



Рис. 2. Зависимость прочности сцепления от содержания карбидной фазы:

1-WC; 2-Cr₂C₃ Покрытие неоплавленное. Основа сплав ПР-Н70Х17С4Р4

Данные покрытия могут применяться при изготовлении деталей узлов трения, работающих со смазкой, деталей волочильного оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н.Чачин, Н.В.Спиридонов, М.А.Кардаполова и др. Термодинамика плазменного напыления механических смесей на основе самофлюсующихся сплавов // Вестн АН БССР. Сер. физ. - техн. наук. - 1987. - №3. - С.51-56.
2. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин // Н.В.Спиридонов, О.С.Кобяков, И.Л.Куприянов; Под ред. В.Н.Чачина. — Мн.: Вышэйшая школа, 1988. — 155 с.

УДК 621.357.7

Л.И. Степанова, Т.В. Мозолева, Т.И. Бодрых

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ОКСИД МОЛИБДЕНА ИЛИ ВОЛЬФРАМА

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Минск, Беларусь*

Создание металл-матричных материалов и покрытий с определенными функциональными свойствами - одно из важных направлений современных научных исследований. Композиционные электрохимические покрытия, представляющие собой

металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы неорганического или органического происхождения, являются примером таких материалов. Они сочетают свойства металла и дисперсной фазы и, как правило, характеризуются набором эксплуатационных характеристик, существенно превосходящих свойства соответствующих классических гальванических покрытий (коррозионной стойкостью, микротвердостью, повышенными износо- и жаропрочностью и др.) [1-5]. Получаются такие покрытия известными гальваническими методами с той лишь разницей, что вместо обычных гомофазных электролитов используются электролиты-суспензии, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы нано- или микрометрового (чаще всего 0,1-3 мкм [5]) размера. Интерес к такого рода системам обусловлен наличием не до конца реализованных к настоящему времени возможностей воздействовать на их состав и микроструктуру и тем самым изменять их свойства. Однако, до сих пор выбор, а также разработка различных вариантов технологических процессов получения композиционных электрохимических покрытий осуществляется в основном трудоемким методом индивидуального подбора рецептуры. Важным в этом направлении является выбор природы, формы и степени дисперсности вводимых твердых частиц. Процесс получения порошков твердой фазы высокой степени дисперсности с небольшим разбросом по размерам достаточно дорог, поэтому обоснование новых путей синтеза дисперсной фазы и исследование особенностей процесса соосаждения ее частиц с металлом являются достаточно актуальными.

Известно, что пленки и нано- или мелкодисперсные частицы некоторых оксидов (TiO_2 , WO_3 , MoO_3 , ZrO_2 , SnO , Al_2O_3 , In_2O_3) могут быть получены золь-гель методом [6]. Из перечисленных выше оксидов соединения вольфрама и молибдена получаются наиболее просто [7]: методом ионного обмена синтезируются прекурсоры - растворы соответствующих кислот, при хранении или термообработке которых протекают процессы полимеризации и дегидратации и формируются дисперсные оксиды. Несмотря на простоту синтеза и доступность исходных реагентов, до сих пор никто из исследователей не пытался применять синтезированные указанным способом ультрамалые частицы оксидов в качестве дисперсной фазы при формировании композиционных пленок «металл-оксид металла» из растворов электрохимическим путем.

Авторами данного сообщения проведено исследование, позволившее установить, что получаемые из коллоидных растворов ультрадисперсные оксиды молибдена (VI) и вольфрама (VI) могут быть использованы при формировании композиционных пленок «никель-оксид металла» и что такие композиционные материалы характеризуются повышенной износостойкостью.

Триоксиды молибдена (TM) и вольфрама (ТВ) синтезировались из растворов соответствующих кислот, получаемых методом ионного обмена между растворами

вольфрамата и молибдата натрия и сильнокислотным катионитом в Н-форме. Концентрации солей молибдена и вольфрама и скорость пропускания их растворов через катионит подбирались таким образом, чтобы растворы молибденовой и вольфрамовой кислот содержали как можно меньше примесей молибдата и вольфрамата натрия. Образцы ТМ получались посредством термообработки в различных условиях раствора молибденовой кислоты. Золи ТВ формировались при механических или ультразвуковых воздействиях на гели вольфрамовой кислоты, образующиеся при хранении растворов последней. Для синтеза оксидов обоих металлов использовались также приемы гидротермального воздействия на растворы соответствующих кислот при давлении 2-20 атм. В качестве металла-матрицы композиционных пленок (КП) изучаемого типа использовался никель, формируемый при электрохимическом восстановлении ионов этого металла из стандартного никелевого электролита, содержащего сульфат и хлорид этого металла, а также борную кислоту (рН=4,6-5,0) [8].

Исследование показало, что рентгеноаморфные частицы ТМ, получаемые при длительном (10 часов) термостатировании растворов молибденовой кислоты при температурах 60-90°C или кипячении разбавленных (0,1 моль/л и менее) растворов молибденовой кислоты, растворяются в электролите никелирования и поэтому непригодны для получения композитных пленок. Постепенно частично растворяются в электролите и кристаллические, но очень мелкие (с размерами 10-50 нм) частицы оксида, получаемые при выпаривании растворов молибденовой кислоты с концентрацией 0,001-0,1 моль/л, последующей термообработке сухого остатка при температуре $\geq 150^\circ\text{C}$ в течение 4 часов и его механического диспергирования. Формируемые при кипячении более концентрированных (0,5-1,0 моль/л) растворов молибденовой кислоты образцы ТМ содержат достаточно крупные частицы (до 7-9 x 2 мкм), характеризующиеся значительным разбросом по размерам. Установлено, что для синтеза относительно мелких и однородных по размерам (100-250 нм) частиц оксида округлой формы целесообразно использовать двустадийное кипячение вначале (до 3-4 минут) концентрированного (0,5-1,0 моль/л), а затем в течение 4 часов разбавленного до концентрации 0,1 моль/л раствора молибденовой кислоты. В процессе гидротермальной обработки (4 часа при давлении 5-20 атм) растворов молибденовой кислоты концентрации 0,1 моль/л формируется твердая фаза, состоящая из иглоподобных частиц и крупных образований в форме параллелепипедов, характеризующихся размерами от 100 нм до 10 мкм. Сформировавшиеся в условиях гидротермального синтеза и двуступенчатого кипячения частицы ТМ, как показал эксперимент, в электролите никелирования достаточно устойчивы.

Исследование показало, что введение ТМ в электролит в виде водной суспензии приводит к включению его частиц в состав композиционных пленок, что подтверждается данными спектрального анализа их состава и электронномикроскопического

(ЭМ) исследования морфологии их поверхности. Отметим, что в силу малых размеров и относительно небольшой массы процесс седиментации частиц ТМ из объема электролита практически не наблюдается, поэтому электролит-суспензия либо совсем не перемешивается, либо перемешивается периодически (раз в 10-15 мин). При концентрации оксида в количестве 0,1-3 г/л средняя скорость осаждения композиционных пленок из электролитов-суспензий практически не отличается от скорости осаждения пленок никеля, при содержании оксида 5 г/л она снижается, при повышении же его концентрации до 8 г/л и более осаждение металлической пленки на катоде подавляется. С возрастанием концентрации ТМ в электролите от 0,5 до 3 г/л его содержание в КП увеличивается от 4 до 9 масс.% (табл. 1).

Оценка износостойкости КП, осуществлявшаяся путем определения потери массы в результате процесса сухого трения (при нагрузке 0.8 кг/см² в течение определенного времени в относительных единицах в сравнении с пленками никеля), показала, что максимальной прочностью в условиях трения характеризуются композиционные пленки, осажденные при содержании оксидной фазы в электролите 0,5 г/л (содержание ТМ в пленках при этом составляет 4 масс.%), причем самыми прочными оказываются пленки, в состав которых включаются наиболее мелкие частицы. С возрастанием концентрации частиц оксида в электролите устойчивость к истиранию падает, и при содержании оксида в электролите 5г/л износостойкость ниже, чем аналогичный параметр для пленок никеля.

Таблица 1

Данные об износостойкости композиционных пленок «никель-ультрадисперсные частицы триоксида молибдена»

Концентрация ТМ в электролите, г/л	Содержание ТМ в КП, масс. %	Износостойкость, ед. отн.
0 (пленки никеля)	-	1
0,5*	4	27
1,0*	6	4
3,0*	9	3
0,5 **	4	10

частицы оксида сформированы при двухстадийном кипячении раствора молибденовой кислоты; ** - продукт гидротермального синтеза при давлении 10 атм.

При введении в электролит и соосаждении с никелем частиц оксида, полученных в процессе гидротермального синтеза, износостойкость композиционных пленок также превышает износостойкость никеля, но уступает по этому параметру пленкам, осажденным в присутствии в растворе оксидных частиц, полученных в результате двухстадийного кипячения. Прочность композиционных пленок с внедренными частицами MoO₃ на истирание увеличивается в результате их термообработки при 500°С в атмосфере аргона в течение 4 часов.

Как показало исследование, ультрадисперсный триоксид вольфрама также может включаться в пленки никеля и улучшать их механические свойства. В отличие от молибденовой кислоты, растворы вольфрамовой кислоты при их старении в обычных условиях формируют гели, которые самопроизвольно либо при механических воздействиях разного рода разрушаются с формированием кристаллических частиц гидратированного триоксида вольфрама (ТВ). С использованием метода ЭМ установлено, что в суспензии, полученной при механическом разрушении геля ТВ, присутствуют как крупные четко ограниченные частицы достаточно правильной формы с размерами от 0,3 до 1,5 мкм, так и состоящие из мелких частиц рыхлые неопределенной формы образования с размерами 30-300 нм. Использование ультразвука для разрушения геля незначительно изменяет картину. При введении же в свежеполученный раствор вольфрамовой кислоты катионоактивного поверхностно-активного вещества возрастает индукционный период процесса гелеобразования и крупные четко ограниченные частицы ТВ в суспензии уже не регистрируются, фиксируются лишь агломераты мелких частиц неправильной формы.

При гидротермальном синтезе форма и размеры частиц ТВ зависят от используемого давления. При давлении 10 атм. формируются частицы двух типов: своеобразные «снежинки» или «звездочки», длина элемента которых составляет 300-350 нм, а толщина 20-70 нм, и такие же четко ограниченные четырехгранники, как в суспензиях, сформировавшихся при созревании и разрушении гелей вольфрамовой кислоты, но с меньшими (50-100 нм) размерами. С возрастанием давления до 15 атм. четырехгранники исчезают и остаются только частицы в форме снежинок-звездочек с несколько большей толщиной звеньев 30-100 нм при той же длине.

При введении ТВ в виде суспензии в раствор для электрохимического осаждения никеля формируются композиционные пленки, содержащие частицы оксида вольфрама. Поскольку эти частицы в силу их достаточно большой массы относительно быстро подвергаются седиментации из объема электролита, процесс осаждения КП необходимо проводить при обязательном механическом перемешивании. В присутствии в электролите ТВ дисперсные частицы всех размеров включаются в пленки, их количество зависит от концентрации оксида в растворе и условий перемешивания и может колебаться от долей до 9 масс. % в расчете на вольфрам. Скорость осаждения КП ниже, чем скорость осаждения никеля, причем степень торможения процесса зависит как от способа синтеза, размера частиц и концентрации вводимого оксида, так и от наличия поверхностно-активного вещества и условий перемешивания.

Износостойкость композиционных пленок никель - триоксид вольфрама также превышает износостойкость никелевых покрытий. Потери массы лучших образцов КП с инкорпорированными частицами триоксида вольфрама в 7-10 раз меньше, чем

для пленок никеля.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность применения ультрадисперсных частиц оксидов молибдена и вольфрама для введения в электролит никелирования с целью повышения износостойкости никель-матричных пленок. Использование таких частиц в качестве дисперсной фазы при формировании композиционных пленок открывает достаточно широкие возможности варьирования физико-механических свойств последних за счет изменения природы, особенностей синтеза, размеров и количества вводимых в состав композитных пленок ультрадисперсных частиц оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. - М.:Химия, 1983. - 200 с.
2. Сайфуллин Р.С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. - М.: Химия, 1990. - 240 с.
3. Антропов Л.И., Лебединский Ю.М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. - Киев: Техника, 1986. - 200 с.
4. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. - Кишинев: Штиинца, 1985. - 240 с.
5. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. // Росс. химич. журн. - 1999. - Т. 43, № 3-4. - С. 63-67.
6. Yuan J., Tsujikawa S. // J. Electrochem. Soc. - 1995. - Vol. 142. - № 10. - P. 3444-3450.
7. Yumashev K.V., Malyarevich A.M., Posnov N.N. et. all. // Chem. Physics Letters. - 1998. - Vol. 288. - P. 567-575.
8. Гальванотехника. Справочник. - М.: Металлургия, 1987. - 735 с.

УДК 621.357

Л.И.Степанова, О.Г.Пуровская

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Pb-Sn-Sb (Cu) НА СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Минск, Беларусь*

Ежегодные потери металла от трения и износа в высокоразвитых капиталистических странах составляют до 4-5% валового национального дохода. Один из путей снижения таких потерь - разработка новых технологий нанесения антифрикционных покрытий на детали, работающие в условиях трения (подшипники, втулки, направляющие вкладыши и т.п.). Такие покрытия должны обладать хорошей прирабатываемостью (отсутствие «задиоров», способствующих разрушению покрытия при трении), износостойкостью, низким коэффициентом трения и малым износом контактирую-