

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-

щего материала. Использование метода гальванического нанесения антифрикционных покрытий из растворов позволяет проводить процесс при низких температурах и одновременно обрабатывать большое количество деталей. Кроме того, за счет использования специальных приспособлений для крепления деталей, анодов сложной формы и экранов существует возможность размерного нанесения покрытий, что устраняет необходимость последующей механической обработки. Появление в активе гальваников высокоскоростных электролитов, обеспечивающих нанесение покрытий со скоростью 1-1,5 мкм/мин, возможность регулирования пространственной геометрии деталей, отсутствие термического воздействия в процессе нанесения покрытия наряду с вышеперечисленными достоинствами, а также изменения в соотношении стоимости материалов и энергоносителей для различных способов нанесения антифрикционных покрытий в настоящее время делают метод электрохимического осаждения вполне конкурентоспособным в сравнении с другими методами, в частности, методами наплавки или напыления.

Высокими антифрикционными характеристиками характеризуется свинец. Коэффициент трения свинца по стали - один из самых низких и составляет 0,05-0,06. Высокая коррозионная стойкость свинца в различных средах в сочетании с таким коэффициентом трения позволяет использовать его пленки для нанесения на специальные подшипники качения и скольжения. Легирование свинца другими металлами придает его поверхности новые свойства. Наибольшее распространение в промышленности нашли сплавы свинца с оловом. Сплавы, содержащие до 5-25 % олова, применяются как антифрикционные, причем стойкость их в маслах увеличивается с повышением содержания олова в сплаве [1-6]. Введение в свинцовооловянистые сплавы небольших количеств третьего компонента позволяет улучшить свойства и расширить области их применения. Наиболее известными из тройных сплавов на свинцовооловянистой основе являются сплавы с медью и сурьмой, обеспечивающие хорошую прирабатываемость, большую износостойкость и стойкость против эрозии [1, 6-9]. О возможности нанесения антифрикционных покрытий свинец-олово-сурьма упоминалось еще в появившейся в пятидесятые годы работе [10]. Позже было показано [6-9, 11], что введение в двойные сплавы свинец-олово третьего компонента (преимущественно сурьмы или меди) может существенно улучшить их физико-механические свойства. По данным [8] скорость усталостного разрушения покрытий из сплавов Pb-Sn-Sb или Pb-Sn-Cu в 5 раз меньше, чем скорость усталостного разрушения сплавов Pb-Sn (10% Sn).

В данном сообщении представлены результаты, касающиеся разработки технологического процесса электроосаждения антифрикционных покрытий трехкомпонентными сплавами Pb-Sn-Sb(Cu) на сплав алюминия АМО 1-20.

Алюминий - один из наиболее химически активных металлов, достаточно легко

вступающий в реакции как со щелочами, так и с кислотами, поэтому технологические процессы нанесения металлических покрытий на алюминиевые сплавы отличаются достаточно высокой сложностью и многостадийностью [11]. При разработке нового технологического процесса гальванического нанесения металлического покрытия на сплав алюминия необходимо не только обосновать условия проведения каждой из операций техпроцесса (подготовка поверхности, нанесение никелевого подслоя, осаждение собственно антифрикционного покрытия), что само по себе представляет достаточно сложную экспериментальную задачу, но и согласовать условия их проведения между собой, чтобы получить на выходе оптимальный результат.

Подготовка поверхности Основная цель подготовки поверхности - удаление жировых загрязнений и создание требуемого микрорельефа.

Обезжиривание. Удаление жировых и механических загрязнений происходит при обезжиривании поверхности. Осуществляется обезжиривание преимущественно в щелочных растворах, содержащих тринатрий фосфат и соду. В процессе обезжиривания происходит и подтравливание поверхности алюминиевого сплава, поскольку рН раствора обезжиривания достаточно высок. Для обезжиривания нами использовался раствор, содержащий тринатрий фосфат и карбонат натрия в количестве 30 г/л. Испыгывались химический и электрохимический режимы обезжиривания. В первом случае в раствор дополнительно вводилось поверхностно-активное вещество (синтанол ДС-10) в количестве 2 г/л, процесс проводился при 50-60°C в течение 5-10 мин. Во втором случае температура электролита варьировалась в пределах 30-80°C, длительность - в пределах 1-10 мин, плотность тока изменялась от 2 до 10 А/дм², использовался катод из нержавеющей стали. Установлено, что наиболее целесообразно использовать электрохимический режим обезжиривания. В этом случае высокое качество очистки поверхности, гарантирующее хорошее качество никелевого подслоя (отсутствуют поры, пitting, покрытие характеризуется равномерностью и плотностью), достигается при более низкой температуре электролита и меньшей длительности процесса. Рекомендуемые условия обезжиривания: содержание компонентов Na₂CO₃ - 30г/л, Na₃PO₄ - 30 г/л, T= 40-45°C, i = 2-3 А/дм², длительность процесса 2-4 мин.

Травление. Травление сплавов алюминия можно осуществлять как в щелочных, так и кислых травящих растворах [5,11]. Как показало данное исследование, применительно к используемому сплаву этот процесс целесообразно проводить в щелочных растворах при содержании едкого натра 100-150 г/л в присутствии добавок окислителей (K₂Cr₂O₇, NaNO₂) и хлорида натрия, регулирующего скорость процесса. Травление проводится при температуре 50-55°C в течение 1-3 мин, после травления образец необходимо кратковременно (до 20 с) обработать в известных растворах ос-

ветления.

Нанесение никелевого подслоя. При разработке технологического процесса нанесения антифрикционного слоя на сплав алюминия на первой стадии исследования перед нанесением промежуточного никелевого покрытия использовалась цинкатная обработка. Однако сопоставление качества финишного покрытия формируемого на никелевом подслое после цинкатной обработки и без ее использования показало, что вероятность появления вздутий за счет наводороживания в обоих случаях примерно одинакова, при использовании же цинкатной обработки процесс значительно более трудоемок. Поэтому в основной части исследований упор был сделан на поиск и оптимизацию условий применения раствора прямого (непосредственного) никелирования алюминиевого сплава. Из рекомендованных в литературе растворов [5,11] оказались пригодными электролиты, содержащие дополнительно к основным компонентам по 2 г/л фторида натрия и персульфата калия. Анализ качества никелевого покрытия (оценивалась пористость, равномерность, плотность покрытия и скорость осаждения) показал, что при использовании таких электролитов, формируется плотное полублестящее практически беспористое никелевое покрытие. Завешивать детали в эти растворы рекомендуется под током, осаждение проводить с толчком тока в 2-3 раза превышающим рекомендуемый в первую минуту осаждения.

Нанесение антифрикционного слоя Pb-Sn-Sb. Для осаждения антифрикционных покрытий большой толщины на основе сплавов свинца наиболее целесообразно использовать борфторидные электролиты, отличающиеся высокой скоростью осаждения, близким к 100% выходом по току, простым составом и контролем электролита, возможностью эксплуатации при комнатной температуре. При разработке конкретной рецептуры растворов с учетом литературных данных принималась во внимание необходимость получения антифрикционных сплавов Pb-Sn-Sb (Cu) определенного состава (до 5-12 вес.% олова и 2-6 вес.% сурьмы или меди), характеризующихся требуемым комплексом физико-механических свойств, и достаточно высокой (≥ 1 мкм/мин) скоростью осаждения.

Стандартные потенциалы восстановления ионов олова, свинца и сурьмы (меди) в кислых растворах составляют, соответственно, $-0,136$, $-0,126$ и $+0.200$ ($+0.37$) В. Установлено, что из смешанных растворов борфторидов свинца и олова при низких плотностях тока осаждается преимущественно свинец. Однако с повышением плотности тока перенапряжение осаждения свинца возрастает и скорость осаждения обоих металлов оказывается примерно пропорциональной их содержанию в электролите. Стандартные потенциалы восстановления сурьмы и меди намного положительнее стандартных потенциалов свинца и олова. При перемешивании электролита и малых плотностях тока осаждается преимущественно сурьма или медь. При повышении плотности тока в растворах с небольшим содержанием соли сурьмы или меди

возникает концентрационная поляризация по сурьме (меди) и уже при умеренных плотностях тока эти металлы осаждаются пропорционально ее содержанию в электролите. Таким образом, для достижения поставленной цели - осаждения сплава на основе свинца и сопоставимыми небольшими количествами олова и сурьмы (меди) - электролиты должны преимущественно содержать соль свинца, в меньших количествах - соль олова, и в еще меньших - соль сурьмы (меди).

С целью обоснования оптимального соотношения концентраций солей соосаждающихся металлов было проведено исследование влияния концентрации этих солей на состав сплава. Установлено, что возрастание содержания соли свинца от 50 до 200 г/л приводит к резкому снижению содержания олова в сплаве и некоторому уменьшению содержания сурьмы (меди) при их зафиксированном содержании в растворе. Изменение содержания соли олова в электролите от 5 до 50 г/л приводит к возрастанию содержания этого металла в сплаве, в то время как содержание сурьмы (меди) остается практически постоянным. С возрастанием содержания соли сурьмы (меди) в растворе от 1 до 10 г/л содержание этого металла в сплаве возрастает, концентрация же олова изменяется незначительно. Учитывая рекомендуемое содержание металлов в покрытии концентрацию их солей в электролите (в расчете на металл) можно варьировать в пределах: Pb - 60-72 мол.%, Sn - 23-32 мол.%, Sb(Cu) - 4-8 мол.%. Конкретное содержание солей восстанавливаемых металлов и катодная плотность тока определяют скорость всего процесса и состав осаждающегося сплава.

Кроме основных компонентов в электролит рекомендуется вводить от 50 до 110 г/л свободной борфтористоводородной кислоты, до 25 г/л борной кислоты, а также резорцин (5-7 г/л) и желатину (0,5-1,0 г/л) для улучшения рассевающей способности электролита и улучшения качества осадка.

Условия осаждения. На состав осаждающегося сплава и скорость осаждения влияют условия проведения процесса электролиза: температура раствора, плотность тока, условия перемешивания. Экспериментально установлено, что с ростом плотности тока содержание олова в сплаве заметно возрастает, а сурьмы - падает. Для осаждения оптимального состава сплава плотность тока необходимо поддерживать на уровне 3-4 А/дм². Перемешивание существенно влияет на состав сплава: с увеличением его интенсивности содержание олова падает, сурьмы же несколько возрастает. Поэтому процесс рекомендуется проводить при умеренном перемешивании электролита с помощью механической мешалки. Температура электролита также сказывается на составе сплава: ее повышение приводит к снижению содержания олова и некоторому возрастанию содержания сурьмы в сплаве. Однако, изменение температуры в пределах 18-25°C практически не сказывается на составе сплава, поэтому процесс рекомендуется проводить при комнатной температуре.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана техноло-

гия нанесения антифрикционных покрытий сплавом Pb-Sn-Sb (Cu) из борфтористоводородного электролита, позволяющая осуществлять наращивание со скоростью до 1-1,5 мкм/мин и получать покрытия хорошего качества при толщине до 200-250 мкм. Оптимизированы составы электролитов и условия проведения операций техпроцесса - обезжиривания, травления, осветления, никелирования, нанесения антифрикционного покрытия. Разработаны методики анализа растворов никелирования и осаждения сплава Pb-Sn-Sb (Cu) по основным компонентам. Предложены маршруты корректировок растворов при их длительной эксплуатации.

Доказана применимость разработанной технологии для восстановления вкладышей подшипников автомобиля ГАЗ-53. В процессе натурных испытаний моторов, содержащих отремонтированные вкладыши, установлено, что длина пробега автомобиля после ремонта не уступает гарантированной длине пробега мотора с новыми вкладышами, стоимость же восстановленных деталей составляет 20-40 % от стоимости новых деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельский М.А., Иванов А.Ф.. Электроосаждение металлических покрытий. - М.: Металлургия, 1985. - 288 с.
2. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1991. - 384 с.
3. Инженерная гальванотехника в приборостроении. - М.: Машиностроение, 1977. - 512 с.
4. Гинберг А.М., Иванов А.Ф. Износостойкие и антифрикционные покрытия. Университет технического прогресса в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1981. - С. 37-41.
5. Гальванические покрытия в машиностроении. Т.1. - М.: Машиностроение, 1985. - 480 с.
6. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. - Л.: Машиностроение, 1977. - 96 с.
7. Putnam R.T, Roser E.J.// Plating. - 1955. - Vol. 42. - № 9. - P. 1133-1136.
8. Ohler J.B. // Metal Finish. - 1982. - Vol.80. - № 12. - P. 35-36.
9. Иванов А.Ф. Функциональные и защитно-декоративные гальванические покрытия. - М.: МДНТП, 1984. - С. 87-93.
10. Вестник машиностроения. - 1951. - № 3. - С.69-70.
11. Лукомский Ю.Я., Горшков В.К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. - Л.: Химия, 1985. - 184 с.