

**Скобло Т.С.,
Клочко О.Ю.,
Сидашенко А.И.,
Плугатарев А.В.,
Олейник А.К.**

Харьковский национальный технический
университет с/х им. П. Василенко,
г. Харьков, Украина
E-mail: stamarasemenovna@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ И УПРОЧНЕНИИ ДЕТАЛЕЙ УЗЛОВ ТОПЛИВНОЙ АППАРАТУРЫ

УДК 621.436:539.3

Разработка оборудования и технологии модифицирования присадкой УДА и их влияние на структуру и свойства хромированных покрытий, обеспечивающих восстановление и упрочнение деталей топливной аппаратуры автомобилей зарубежного производства в условиях доступных для ремонтных мастерских.

Ключевые слова: хромированное покрытие, износ, свойства, модифицирование УДА, электролиз.

Введение

В процессе эксплуатации существенное снижение надежности и долговечности машин, механизмов связано с износом узлов трения, в результате которого 80 - 90 % техники преждевременно выходит из строя. Например, основными причинами отказов топливоподающих систем является чрезмерный износ, заклинивание плунжерной пары, что снижает производительность насоса, давление в гидроаккумуляторе и сопровождается падением мощности, затрудняет запуск дизеля.

Для снижения потерь от износа используют различные технологические приемы упрочнения поверхности. Нанесение электрохимических покрытий, в частности хромирование, является одним из наиболее распространенных методов упрочнения. Этот метод, благодаря широким функциональным возможностям, отличается относительно малозатратным оборудованием и расходными материалами, что снижает затраты у производителя и при определенных технологических приемах может заменить ионно-плазменное напыление дорогостоящего покрытия, например, W-Co-C.

В то же время процесс хромирования имеет ряд недостатков. Он сопровождается интенсивным газовыделением, формированием пористости и крупнозернистости. Это требует экологической защиты рабочего места специалиста, а также не всегда такая технология обеспечивает требования эксплуатации. В ХНТУСХ им. П. Василенко разработана и предложена новая технология модифицирования ультрадисперсными алмазами (УДА) хромированных покрытий, способная успешно конкурировать с ионно-плазменными пленочными, для использования которых требуется специальное оборудование. Поэтому такая технология не может найти широкого применения в ремонтных мастерских.

Использование УДА в гальваническом процессе позволяет получить эффект основанный на неспецифической сорбции наноразмерных кристаллов в формируемом покрытии. Адсорбированные наноразмерные алмазы, в свою очередь, служат центрами кристаллизации и упорядочиванию осаждаемых ионов металлов. В результате структура осаждаемого покрытия изменяется, образуется двухфазное композиционное электрохимическое покрытие, состоящее из металлической матрицы и внедренных в нее УДА, которое обеспечивает повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости.

Однако недостаточная седиментационная устойчивость дисперсной фазы в таких электролитах и нестабильность качества осаждаемых покрытий сдерживают широкое применение УДА в практике хромирования. Эффективность модифицирования хромовых покрытий при сохранении высокого уровня эксплуатационных характеристик можно обеспечить повышением седиментационной устойчивости наноразмерной дисперсионной фазы в электролите.

Цель и постановка задачи

Разработка оборудования и технологии модифицирования структуры и повышения механических и эксплуатационных свойств хромовых покрытий при восстановлении и упрочнении деталей узлов топливной аппаратуры и компрессионных колец двигателей внутреннего сгорания, а также узлов, работающих в условиях больших нагрузок при трении, абразивном износе и кавитации.

Методы исследований

В основу технологии нанесения защитного покрытия положен способ, сущность которого за-

ключается в изменении механизма осаждения металла, в частности хрома, за счёт введения в электролит коллоидных частиц кластерного наноалмаза (УДА) [1]. Для повышения физико - механических свойств хромируемых деталей разработана установка (рис. 1), позволяющая выполнять процесс электролиза с применением УДА, при котором осуществляется постепенный их ввод, с обеспечением равномерной активации поверхности при кристаллизации покрытия.

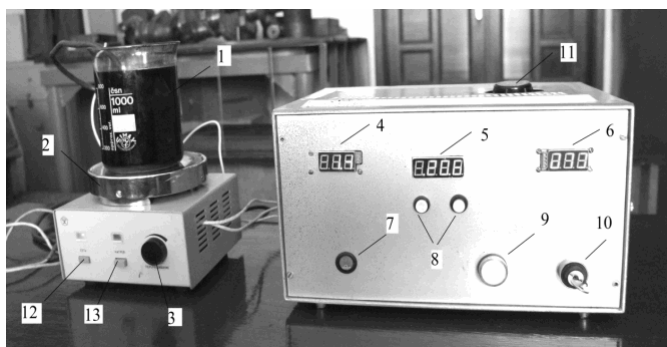


Рис. 1 – Установка для нанесения хромоалмазных покрытий:

- 1 – термостойкая колба с электролитом;
- 2 – электрический тэн для подогрева электролита;
- 3 – регулировка частоты вращения электромагнита;
- 4 – цифровой вольтметр; 5 – цифровой термометр;
- 6 – цифровой амперметр;
- 7 – кнопка включения электрического тэна;
- 8 – кнопки включения функции гистерезиса термометра;
- 9 – индикаторная лампа включения установки;
- 10 – электрозамок включения установки;
- 11 – регулировка плотности тока электролита;
- 12 – кнопка включения электромагнитной мешалки;
- 13 – кнопка включения электромагнита

Установка оснащена «мешалкой», которая при помощи электромагнитного поля создает вибрационные колебания, в результате чего обеспечиваются условия для равномерного распределения УДА по всему объему электролита во времени, т.е. повышается их седиментационная устойчивость. В процессе хромирования катодом, служило изделие, в качестве анода - пластины из Pb или его сплава с добавлением 5 - 10% Sb. Электроосаждение хромоалмазных покрытий проводили из электролита и водной оксидо-содержащей суспензии с концентрацией УДА 10-15 г/л, производства НП ЗАО "Синта".

В качестве базового хромового электролита использовали водный раствор хромового ангидрида CrO_3 с массовой концентрацией 150 - 400г/л, и добавкой 1,5 - 4г/л химически чистой серной кислоты H_2SO_4 . Электролиз проводили при температуре 55 - 60 °С, катодная плотность тока составила 30 - 40А/дм².

Для достижения поставленной задачи сопоставительно исследовали различные покрытия:

- 1) хромированием без введения УДА;
- 2) хромированием с УДА без перемешивания;
- 3) хромированием с УДА и перемешиванием.

Для повышения сцепляемости осаждаемого хромированного слоя была проведена предварительная равномерная активации поверхности основного металла щеточной обработкой. Микротвердость структурных составляющих измеряли по стандартной методике твердомером Микро-Виккерсом UTP HVmicro-1 при нагрузке 0,49Н. Анализ структурных составляющих проводили на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе JEOL JSM-6390LV с системой рентгеновского микроанализа Link AN10/85S "Link Analytical". При этом оценивали распределение компонентов микрорентгеноспектральным анализом и с использованием термоэлектронной эмиссии.

Результаты исследования и их обсуждение

Формируемые структуры хромированных покрытий, осажденных из электролитов по сопоставительно исследуемым технологиям, представлены на рис. 2.

Проводилось сравнение размеров кристаллитов хрома. В образцах без модификации размеры кристаллитов более крупные и ярко выраженные. В модифицированном покрытии без перемешивания они меньшего размера, с перемешиванием - еще меньше. Установлено, что структура исследуемых покрытий, модифицированных УДА, характеризуется мелкой зеренной структурой в сравнении с чистым хромовым покрытием. Поскольку введение наноалмазов в электролит влияет на механизм кристаллизации: контактируя с электродами, они оказывают деполяризующее воздействие, удаляют пузырьки водо-

рода и пленки поверхностно-активных веществ с катода, сглаживают поверхность и постоянно обновляют электролит в катодной зоне.

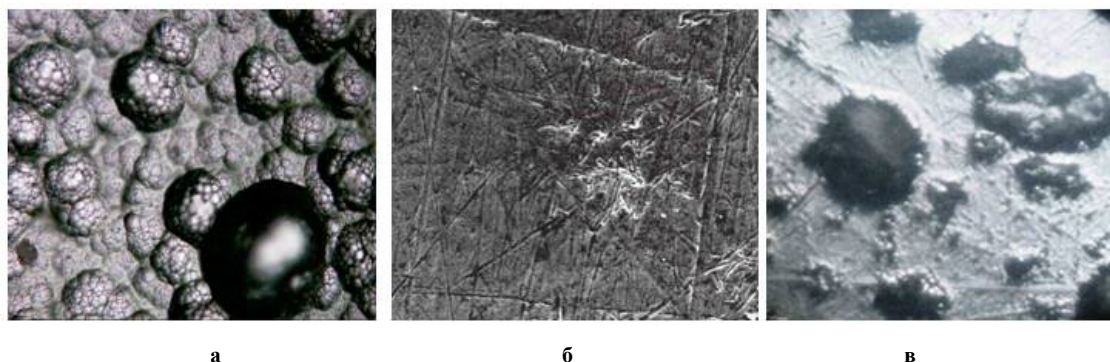


Рис. 2 – Структуры хромированных покрытий, ×400:
 а – без введения УДА;
 б – с УДА без перемешивания;
 в – с УДА и перемешиванием

Согласно механизму процесса осаждения хромалмазного покрытия из электролита [2], как с УДА, так и для базового электролита, характер формирования покрытий - смешанный. Первый слой формируется в виде тонкой (~ 70 нм) пленки, имеющей мелкодисперсную структуру, которая полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост объемных островков покрытия - центров кристаллизации. Установлено, что наличие в электролите заряженных дисперсных фаз УДА, осаждающихся совместно с хромом, увеличивает ~ на 2 - 3 порядка количество таких центров, тем самым уменьшая размеры образующихся кристаллитов ~ в 1,6 раз. В результате степень текстурированности и средний размер зерна покрытия существенно уменьшаются и одновременно, понижается пористость покрытия (рис. 2).

Проведенные исследования покрытий, содержащих кластерные наноалмазы, полученные при стационарном режиме и при перемешивании (рис. 3), показали, что покрытия, без перемешивания, характеризуются наличием наиболее крупных кластеров за счет интенсивного агрегатирования наночастиц (рис. 3, а) разного размера с четко выраженными границами зерен.

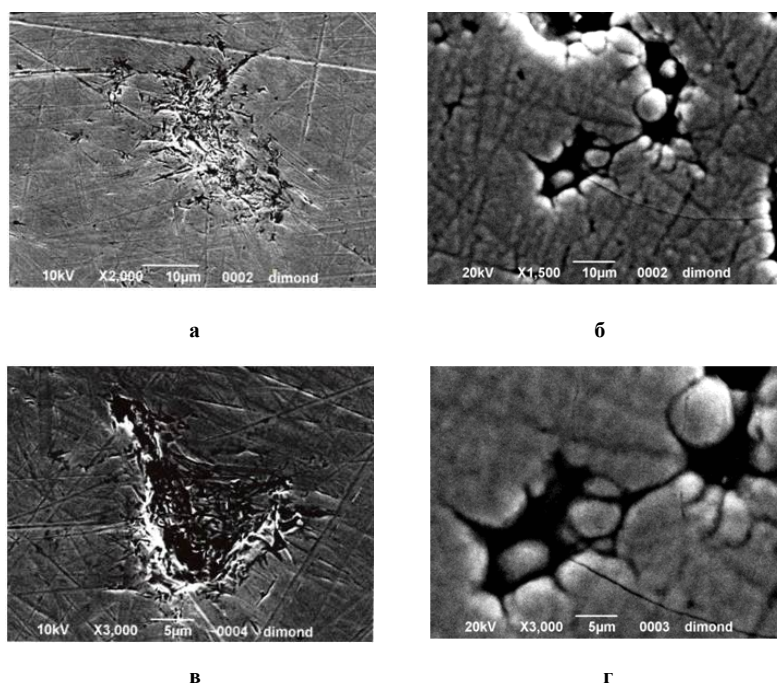


Рис. 3 – Структура кластерных наноалмазов при различных увеличениях, содержащихся в хромированном покрытии при введении с УДА:
 а, в – в стационарном режиме;
 б, г – с перемешиванием

Структура покрытия формируется более крупнозернистой, в первую очередь в деформированных зонах, вследствие уменьшения седиментационной устойчивости суспензии УДА в электролите. Эти

крупные агрегаты (от 0,1 мкм до нескольких десятков) формируют зоны скоплений в структуре покрытия и имеют неправильную форму. Они механически непрочные и довольно легко разрушаются (выкрашиваются), что понижает износостойкость таких покрытий при эксплуатации в условиях интенсивного трения.

При исследовании структуры кластерных нанодiamondов в покрытии, полученном при введении УДА с перемешиванием электролита (рис. 3, б, г), установлено, что размер зерна уменьшается, это объясняется более быстрым подводом ионов к поверхности катода. Частицы нанодiamondов имеют более компактную форму, близкую к сферической или овальной (рис. 4, а, в), их скопления не имеют острых кромок и образуют сетку по границам субзерен хромалмазного покрытия (рис. 3, г). Благодаря созданию дополнительных центров кристаллизации они обеспечивают дробление зерен, уменьшение пористости и газовой выделению.

Известно [3], что кластеры УДА состоят из алмазного ядра, окруженного достаточно химически активной аморфной углеродной оболочкой со сложной структурой, способной участвовать в различных химических реакциях, что приводит к появлению уникальных свойств в стандартных гальванических покрытиях.

Электронно-микроскопические исследования (рис. 4, б) показали, что хром находится внутри шаровидных агрегированных скоплений УДА. Микрорентгеноспектральный анализ таких образцов показал, что в этих зонах концентрация хрома достигает 21 - 40 %, а также 45 - 37 % С; 0,7 - 0,9 % Si; 0,8 - 0,6 % Fe, кроме того имеются примеси, находящиеся в деформированных зонах подслоя (его анализирует пятно зонда Ø 3мм) как загрязнения (рис. 5). Тогда как в металлической матрице наблюдается только 6 - 9 % С, остальное хром, что подтверждает наличие нанодiamondов в структуре покрытия.

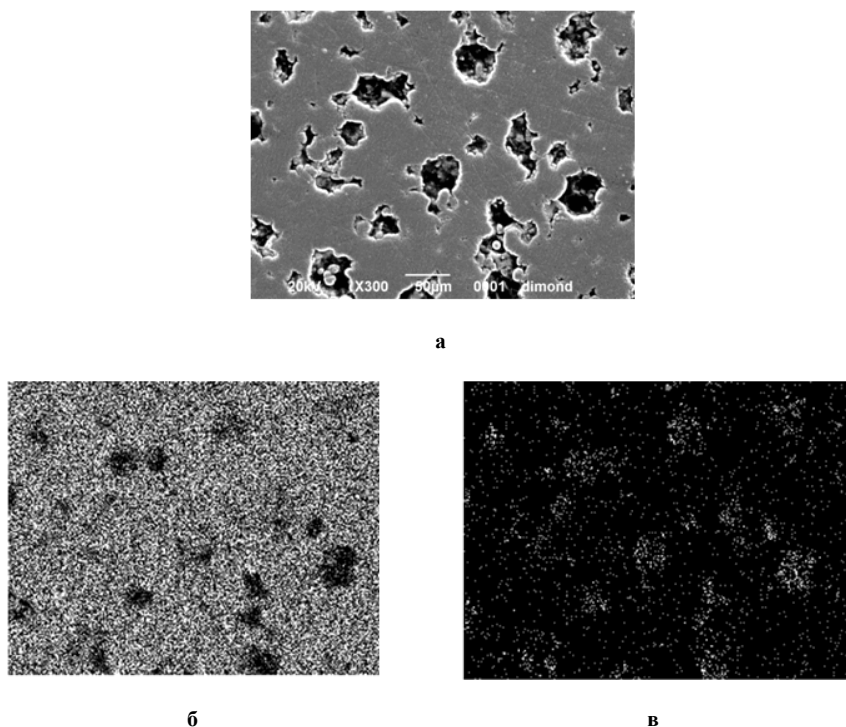


Рис. 4 – Распределение химических элементов в структуре хромалмазного покрытия, полученного способом перемешивания электролита с УДА:

а – структура покрытия;
б – распределение хрома;
в – распределение углерода.

Где б, в – получено методом термоэлектронной эмиссии

Таблица 1

Средние значения микротвердости хромированных покрытий

Тип хромированного покрытия	Микротвердость, МПа при нагрузке 0,49Н		
	покрытие	зоны нанодiamondных агрегатов	переходная зона
Без введения УДА	1056	-	-
С УДА без перемешивания	1207	1342	1228
С УДА и с перемешиванием	1420	1350	1361

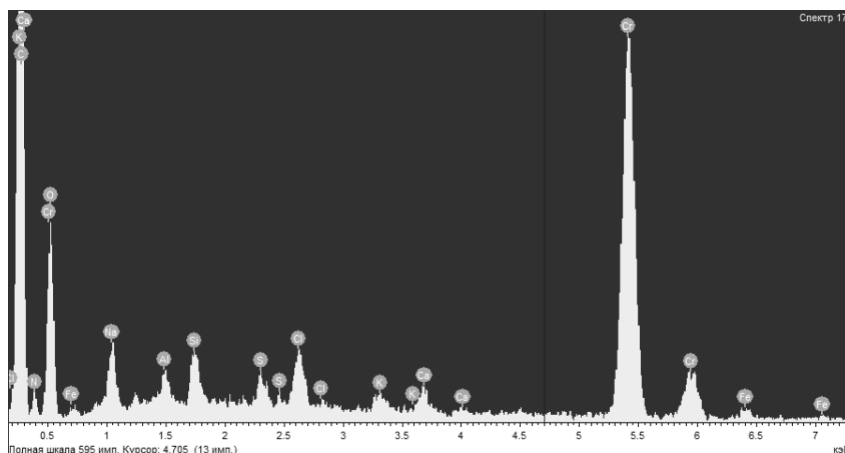


Рис. 5 – Микрораманоспектральный анализ зоны агрегатирования наноналмазов

Выполнен сопоставительный анализ уровня микротвердости без добавок и с вводом УДА стационарным способом и с перемешиванием электролита (табл. 1).

При введении УДА согласно предложенному способу [1], уровень микротвердости покрытия возрастает на 18 % (табл. 1) за счет равномерного распределения единичных наночастиц, измельчения зерна и снижения пористости. Одновременно в зонах агрегатирования уровень микротвердости не изменяется по сравнению с вводом добавки без дополнительного перемешивания.

Для исследования влияния УДА на эксплуатационные свойства хромовых покрытий при восстановлении и упрочнении деталей узлов топливной аппаратуры, работающих в условиях больших нагрузок при трении, абразивном износе и кавитации были проведены эксплуатационные испытания нового технологического процесса восстановления деталей топливной системы [1] и оценена его экономическая эффективность. Исследованы следующие прецизионные пары, относящиеся к подвижным сопряжениям высокого давления инжектора: шарик - конусное седло; седло - направляющая мультипликатора; игла - корпус распылителя. Эти сопряжения подвержены активному воздействию некачественного дизельного топлива и, соответственно, повышенному износу, что приводит к выходу из строя инжектора.

В связи с длительностью испытаний в эксплуатации машин и отсутствием возможности оценить износостойкость восстановленных деталей, для проверки эффективности рекомендуемых параметров обработки провели стендовые лабораторные испытания на износ на оборудовании ГП «Завод имени В.А.Мальшева». В процессе испытаний анализировали износ упрочнённых покрытий в трёх средах: в свежем масле М14В2; дизельном топливе с добавкой и без добавки кварцевой пыли.

В табл. 2 приведены сопоставительные данные износа рассматриваемых вариантов хромирования.

Таблица 2

Результаты стендовых испытаний на износ

Материал контр тела, среда испытания	Вид добавок	Износ покрытия, мг	Износ контр тела, мг	Коэффициент трения
Сталь 38Х2МЮА, дизельное топливо с 0,1% кварцевой пыли	-	0,2	0,3	0,12
	УДА	0,2	0,8	0,11
Серый чугун, моторное масло М14В2	-	0,2	0,3	0,10
	УДА	0,1	0,3	0,08
Сталь 38Х2МЮА, дизельное топливо	-	0,3	1,5	0,11
	УДА	0,2	0,8	0,10

Из анализа стендовых испытаний следует, что износ хромированных покрытий, упрочнённых УДА, в 1,5 - 2 раза меньше при использовании предложенной технологии [1] с перемешиванием нанодобавок при электролизе. Это особенно эффективно для испытаний в масле М14В2 и дизельном топливе без добавок кварцевой пыли. Во всех случаях заметно снижение коэффициента трения на 5 - 20 % по сравнению с базовой технологией.

В процессе проведения промышленного внедрения на предприятии «Дизельсервис» восстановлены мультипликаторы форсунок, роторы топливных насосов типа VRZ ZEXEL топливной системы

«Common Rail» в количестве 61 шт. по разработанной технологии хромирования в период 2011 - 2014 гг. и замечаний у заказчиков по техобслуживанию не возникло. В результате испытаний установлена эффективность использования новой технологии упрочнения хромированных покрытий, что составило (с учетом средней стоимости деталей зарубежных машин до 20 тыс. грн.) экономический эффект, равный 97,6 тыс. грн.

Выводы

1. Проблемы, связанные с получением равномерного распределения частиц в материале, были решены при помощи разработанного оборудования и технологии хромирования, в основе которой — нанесение композиционных хромалмазных покрытий с применением модифицирования УДА, что позволяет повысить физико-механические и эксплуатационные свойства гальванического покрытия.

2. Механизм модифицирования структуры покрытия по разработанной технологии, путем введения в электролит заряженных дисперсных фаз УДА, осаждающихся совместно с хромом на предварительно активизированную щеточной обработкой поверхность, заключается в увеличении количества центров кристаллизации, удалении пузырьков водорода, что уменьшает размер зерна, снижает пористость, повышает твердость в 1,3 раза и износостойкость в 1,5 - 2,0 раза, снижает коэффициент трения на 5 - 20 %.

3. Сравнение структуры покрытий полученных при перемешивании электролита в процессе электролиза и без - с модифицированием УДА показало, что при отсутствии движения частиц структура покрытия формируется более крупнозернистой и характеризуется большей степенью их агрегатирования. При перемешивании – формируется мелкозернистая структура, что объясняется более быстрым подводов ионов к поверхности катода. Агрегаты УДА имеют более компактную форму, близкую к сферической, не имеют острых кромок и образуют сетку по границам субзерен хромалмазного покрытия.

4. Микрорентгеноспектральный анализ показал значительное наличие хрома (до 40 %) внутри наноалмазных агрегатов, что свидетельствует о высокой однородности с структуры полученного покрытия

5. Экономический эффект от использования новой технологии модифицирования хромированных покрытий делает доступным и целесообразным процесс восстановления и упрочнения деталей топливной системы автомобилей зарубежного производства в условиях ремонтных мастерских

Литература

1. Скобло Т.С., Плугатарьов В.А., Ключко О.Ю. та інш. Патент України №95887 «Спосіб одержання зносостійких електролітичних покриттів, зміцнених наночастинками» – Заявл. 18.07.2014. Опубл.: 12.01.2015, Бюл.№1. – 4 с.

2. Влияние наноразмерных углеродных добавок на формирование структуры и триботехнические свойства гальванических хромовых покрытий /П.А. Витязь, В.И. Жорник [и др.] // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 2. – С. 132-137.

3. Структура алмазного нанокластера / [А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вуль, В.И. Сиклицкий] // ФТТ. - 1999. – Т.41. Вып. 4. – С. 740-743

Поступила в редакцію 12.03.2015

Skoblo T.S., Klochko O.Yu., Sidashenko A.I., Plugataryov A.V. Oleynik A.K. **Influence of DND on retailoring and hardening of details of fuel facilities components.**

Facilities development and technologies of DND modification with feeding; their influence on structure and properties of bichromated coating allowing to retailor and harden the fuel facilities components in foreign vehicles in conditions approachable within repair stations.

Key words: bichromated coating, wear-and-tear, properties, DND modification, electrolysis.

References

1. Skoblo T.S., Plugataryov V.A. Klochko O.Yu. et al. Patent of Ukrainian №95887 “Sposib oderzhannya znosostijkyh elektrolitychnykh pokryttiv, zmitsnennykh nanochastynkamy”. Received 07.18.2014, Published: 01.12.2015, No 1 – 4 PP.
2. Influence of Nanosized Carbon Increments on Structure Formation and Tribotechnical Properties of Galvanic Coatings. [P.A. Bityaz, V.I. Zhornick, et al]. Friction and wear-and-tear. 2009. Vol. 30, No 2. PP. 132 - 137 [in Russian].
3. Structure of Diamond Nanocluster. [A.E. Sleksensky, M.V. Bajdakova, A.Ya. Vul, V.I. Siklitsky]. FTT. 1999. Vol 41, No 4. PP.740 - 743 [in Russian].