цьому найбільш перспективним методом відновлення вважається електролітичне нанесення покриттів залізом [1]. До безсумнівних переваг таких покриттів можна віднести їх відносно низьку собівартість, високу продуктивність та значну товщину осадів, широкий діапазон мікротвердості тощо, але в той же час їм притаманні і такі негативні риси, як значний вміст абсорбованого водню, що може зумовлювати водневу крихкість, втрату пластичності та інші небезпечні аспекти наводнювання, залишкові розтягувальні напруження та тріщинуватість осадів, особливо при їх високій твердості, внаслідок чого втомна міцність деталей після нанесення електролітичних сплавів заліза знижується на 20...40 % [2]. Незважаючи на такий перебіг подій до числа найефективніших технологічних засобів відновлення поверхні деталей та підвищення зносостійкості поверхонь тертя відносять їх гальванохімічну та хіміко-термічну обробку, за допомогою яких суттєво підвищують такі важливі споживчі властивості виробів, як механічний і хімічний опір, твердість та зносостійкість, що здатні протидіяти впливу негативних чинників зовнішнього середовища. Саме цьому застосування таких технологічних засад в багатьох випадках залишається не тільки ефективним, а іноді навіть єдиним засобом вирішення проблем, що виникають на стадії технічного обслуговування широкого спектру машин і механізмів в різних галузях промислового комплексу [3]. В той же час слід звернути увагу на можливість суттєвого поліпшення фізико-хімічних і фізико-механічних характеристик осаджуваних металевих покриттів за рахунок їх легування сплавотвірними компонентами, головним чином – співосаджуваними металами, з метою формування гомогенних сплавів або композитів з металевою матрицею. Саме такий методологічний аспект прикладного матеріалознавства вбачається нам найбільш актуальнішим для вирішення нагальних проблем сьогодення. Стосовно покриттів на основі заліза, то, враховуючи їх функціональне призначення, суттєвий інтерес становить підвищення їх корозійної стійкості та мікротвердості – як головних технічних параметрів, що забезпечують підвищення ресурсу зношуваних поверхонь, а відтак і надійність виробів в цілому. Крім того, існує і суто технологічна проблема практичного застосування електролітів залізнення, пов'язана з їхньою нестабільністю, розв'язання якої також може бути суттєвим внеском в ресурсо- та енергозаощадження гальванохімічних технологій.

З огляду на вищенаведене нам вбачається доцільним та вельми перспективним створення сплавів залізо-молібден за декількох обставин, зокрема, по-перше, такі сплави матимуть значно вищий хімічний опір до дії агресивних компонентів технологічних середовищ та доквілля, оскільки саме введення молібдену до складу легуваних сталей значно підвищує їх корозійну стійкість та, що найбільш суттєво, опір до найбільш небезпечних локальних видів корозії (пітингової, щілинної, біметалевої та ін.) [4], та, по-друге, за рахунок варіювання співвідношення сплавотвірних компонентів у складі сплаву можна керувати іншими його фізико-механічними властивостями (мікротвердістю, рівнем внутрішніх напружень, опором до водневої крихкості тощо). Необхідність вирішення такого завдання, не зважаючи на наявність деяких розв'язків [5], і зумовила дану роботу.

Матеріали та методи досліджень.

Осадження покриттів сплавом залізо-молібден з різним вмістом сплавотвірних компонентів проводили з комплексного електроліту, рН розчину регулювали введенням натрію гідроксиду або сульфатної кислоти. Покриття з різним вмістом сплавотвірних компонентів формували в двох режимах: гальваностатичному при варіюванні густини струму в межах 0,5...5 А/дм²; та в режимі імпульсного електролізу при варіюванні частоти $f = 19...250$ Гц, шпаруватості і амплітуди уніполярного імпульсного струму $j = 0,5...10$ А/дм². Режими електроосадження (тривалість імпульсу/паузи, густину струму) задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 та програматора ПР-8. Сплав товщиною 1...20 мкм осаджували на підкладку зі сталі Ст.20, попередня обробка якої включала стандартну процедуру шліфування, знежирення, промивок і травлення. Теоретичний приріст маси в результаті електролізу розраховували за зако-

ном Фарадея, електрохімічний еквівалент сплаву k_{cn} визначали за формулою:

$$\frac{1}{k_{cn}} = \sum \frac{\omega_i}{k_i},$$

де ω_i – вміст i -го компонента сплаву, % мас.; k_i – електрохімічний еквівалент i -го компонента в сплаві, г/А·год.

Виходячи з практичного приросту маси розраховували товщину отриманого покриття сплавом, для чого визначали густину сплаву ρ_{cn} :

$$\frac{1}{\rho_{cn}} = \sum \frac{\omega_i}{\rho_i},$$

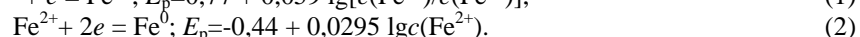
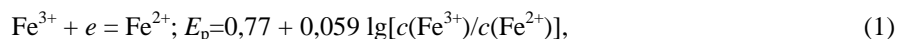
де ρ_i – густина i -го компонента сплаву, г/дм³.

Корозійні випробування покриттів сплавом Fe-Mo проводили в стандартних розчинах хлориду натрію. Перед вимірюваннями комірку попередньо деаерували протягом 15 хв. аргонем високої чистоти. Швидкість корозії визначали методом поляризаційного опору за результатами аналізу поляризаційних залежностей.

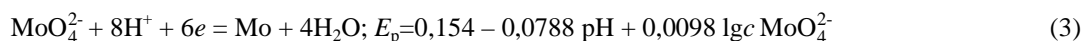
Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ», а також аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували енергодисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Елементний склад та морфологію поверхні покриттів досліджували електронним мікроскопом (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP [6]. Мікротвердість покриттів визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з навантаженням 20 г.

Результати та їх обговорення.

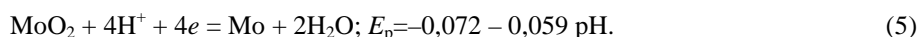
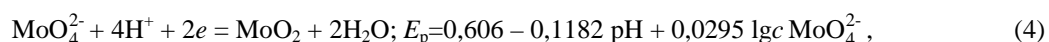
Вихідна гіпотеза створення продуктивного і стабільного електроліту для нанесення будь-якого сплаву базується на урахуванні іонних рівноваг в розчині, співставлення стандартних потенціалів можливих електродних реакцій для сплавотвірних елементів, вибору, за необхідності, термодинамічно сумісних лігандів з наступною дискримінацією альтернативних варіантів і опрацюванням параметрів і режимів електролізу. Стосовно передумов електрохімічного створення сплаву залізо-молібден, то з аналізу витікає, що в нейтральних водних середовищах молібденвмісні частинки присутні у формі моно- MoO_4^{2-} і гептамолібдатів; зокрема, при концентраціях молібдатів вище за 10^{-3} моль/л і при рН 3,0–5,5 в розчині домінує гептамолібдат (парамолібдат) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ або його протоновані форми, а при рН 2–3 з'являються октамолібдати $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Цілком імовірно, що саме означені форми оксометалатів братимуть участь у потенціал-визначальних і електродних реакціях, в той час як процес відновлення заліза (III) відбувається ступінчасто і включає такі стадії:



Імовірність відновлення молібдат(VI)-іонів в одну стадію



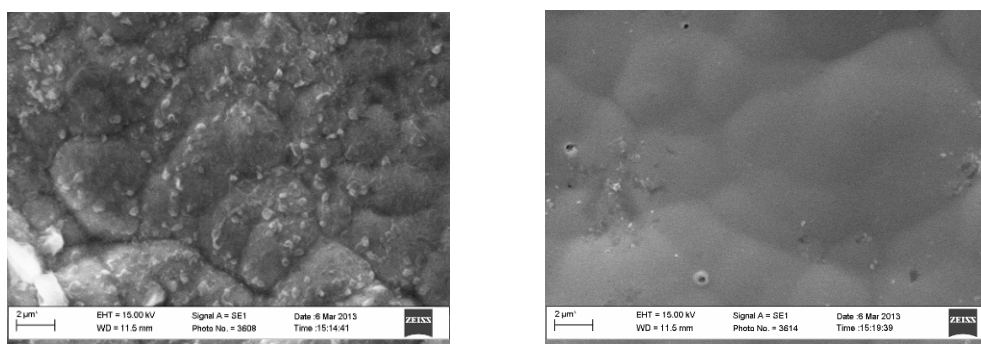
невисока, тому перевагу треба віддати наступній схемі:



Стандартні електродні потенціали відповідних стадій відновлення заліза і молібдену різняться несуттєво, тому співосадження металів у сплав можна забезпечити варіюванням складу розчину, головним чином концентрацій частинок, що розряджаються. Однак треба звернути увагу і на той факт, що відновлення вольфраматів суттєво залежить від рН електроліту і супроводжується утворенням на першій стадії (4) оксиду, електропровідність якого дещо нижче $\rho(\text{MoO}_2) = 8,8 \cdot 10^{-5}$ Ом·см у порівнянні з металом. Фак-

тор рН, як і співвідношення концентрацій сполук сплавотвірних металів в розчині, можуть бути використані для керування складом сплаву.

За результатами досліджень встановлено, що при співвідношенні концентрацій Fe(III)/Mo(VI) на рівні 2,5/1,0 з кислого електроліту (рН<4) формуються низькопоруваті рівномірні покриття з високою адгезією до основи і вмістом молібдену 18,0–29,0 % мас. Помірне нагрівання (до 30 °С) і застосування катодного струму густиною 3–5 А/дм² забезпечують інтенсифікацію електрокристалізації і сприяють поліпшенню якості осаду. Вихід за струмом перевищує відповідні показники традиційних електролітів, що застосовуються для нанесення покриттів залізом і сплавами на його основі, і становить 65–75 %, а швидкість осадження зростає до 20 мкм/год. Необхідно звернути увагу на суттєвий вплив режиму поляризації на склад, структуру, а відтак, і властивості сплаву. Було встановлено, що морфологія покриття, осадженого в стаціонарному режимі, суттєво відрізняється від характеру поверхні сплаву, електрокристалізація якого відбувалась під дією імпульсного струму (рис. 1). Так, в першому випадку покриття є відносно більш шерхуватим (рис. 2, 3), спостерігається доволі явно визначена кристалічна структура, тоді як в іншому – наявна тенденція до її аморфізації. Вже навіть цей факт дає підстави для цілком прогнозованого висновку про суттєве зростання хімічного пору покриттів сплавом залізо-молібден при їх формуванні в нестационарних умовах.



а

б

Рисунок 1 – Вплив режимів електролізу на морфологію поверхні покриттів сплавом Fe-Mo:
а – стаціонарний, б – імпульсний. Збільшення x5000

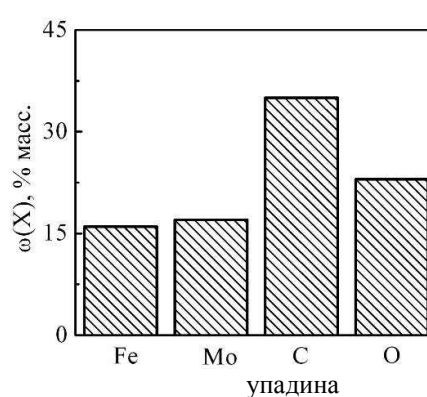
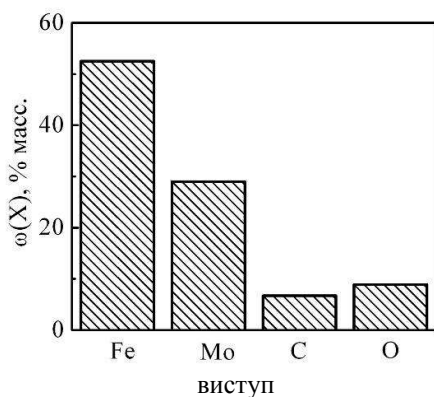
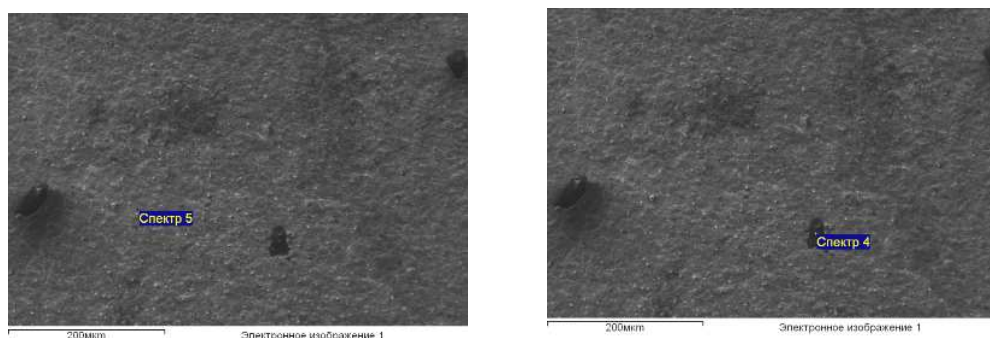


Рисунок 2 – Топографія і склад поверхні сплаву Fe-Mo (стаціонарний режим)

Дійсно, перебіг процесу (1–5) включає стадії хімічних перетворень, швидкість яких очікувано менша за електрохімічні, внаслідок чого наявність паузи між імпульсами поляризації сприяє більш повному перебігу саме хімічних стадій та явищ адсорбції-десорбції, що є спряженими в загальній схемі реакцій.

Аналіз елементного складу поверхонь сплаву (як на виступах, так і в упадинах), свідчить, що залежно від умов електролізу він також змінюється. Виявилось, що в умовах нестационарного електролізу вміст неметалевої складової сплавів (карбон і кисень) суттєво менший, ніж у гальваностатичних умовах. Цей факт є відбитком, принаймні двох аспектів будови сплаву: по-перше, сплав осаджується в більшому ступені гомогенним, що позитивно впливає на його термодинамічну стабільність і сприяє зростанню хімічного опору, та, по-друге, електродна реакція відновлення молібдену, що перебігає через проміжну стадію утворення оксидів (4), в таких умовах відбувається більш повно, тобто стадія (5) перебігає із значним виходом цільового продукту у порівнянні з електролізом в стаціонарних умовах.

Сформовані в катодному процесі покриття сплавом залізо-молібден, незалежно від умов і параметрів електролізу, мають суттєво вищу корозійну стійкість в хлоридвмісних аерованих середовищах, що виявилось цілком прогнозованим експериментальним підтвердженням робочої гіпотези, покладеної в основу синтезу сплаву. Стосовно фізико-механічних властивостей сплаву відзначимо, що також незалежно від умов одержання електролітичного сплаву його мікротвердість вдвічі вища за основний метал (400–430 по відношенню до 200–240 Нм), що відзеркалює доцільність та перспективи його застосування для відновлення сталевих виробів.

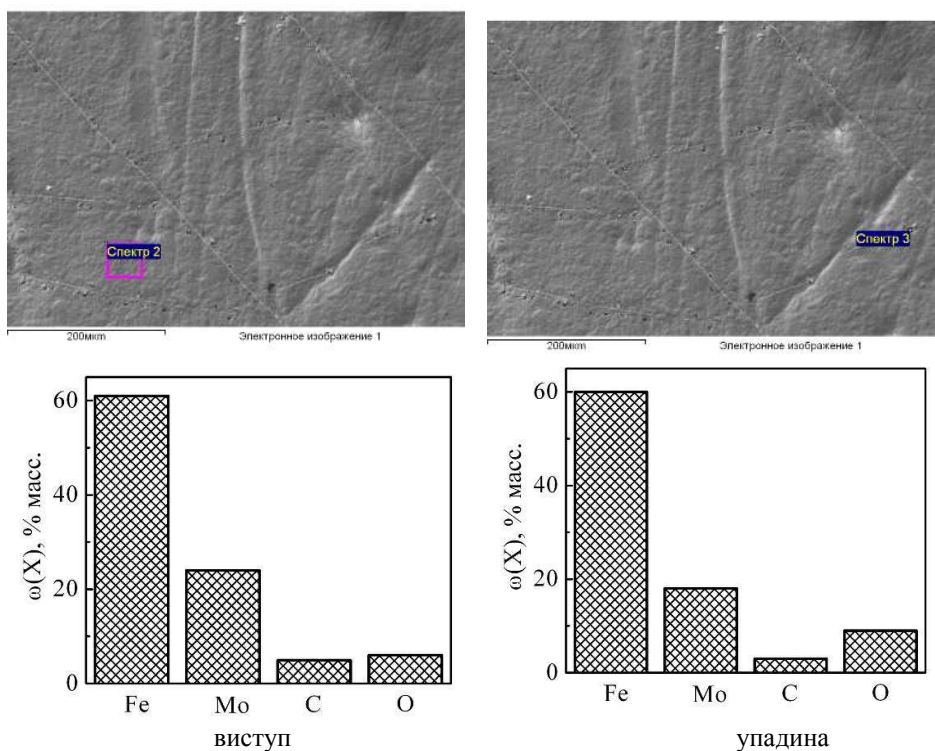


Рисунок 3 – Топографія і склад поверхні сплаву Fe-Mo (імпульсний режим)

Висновки

Таким чином, в результаті досліджень встановлено, що з комплексного електроліту можна наносити якісні покриття сплавом залізо-молібден як в гальваностатичному режимі, так і нестационарним електролізом. При додержанні вимог технологічного процесу вони мають підвищені фізико-механічні та корозійно-електрохімічні властивості і можуть бути застосовані як протикорозійні покриття з високими функціональними властивостями.

Література

1. Пиявский Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве / Р.С.Пиявский.– Киев: Техника, 1975. – 176 с.

2. Ковенский И.М. Формирование структуры железоникелевых покрытий в зависимости от условий электрокристаллизации / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Изв. АН СССР. Металлы, 1990. – № 1. – С. 117–119.
3. Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Елисеев Ю.С., Абраимов Н.В., Крымов В.В.– М.: Высшая школа, 1999.– 525 с.
4. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок.– Харків: НТУ «ХПІ», 2005.– 240 с.
5. Пат. 2174163 Российская федерация, МПК8 С25В 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден / В.И. Серебровский, Л.Н. Серебровская, Н.В. Коняев и др. –№ 2000118248/02, заявл. 14.06.00; опубл. 10.01.01, Бюл. № 1. – 6 с.
6. Сахненко Н.Д. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, И.Н. Зинь [и др.] // Украинский химический журнал.– 2010.– Т.76.– № 9.– С. 55–60.

Bibliography (transliterated)

1. Pijavskij R.S. Gal'vanicheskie pokrytija v remontnom proizvodstve R.S.Pijavskij.– Kiev: Tehnika, 1975. – 176 p.
2. Kovenskij I.M. Formirovanie struktury zhelezonikelevykh pokrytij v zavisimosti ot uslovij jelektrokristallizacii I.M. Kovenskij, V.V. Povetkin Izv. AN SSSR. Metally, 1990. – # 1. – p. 117–119.
3. Eliseev Ju.S. Himko-termicheskaja obrabotka i zashhitnye pokrytija v aviadvigatelestroenii Eliseev Ju.S., Abraimov N.V., Krymov V.V.– M.: Vysshaja shkola, 1999.– 525 p.
4. Sahnenko M.D. Osnovi teorii korozii ta zahistu metaliv M.D. Sahnenko, M.V. Ved', T.P. Jaroshok.– Harkiv: NTU «HPI», 2005.– 240 p.
5. Pat. 2174163 Rossijskaja federacija, MPK8 S25B 3/56. Sposob jelektroliticheskogo osazhdenija splava zhelezo-molibden V.I. Serebrovskij, L.N. Serebrovskaja, N.V. Konjaev i dr. –# 2000118248/02, zajavl. 14.06.00; opubl. 10.01.01, Bjul. # 1. – 6 p.
6. Sahnenko N.D. Principy povyshenija korrozionnoj stojkosti splavov aljuminija: gomogenizacija poverhnosti N.D. Sahnenko, M.V. Ved', I.N. Zin' [i dr.] Ukrainskij himicheskij zhurnal.– 2010.– Т.76.– # 9.–р. 55–60.

УДК 621.35

Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракурчки А.В., Ермоленко И.Ю., Зюбанова С.И.

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗНОШЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Показана возможность электрохимического синтеза функциональных покрытий сплавом железо-молибден с высокой адгезией к подложке. Формирование в гальваностатическом либо нестационарном режиме импульсной поляризации позволяет варьировать состав и структуру покрытий за счет управления маршрутами элементарных стадий электродного процесса. Коррозионная стойкость покрытий сплавом железо-молибден существенно выше традиционных гальванических покрытий железом, а микротвердость вдвое превышает указанный параметр основы, что может быть использовано при разработке технологии восстановления изношенных деталей.

Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchy A.V., Ermolenko I.Yu., Zubanova S.I.

RESOURCESAVING TECHNOLOGY FOR WEAR MACHINE ELEMENTS RESTORATION

The opportunity for electrochemical synthesis of functional iron-molybdenum coatings with high adhesion to substrate was shown. Formation in the galvanostatic mode or in the non stationary pulse polarization regime permits coatings' composition and structure verification caused by control of the elementary electrode steps direction. Iron-molybdenum alloying coatings corrosion resistances as well as microhardness are twice higher than latter both for galvanic iron coatings and substrate. This will be important for wear machine elements restoration technology.