

УДК 621.357

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ ВІДПАЛУ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

С. Я. ПІДГАЙЧУК, Н. М. ЯВОРСЬКА, О. О. АБРАМОВ

Хмельницький національний університет

Обґрунтовано вибір режимів термічної обробки композиційних електролітичних покривів (КЕП) на основі нікелю з наночастинками BN і суміші TiN+Si₃N₄. Результати регресійного аналізу та експериментальних досліджень перерозподілу компонентів у відпалених покриттях покладені в основу побудови номограм для експрес-визначення оптимальних режимів термічної обробки КЕП. На основі термодинамічних розрахунків встановлені рівноважні температури відпалу зразків з досліджуваними покриттями у вакуумі.

Ключові слова: *електролітичний покрив, наночастинки, нітриди, номограма, відпал.*

Підвищення якості, надійності та ефективності роботи деталей машин і приладів пов'язане зі зміцненням їх поверхневих шарів. Змінювати властивості поверхні можна кількома способами: нанесенням на неї нового матеріалу (гальванічним, хімічним, наплавним тощо) з необхідними властивостями та зміною складу поверхневого шару металу хіміко-термічною обробкою. Кожен з цих способів має свої переваги та недоліки. Зокрема, електролітичному осадженню властиві наводнювання основи покриття, виникнення внутрішніх напружень і низька адгезія покриття з основою. Поєднання методу електролітичного осадження та дифузійного відпалу попередньо отриманих гальванічних шарів дає можливість не тільки усунути вказані недоліки електролітичного осадження, а й отримати на виробі поверхневий шар певного складу і, відповідно, забезпечити йому комплекс необхідних експлуатаційних властивостей. Перевагами запропонованого поєднання є також використання існуючих технологій з нанесення гальванічних покривів та можливість регулювання режимами термічної обробки.

У різних галузях промисловості широко застосовують гальванічні покриття на основі нікелю, для поліпшення експлуатаційних властивостей яких вводять дисперсні частинки карбідів, нітридів, оксидів. Такі композиційні електролітичні покриття (КЕП) внаслідок дисперсного зміцнення нікелевої матриці мають вищу твердість, зносо- і термотривкість порівняно зі звичайними гальванічними покриттями. Особливо це стосується КЕП, до складу яких входять нанодисперсні матеріали [1–3]. Розроблено [4, 5] склад електролітів та режими осадження КЕП на основі нікелю з включеннями нанодисперсних порошків нітриду бору BN і синтезованої композиції нітриду титану та нітриду кремнію TiN + 30% Si₃N₄. На практиці ці покриття термічно обробляють за відпуску при температурі 573...673 К. Для підвищення їх механічних, адгезійних і трибологічних властивостей та утворення перехідної зони з рівноважнішою структурою здійснили відпал вказаних КЕП за вищих температур у вакуумі, щоб оптимізувати режими термообробки та визначити критичні температури відпалу виробів, за яких дисоціація нітридів бору, титану та кремнію стає неможливою.

Матеріали та методика дослідження. Досліджували КЕП на основі нікелю з включеннями нанодисперсних порошків нітриду бору (розмір частинок досягав

0,01 μm) і синтезованої композиції нітриду титану та нітриду кремнію ($\text{TiN} + 30\% \text{Si}_3\text{N}_4$) з розміром частинок 0,01...0,05 μm . Вміст наночастинок у покритті – до 1 mass%. КЕП товщиною 20 μm наносили на зразки зі сталі 08. Температури відпалу досліджуваних зразків вибирали на основі аналізу діаграми стану Fe–Ni (максимальна температура відпалу 1133 К). Металографічний аналіз здійснювали за допомогою мікроскопа МІМ-10 за збільшення у 500 разів. При цьому визначали товщину утворених дифузійних шарів, зчеплення покриття з основним металом, однорідність структури отриманих покриттів. Хімічний склад покриттів на поверхні та перерозподіл компонентів по глибині зразків під час дифузійного відпалу визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікрорентгеноспектрометрі ZEISS EVO 50XVP. Мікротвердість вимірювали за загальноприйнятою методикою з використанням приладу ПМТ-3. Для дослідження границі міцності зчеплення покриттів з основою застосовували скреч-метод, за яким визначали міцність за дряпання σ_p . Зносотривкість зразка u_w досліджували в жорстких умовах зворотно-поступального руху за схемою контакту “сфера–площина” в умовах граничного тертя (дизельне мастило). Для планування експерименту використовували модель множинної кореляції, де концентрація нікелю у відпалених зразках є функцією температури та часу відпалу.

Результати досліджень та їх обговорення. Методом регресійного аналізу оброблено експериментальні концентрації нікелю у дифузійному шарі, які отримали мікрорентгеноспектральними дослідженнями відпалених зразків. Досліджували за різних технологічних режимів, змінюючи тривалість термічної обробки (t) у межах від 1 до 3 h за температур відпалу (T) 1033 і 1133 К. Після відкидання коефіцієнтів з низькою статистичною значущістю, отримали такий аналітичний вираз (рівняння регресії) для знаходження концентрації нікелю у дифузійному шарі:

$$C_{\text{Ni}} = b_0 + b_1t + b_2T + b_{12}Tt + b_{11}T^2 + b_{22}t^2,$$

де $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}$ та b_{22} – відповідні коефіцієнти рівняння регресії (табл. 1).

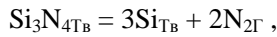
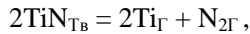
Таблиця 1. Коефіцієнти рівняння регресії для різних складів покриття

Матеріал покриття	Ni		Ni + BN		Ni + TiN + Si ₃ N ₄	
	на глибині 20 μm	для поверхні зразка	на глибині 20 μm	для поверхні зразка	на глибині 20 μm	для поверхні зразка
b_0	121,216	75	127,162	145,9	87,326	29,88
b_1	-0,158	0,03	-0,143	-0,14	0,01	0,17
b_2	14,217	63,5	20,317	38,5	13,5	12,28
b_{12}	-0,025	-0,1	-0,03	-0,06	-0,02	-0,02
b_{11}	0,0001	0	0,0001	0,0001	0	-0,0001
b_{22}	0,3	1,5	0,1	0,5	0,05	0

На основі вищенаведеного рівняння графічно побудовано залежності концентрації нікелю у дифузійному шарі від тривалості відпалу за різних температур термічної обробки для зразків з нікелевим гальванічним покритвом і зразків з КЕП з нанододатками BN та композиції $\text{TiN} + \text{Si}_3\text{N}_4$. На їх основі отримані номограми експрес-визначення оптимальних режимів термічної обробки КЕП (з кроком зміни температури відпалу 25 К), які забезпечують отримання покриттів з необхідними експлуатаційними характеристиками. На рисунку наведена номограма для визначення режимів термічної обробки КЕП на основі нікелю з вкрапленнями ні-

триду бору (позначення “A” відповідає сімейству кривих на межі покрив–основа, “B” – сімейству кривих на поверхні зразка). Така ж номограма побудована для КЕП з додаванням композиції нітриду титану та нітриду кремнію. За цими номограмами можна визначити мікротвердість, міцність зчеплення покриття з основою та зносотривкість КЕП, відпалених за різних режимів та режими їх термічної обробки для надання їм певних експлуатаційних характеристик (оптимальні режими виділені сірим кольором на рисунку). За необхідності можна розробити такі ж номограми для визначення інших експлуатаційних характеристик зразків, отриманих внаслідок запропонованої обробки.

Для оптимізації режимів термічної обробки виробів з КЕП, модифікованих наночастинками нітридів, необхідно враховувати їх термотривкість. Тому нижче виконані термодинамічні розрахунки вірогідності дисоціації нітридів бору, титану і кремнію у поверхневих шарах дослідних зразків під час їх відпалу за температури 1133 К у вакуумі ($6,65 \cdot 10^{-3}$ bar) за такими варіантами реакцій:



де “ТВ” і “Г” – твердий і газоподібний стан речовини, відповідно.

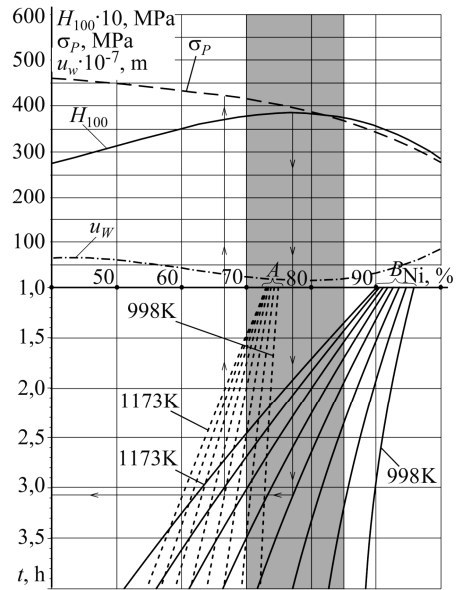
Розраховували константи рівноваги K_P^T вказаних реакцій за температури 1133 К за рівнянням Вант-Гоффа [6]

$\ln K_P^T = -\Delta G_T^0 / RT$, яке після підстановки в нього формули Уліха $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_{p298}^0 TM_0$ набуває вигляду

$$\ln K_P^T = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta C_{p298}^0 M_0}{R},$$

де M_0 – множник [6], значення якого за температури 1133 К становить 0,598; ΔG_T^0 – зміна ізобарного потенціалу реакції за температури T ; $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0, \Delta C_{p298}^0$ – зміни відповідно ентальпії, ентропії та питомої ізобарної теплоємності за реакції в умовах атмосферного тиску (1 bar) і температури 298 К [7].

Враховуючи, що константи рівноваги K_P гетерогенних реакцій розраховують за парціальними тисками газоподібних компонентів середовища, тут визначали парціальний тиск азоту P_{N_2} за температури відпалу зразків. Виходячи з того, що вміст азоту у повітрі 78%, його P_{N_2} у вакуумі ($6,65 \cdot 10^{-3}$ bar) дорівнює $5,19 \cdot 10^{-3}$ bar. Завдяки підстановці цього значення під знак логарифму замість K_P в розрахункові рівняння досліджуваних реакцій змогли визначити рівноважні температури відпалу (табл. 2), перевищення яких призводить до початку дисоціації нітридів. Розраховані температури суттєво більші за температуру відпалу (1133 К), що унеможливує дисоціацію нітридів бору, титану і кремнію у дослідженнях.



Номограма для визначення режимів термічної обробки покриття на основі нікелю з включеннями наночастинок нітриду бору.

Nomogram for the determination of the modes of thermal processing of nickel-based coating with inclusions of boron nitride nanoparticles.

Таблиця 2. Результати розрахунку константи рівноваги реакцій та допустимих температур відпалу

Реакції	Рівняння для розрахунку $\ln K_P^T$	Значення K_P^T при 1133 К	Рівноважні температури відпалу, К
$2\text{BN}_{\text{ТВ}} = 2\text{B}_{\text{ТВ}} + \text{N}_{2\text{Г}}$	$\ln K_P^T = -61210,59/T + 20,76 + 3,46M_0$	$2,83 \cdot 10^{-14}$	2073
$2\text{TiN}_{\text{ТВ}} = 2\text{Ti}_{\text{ТВ}} + \text{N}_{2\text{Г}}$	$\ln K_P^T = -81078,22/T + 22,05 + 0,56M_0$	$4,40 \cdot 10^{-22}$	2888
$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{ТВ}} = 3\text{Si}_{\text{ТВ}} + 2\text{N}_{2\text{Г}}$	$\ln K_P^T = -90253,91/T + 41,37 + 2,14M_0$	$8,45 \cdot 10^{-17}$	1850

ВИСНОВКИ

Отримали рівняння регресії для знаходження концентрації нікелю по глибини дифузійних шарів КЕП на основі нікелю з нанододатками BN та композиції TiN + Si₃N₄ на зразках зі сталі 08. Базуючись на діаграмах залежності розподілу цього елемента у досліджуваних покриттях від тривалості відпалу за різних температур, побудували номограми експрес-визначення режимів термічної обробки КЕП для отримання покриттів з необхідними експлуатаційними характеристиками. Розрахунковими методами визначені рівноважні температури відпалу виробів з КЕП на основі нікелю з нанододатками нітридів у вакуумі за тиску $6,65 \cdot 10^{-3}$ bar, за яких дисоціація нітридів бору, титану та кремнію неможлива.

РЕЗЮМЕ. Обоснован выбор режимов термической обработки композиционных электролитических покрытий (КЭП) на основе никеля с наночастицами BN и композиции TiN + Si₃N₄. Результаты регрессионного анализа и экспериментальных исследований перераспределения компонентов в отожженных покрытиях положены в основу построения номограмм для экспресс-определения оптимальных режимов термической обработки КЭП. Термодинамическими расчетами определены равновесные температуры отжига образцов с исследованными покрытиями в вакууме.

SUMMARY. The selection of parameters of the composite electrolytic coating (CEC) heat treatment on the basis of nickel with BN nanoparticles and mixture of the TiN + Si₃N₄ is substantiated. The results of the regression analysis and experimental researches of components redistribution in the annealed coatings are taken as basic to make up the nomograms for the determination of the optimum parameters of CEC thermal processing. On the basis of thermodynamic calculations the equilibrium temperatures of annealing of the investigated specimen coatings in vacuum are determined.

1. Кіндрачук М. В., Лучка М. В. Захисні покриття з градієнтною структурою на металах і сплавах // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – 2, № 1. – С. 113–120.
2. Жуковская Н. П., Лучка М. В., Мащенко Л. В. Получение и свойства композиционных электролитических покрытий, содержащих ультрадисперсный конденсат // Защитные покрытия на металлах. – 1994. – Вып. 28. – С. 75–78.
3. Патент 49210. Україна, МПК C25D 15/00. Склад для одержання зносостійких композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю / М. В. Кіндрачук, М. В. Лучка, А. О. Корнієнко, С. В. Федорчук, Ю. М. Білик. – Опубл. 26.04.2010; Бюл. № 8.
4. Склад для отримання композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю з добавками нанорозмірних нітридів / О. С. Дробот, С. Я. Підгайчук, Н. М. Яворська та ін. // Вісник ХНУ. Технічні науки. – 2011. – № 1. – С. 136–139.
5. Патент 29705. Україна, МПК C25D 15/00. Склад для отримання КЕП на основі Ni з добавками нанорозмірних нітридів / Г. А. Покришко, О. С. Дробот, С. Я. Підгайчук, Н. М. Яворська. – Опубл. 25.01.2008; Бюл. № 2.
6. Петров Г. Л., Тумарев А. С. Теория сварочных процессов. – М.: Высш. шк., 1987. – 508 с.
7. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.

Одержано 15.03.2016