УДК 621.357.7

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Иванов В.В., Балакай В.И., Щербаков И.Н., Арзуманова А.В., Старунов А.В., Мурзенко К.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail:valivanov11@mail.ru

Обсуждаются способ получения и свойства износостойкого антифрикционного композиционного покрытия на основе никеля. Предложены состав электролита и режим электролиза для получения гальванических покрытий системы никель – фторопласт. Исследована морфология покрытий никель-фторопласт в зависимости от содержания фторопласта. Изучены физико-химические свойства композиционных покрытий, в частности, износостойкость, микротвердость, пористость, коррозионная стойкость, коэффициенты трения (со смазкой и без смазки). Установлено, что по сравнению с чистым никелем износостойкость исследованных композиционных покрытий никель – фторопласт выше в 3 – 4 раза, коррозионная стойкость – выше в 5 – 7 раз, а коэффициент сухого трения для пары трения покрытие/сталь марки Ст45 снижается в 1,5 – 1,6 раза.

Ключевые слова: композиционное покрытие, антифрикционные свойства, износостойкость, коррозионная стойкость, никель.

RECEIVING AND THE PROPERTIES ANALYSIS OF THE COMPOSITIONAL COATING BASED ON NICKEL

Ivanov V.V., Balakai V.I., Shcherbakov I.N., Arzumanova A.V., Starunov A.V., Murzenko K.V.

Platov South-Russian state polytechnic university (Novocherkassk polytechnic institute), Novocherkassk, e-mail:valivanov11@mail.ru

The receiving and the properties analysis of the anti-frictional and firmness to wear compositional coatings based on nickel are discussed. The composition of electrolyte and the regimes of electrolyze for receiving of the galvanic coatings of the nickel – fluoroplastic system were offered. The influence of the fluoroplastic concentration on morphology of the received coatings was investigated. The some properties of the compositional coatings, in particular, the firmness to wear, the micro-hardness and porously, the firmness to corrosion, the friction coefficient with lubricant and without lubricant were studied. The exceeding of values of the firmness to wear (3 – 4 times) and the firmness to corrosion (5 – 7 times) for investigated compositional coatings nickel – fluoroplastic and the lowering of the dry friction coefficient (1,5 – 1,6 times) for the friction pair coating/steel by St45 trade-mark as compared with pure nickel were determined.

Keywords: compositional coating, anti-frictional properties, firmness to wear, firmness to corrosion, nickel.

Введение

Проблема создания материалов, обладающих высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, не теряет своей актуальности, поэтому, самосмазываемые и износостойкие композиционные покрытия все больше привлекают к себе внимание исследователей [1, 2].

Никель широко используется для электроосаждения защитных и защитно-декоративных покрытий. Однако, представляет практический интерес создание на его основе износостойких и самосмазывающихся композиционных покрытий [3-7]. В [8] рассмотрены вопросы формирования композиционных антифрикционных никелевых и никель-кобальтовых покрытий с частицами коллоидного графита. Показано, что износостойкость покрытий никель-графит, никель-кобальт-графит в 3 – 4 раза выше износостойкости покрытий без графита, а коэффициент трения в 1,5 раза ниже коэффициента трения обычных покрытий. Снижение износа обнаружено и при введении в никелевое покрытие частиц фторида кальция, а также при получении самосмазываемых и износостойких покрытий никель-графит, никель-графит-карбид кремния.

Включение в покрытия тугоплавких частиц карбидов, боридов, оксидов и других частиц приводит к увеличению их твердости и износостойкости. Так, например, износ покрытий никель-карбид вольфрама в 1,5 – 2 раза меньше износа покрытий никель-карбид хрома и никель-карбид титана, а коэффициент трения находится в пределах 0,12 – 0,17. Показано, что износ покрытий никель-карбид титана и никель-карбид кремния меньше износа никеля в 3 – 4,5 и 1,8 – 2,5 раза соответственно. При граничном трении со смазкой АМГ-10 и нагрузке 2 МПа износ покрытий никель-карбид титана

уменьшается в 8 раз по сравнению с износом хрома. Коэффициент трения никель-карбид титана составляет 0,2 при сухом трении и 0,18 при смазке. В условиях граничного трения износостойкость никелевых покрытий, содержащих частицы карбида хрома, вольфрама, увеличивается в 4 – 7 раз [2].

Модифицирование покрытия никель-бор карбидом вольфрама или фтористым кальцием повышает антифрикционные свойства сплава [9]. Например, износостойкость покрытий никель-бор-карбид вольфрама в 1,7 – 2 раза выше износостойкости никеля, а с введением фторида кальция снижается коэффициент трения в 1,8 – 2 раза при сохранении высокой износостойкости. Значительное уменьшение износа покрытий достигнуто в результате термообработки покрытий никель-фосфор-карбид кремния [1]. После термообработки их при температуре 370°С в течение 1 ч износ уменьшится на порядок по сравнению с износом исходных покрытий, а твердость при этом увеличивается в 2,5 раза.

Наиболее перспективными для упрочнения узлов сухого трения при больших скоростях скольжения и нагрузках являются покрытия типа металл – тугоплавкие частицы – самосмазывающиеся частицы [8]. Проанализируем возможность получения и свойства эффективных композиционных покрытий на основе никеля.

Результаты исследования и их обсуждение

Никель является хорошим конструкционным материалом, и поэтому на его основе износостойкие и самосмазывающие покрытия представляют определенный практический интерес. С никелем легко соосаждаются дисперсные частицы различной природы. Возможность их использования для получения КЭП определяется их физико-химическими свойствами. В первую очередь, это размер, форма и способность приобретать положительный заряд [8, 9]. Чем меньше размер и чем больше искажена кристаллическая решетка частиц, тем легче они захватываются неровностями поверхности металла. Приобретая положительный заряд, дисперсные частицы быстрее продвигаются к катоду и легче встраиваются в покрытие. Введение их в электролит существенно влияет на кинетику осаждения металла. Считается [10], что перенос частиц дисперсной фазы к катоду может осуществляться благодаря адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Достигнув катода, дисперсные частицы заращиваются разряжающимся металлом, вместе с адсорбированными катионами [8]. Фторопласт, будучи акцептором электронов, в растворе электролита склонен к приобретению отрицательного заряда. Это, в свою очередь, должно способствовать адсорбции на нем катионов никеля, так что в конечном итоге укрупненные дисперсные частицы, двигаясь к катоду, встраиваются в кристаллическую решетку осадка.

Для улучшения износостойкости никелевых покрытий было предложено в состав композиционного материала на основе никеля вводить фторопласт. Количество фторопласта в осадке зависит от вводимой в электролит концентрации фторопластовой эмульсии Ф-4Д-Э (ТУ6-05-041-508-79) (ФЭ), интенсивности перемешивания, состава, температуры и pH электролита, катодной плотности тока и т.д. Состав и свойства ФЭ приведены в работе [11].

При разработке электролита для нанесения композиционного покрытия никель-фторопласт за основу взяли хлоридный электролит никелирования [11], в который дополнительно вводили ФЭ. Разработанный электролит имеет следующий состав, г/л: хлорид никеля шестиводный 200 – 300; борная кислота 30 – 40; сахарин 1 – 2; 1,4-бутиндиол 0,5 – 0,8; ФЭ 0,1 – 0,8 мл/л. Режимы электролиза: pH 1,0 – 5,0; температура 20 – 60 °С; катодная плотность тока 0,5 – 9 А/дм^2; перемешивание механической мешалкой со скоростью 80 – 120 об/мин [11]. Значения физико-механических свойств композиционного покрытия никель-фторопласт, осажденных из разработанного электролита, приведены в таблице.

В отличие от никеля КЭП имеет шероховатую поверхность, микровыступы которой очевидно образуются при заращивании дисперсных частиц. Шероховатость растет с увеличение концентрации ФЭ в электролите.

Исследование морфологии покрытий никель-фторопласт в зависимости от содержания фторопласта в покрытии (0,08 и 0,5 мас. % соответственно) показали, что при переходе от никеля к композиционному покрытию никель-фторопласт микротопография поверхности осадков меняется.

В отличие от никеля, композиционное покрытие имеет шероховатую поверхность, микровыступы которой очевидно образуются при заращивании частиц дисперсной фазы. Анализ состава композиционного покрытия показал наличие в осадках фтора.

Свойства композиционного покрытия никель-фторопласт

Наименование параметров	Значения параметров
Износостойкость в условиях граничного трения со сталью Ст 45 при нагрузке 2 МПа, мкм/ч	0,52 – 0,84
Коэффициент сухого трения со сталью Ст 45	0,13 – 0,14
Коэффициент трения со смазкой СОЖ РВ-2 (3%)	0,11 – 0,12
Микротвердость, ГПа	5,6 – 6,3
Внутренние напряжения, МПа	280 – 345
Пористость при толщине 6 мкм, пор/см^2	1 – 4
Сцепление с основой из стали, меди и ее сплавов	Удовлетворяет ГОСТ 9.302-88
Содержание фторопласта, мас. %	0,9 – 3,1
Выход по току, %	97 – 99
Рассеивающая способность электролита (по Херрингу и Блюму), %	12 – 18
Стабильность электролита, %	100

Включение дисперсных частиц в покрытия приводит к структурным изменениям металлической матрицы, что сказывается на свойствах осадков. Увеличение износостойкости вероятно связано с тем, что фторопласт, который при электроосаждении включается в осадок, выполняет функции сухой смазки, размазываясь при трении по поверхности изделий. Т.е. на металлической поверхности формируется пластичный слой (трибополимерная пленка) с низким коэффициентом трения и низким сопротивлением сдвигу. Наличие фторопласта непосредственно в гальваническом покрытии и на его поверхности облегчит процесс образования трибополимерной пленки при добавлении смазки и еще более снизит коэффициент трения.

Износостойкость композиционного покрытия никель-фторопласт в 3 – 4 раза превышает износостойкость чистого никеля (1,8 – 2,4 мкм/ч), осажденного из хлоридного электролита [12], и в 1,5 – 2 раза хрома (1,1 – 1,3 мкм/ч), осажденного из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид 250, серная кислота 2,3 при температуре 60 °С, катодной плотности тока 60 А/дм^2 [13]. Коэффициент сухого трения для композиционного покрытия со сталью Ст 45 в 1,5 – 1,6 раза ниже, чем у никеля (0,21 – 0,22) и в 1,2 – 1,3 раза, чем у хрома (0,16 – 0,18). Это позволяет использовать композиционное покрытие никель-фторопласт в качестве износостойкого покрытия в машиностроении при небольших нагрузках. Указанное покрытие может эксплуатироваться при нагрузке до 2,5 МПа и скорости скольжения до 3 м/с. При увеличении нагрузки при трении на поверхности покрытия образуются “задиры”.

Коррозионная стойкость металла является важным показателем для покрытий. Наиболее правильное представление о коррозионной стойкости изделий может быть получено при испытаниях в естественных условиях эксплуатации (полевые и натурные испытания), но они являются продолжительными. Для определения коррозионной стойкости изделий обычно ограничиваются ускоренными коррозионными испытаниями [14]. Испытания коррозионной стойкости покрытий никель-фторопласт, осажденных из электролитов приведенных выше, и покрытия никель из хлоридного электролита [13] проводили с помощью метода «Corrodcote». Площадь прокородировавших участков относили к единице поверхности образца. Результаты коррозионных испытаний показали, что композиционные покрытия никель-фторопласт по коррозионной стойкости в 5 – 7 раз превосходят коррозионную стойкость чисто никелевые покрытия.

Выводы

1. Разработан хлоридный электролит для нанесения износостойкого композиционного покрытия никель- фторопласт состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 200 – 300; борная кислота 30 – 40; сахарин 1,0 – 2,0; 1,4-бутиндиол 0,5 – 0,8; ФЭ 0,1 – 0,6. Режимы электролиза: pH 1,0 – 5,0; температура 20 – 60 °С; плотность тока 0,5 – 9 А/дм^2; перемешивание со скоростью 80 – 120 об/мин.

2. Износостойкость композиционного покрытия никель-фторопласт превышает в 3 – 4 раза износостойкость чистого никеля и в 1,5 – 2 раза – хрома. Коэффициент сухого трения у КЭП ниже в 1,5 – 1,6 раза, чем у

никеля и в 1,2 – 1,3 раза, чем у хрома. Это позволяет использовать композиционное покрытие никель-фторопласт в качестве износостойкого покрытия взамен хрома при небольших нагрузках (до 2,5 МПа) и скоростях скольжения (до 3 м/с).

3. Коррозионная стойкость композиционного покрытия никель-фторопласт примерно в 5 – 7 раз превышает, коррозионную стойкость чистого никеля.

Список литературы

1. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.

2. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.

3. Иванов В.В., Щербаков И.Н. О структурообразовании химически осажденного никель-фосфорного покрытия, модифицированного политетрафторэтиленом // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. Науки. – 2006. – Прил. № 2. – С. 117-119.

4. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., и др. Анализ синергетического эффекта в электролитических покрытиях на основе никеля. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2007. – № 5. – С. 56-58.

5. Ivanov V.V., Balakai V.I., Ivanov A.V., Arzumanova A.V. Synergism in composite electrolytic nickel-boron-fluoroplastic coatings // Rus. J. Appl. Chem. – 2006. – T. 79. – № 4. – C. 610-613.

6. Ivanov V.V., Balakai V.I., Kurnakova N.Yu. et al. Synergetic effect in nickel-teflon composite electrolytic coatings // Rus. J. Appl. Chem. – 2008. – T. 81. – № 12. – C. 2169-2171.

7. Balakai V.I., Ivanov V.V., Balakai I.V., Arzumanova A.V. Analysis of the phase disorder in electroplated nickel-boron coatings // Rus. J. Appl. Chem. – 2009. – T. 82. – № 5. – C. 851-856.

8. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 303 с.

9. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. // Российский химический журнал. – 1999. – Т. 63. – № 3. – С. 63-65.

10. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Л.: ГНТИХЛ, 1960. – 192 с.

11. Балакай В.И. Закономерности электроосаждения никеля, серебра и сплавов на их основе: технологические, ресурсосберегающие и экологические решения: дис. … д-ра техн. наук. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2004. – 342 с.

12. Патент 2297476 РФ, МПК 7С 25D 15/00. Электролит для осаждения композиционного покрытия никель-фторопласт / В.И. Балакай, И.В. Балакай, Ю.Я. Герасименко. № 2005130886/02(034622); Заявл. 05.10.2005; Опубл. 20.04. 2007; Бюл. № 11.

13. Балакай В.И., Арзуманова А.В., Балакай К.В. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 12. – С. 1372-1378.

14. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний материалов (теория и практика). – М.: Металлургия, 1970. – 353 с.