

УДК 620.179 + 621.357.7

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ НАНОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ WO_3 , MoO_3 , $W_xMo_{1-x}O_3$

Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридова Т. В., Казаченко В. П.,
Киселевский О. С.

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

Электролитическое получение композитов состоит в возможности внедрять в формирующийся на катоде слой (металлическую матрицу) взвешенные в электролите нерастворимые частицы [1]. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) несут из известных или вновь предлагаемых электролитов, модифицированных добавками высокодисперсных порошков или микроволокон.

Процессы осаждения композиционных покрытий пока мало изучены, существуют определенные сложности в сохранении стабильности растворов при введении в них дисперсной фазы, необходимости поддержания дисперсных частиц во взвешенном состоянии в объеме электролита. Для достижения конкретных и устойчивых свойств покрытий необходимо, в первую очередь, точное знание свойств вещества дисперсной фазы. В настоящее время зачастую разработка новых типов КЭП сдерживается трудоемкостью или высокой себестоимостью процесса получения частиц дисперсной фазы, что обусловлено несистематизированностью подходов и методов целенаправленного синтеза твердотельных структур с заданными размерными и морфологическими характеристиками.

Авторами работ [2–4] впервые в процессах формирования КЭП в качестве дисперсной фазы были использованы высокодисперсные оксиды вольфрама и молибдена, и было установлено, что инкорпорирование таких частиц в никелевую матрицу приводит к повышению износостойкости композитов Ni-оксид даже при невысоком (1–4 масс. %) содержании дисперсной фазы. В процессе исследований в [2–4] была показана возможность эффективного управления размерными, структурными и морфологическими характеристиками оксидных частиц при их синтезе из водных растворов, а также установлено, что наличие собственной редокс-активности способствует капсулированию частиц оксида в никелевой матрице, а это, в свою очередь, благоприятно сказывается на уровне адгезии внедряемых частиц и является важным фактором, влияющим на микрогеометрию и механические свойства поверхности получаемой композитной пленки.

Целью данной работы являлось исследование механических, триботехнических свойств а также процесса приработки тонкопленочных композитов никель – индивидуальные или смешанные оксиды вольфрама и/или молибдена (WO_3 , MoO_3 , $W_xMo_{1-x}O_3$) в паре трения со сталью.

Методика эксперимента

КЭП на основе никеля формировали при электрохимическом восстановлении ионов этого металла из стандартного никелевого электролита, в который вводились высокодисперсные оксиды вольфрама (молибдена) или смешанные оксиды этих металлов в виде порошка или суспензии в количестве 0,5 г/л. Ультрадисперсные частицы индивидуальных оксидов вольфрама (молибдена) синтезировали при термическом, механическом и ультразвуковом воздействиях на растворы молибденовой и гели вольфрамовой

кислот. В зависимости от условий синтеза размеры частиц варьировались в пределах от 10–50 нм до 3–5 мкм для WO_3 , и от 30–250 нм до 1–10 мкм для MoO_3 [2–4]. Наряду с частицами индивидуальных оксидов, по специальным методикам (прекурсор для получения оксидов получался путем ионного обмена – способ I, или при подкислении растворов соответствующих солей – способ II) синтезировались [5] и вводились в электролит частицы смешанных оксидов вольфрама и молибдена $W_xMo_{1-x}O_3$ тех же размеров в той же концентрации.

Триботехнические испытания осуществляли по схеме шар–плоскость при возвратно-поступательном скольжении индентора на микротрибометре ММТ при средней скорости трения 13,5 мм/с и нагрузке на индентор 0,2 Н, что соответствовало начальному давлению в зоне контакта 12 МПа. Длина дорожки трения составляла 13 мм. КЭП наносили на шаровые инденторы диаметром 6 мм, выполненные из закаленной до 56–58 HRC стали 45. В этом случае контртелом являлась плоская подложка из закаленной до 56–58 HRC стали 45 с микрошероховатостью поверхности $R_a < 0,05$ мкм. Трение осуществлялось при граничной смазке моторным маслом, а также без смазки. Величина линейного износа определялась по размеру пятен износа покрытия на шаровом инденторе после фиксированного числа циклов истирания с помощью оптического микроскопа МИМ-7. В процессе испытаний регистрировалось также изменение коэффициента трения.

Вторая серия триботехнических испытаний проводилась на машине трения СМТ-1 по схеме вал–частичный вкладыш в условиях граничной смазки, при давлении в зоне контакта от 0,2 до 2 МПа и скорости трения 0,5 м/с. В качестве контртела был использован полированный до $R_a < 0,05$ мкм ролик диаметром 40 мм, выполненный из закаленной 56–58 HRC стали 45. Испытуемые покрытия толщиной 30 мкм наносились на частичные вкладыши с площадью поверхности трения 200 мм², выполненные из стали ШХ15. Испытания проводились до установления стабильной величины коэффициента трения.

Морфология исходной поверхности покрытий исследовалась при помощи сканирующего микроскопа LEO-1420. Профили поверхности покрытий и дорожек трения исследовались на профилометре «Калибр», подключенном к компьютеру через аналогово-цифровое устройство. Микротвёрдость покрытий измеряли по стандартной методике на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 200 г.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что микротвёрдость исследуемых пленок определяется как размерами частиц дисперсной фазы и их концентрацией в электролите, так и природой частиц и методом их синтеза. При одинаковой концентрации в электролите (0,5 г/л) и примерно равном содержании в композитной пленке (1,0–1,5 масс. %) максимальная микротвёрдость, равная 5,7–6,1 ГПа, зафиксирована для композитов с инкорпорированными частицами смешанного оксида. Инкорпорирование частиц индивидуальных оксидов приводит к возрастанию микротвёрдости только в случае ультрадисперсного MoO_3 (до 4,9 ГПа). Для микродисперсного оксида молибдена или оксида вольфрама этот параметр лишь незначительно превышает аналогичный показатель для никеля без дисперсных частиц (3,05–3,75 и 3,05–3,50 ГПа, соответственно).

Включение в состав пленок частиц (1,0–1,5 масс.%) как индивидуальных, так и смешанных оксидов существенно изменяет их морфологию: они становятся более мелкодисперсными (рис. 1). По результатам профилометрических измерений при базовой длине профиля 3 мм, шероховатость поверхности КЭП Ni-MoO₃·WO₃ со смешанным оксидом составляет $R_a = 4,3 \pm 0,4$ мкм и вдвое превышает шероховатость никелевого покрытия $R_a = 2,3 \pm 0,3$ мкм (табл. 1).

Введение в электролит частиц как индивидуальных, так и смешанных оксидов вольфрама и молибдена в концентрации 0,1–1,0 г/л заметно влияет на триботехнические свойства композитных пленок. Установлено, что интенсивность их изнашивания зависит от природы оксида, концентрации дисперсных частиц в электролите, их размеров и условий испытаний, в частности, используемой нагрузки. Так, при испытании на машине трения СМТ-1 в условиях граничной смазки при давлении 0,4 МПа и скорости 0,5 м/с интенсивность изнашивания композитов Ni–MoO₃ в зависимости от содержания оксида в электролите (концентрация изменялась от 0,01 до 0,5 г/л) составляла 0,50–0,89·10⁻⁷, а композитов Ni–WO₃ – 0,6–1,46·10⁻⁷ (для никеля в тех же условиях 2,3·10⁻⁷). Анализ влияния на интенсивность изнашивания нагрузочного параметра показал, что никелевые покрытия начинают разрушаться при нагрузке порядка 0,6 МПа, а композиты могут продолжать эксплуатироваться и при нагрузке 1–2 МПа и более (табл. 2).

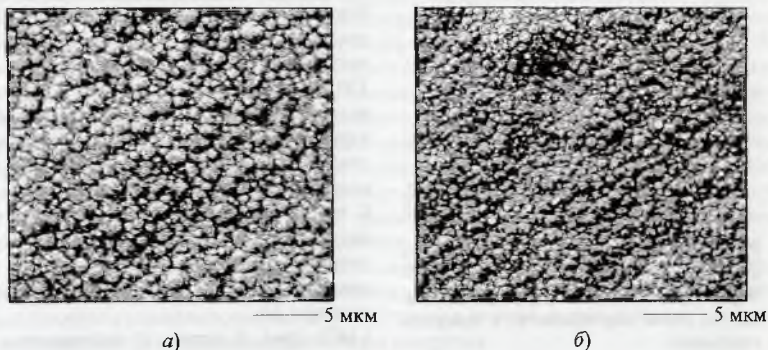


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности электрохимически сформированной пленки никеля (а); композитной пленки Ni–MoO₃ (содержание оксидных частиц в электролите – 0,5 г/л, $t = 20^\circ\text{C}$, $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$) (б). Сканирующая ЭМ.

Таблица 1. Параметры топографии исходной поверхности никелевых покрытий и КЭП и поверхности после проведения трибологических испытаний

Состав покрытия	Шероховатость R_a , мкм исходных пленок	Шероховатость R_a , мкм после испытаний
Ni	2,3 ± 0,3	4,9 ± 0,2
Ni+MoO ₃	3,4 ± 0,5	2,2 ± 0,3
Ni+WO ₃ ·MoO ₃	4,3 ± 0,4	2,9 ± 0,4
Ni+WO ₃	2,1 ± 0,3	2,3 ± 0,3

Таблица 2. Результаты испытаний на машине трения СМТ-1 при различных значениях нагрузки ($V = 0,5 \text{ м/с}$)

Образец	Контактное давление, МПа / Интенсивность изнашивания, ·10 ⁻⁷								
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,6	1,8	2,0
Ni	2,07	2,30	4,02	-	-	-	-	-	-
Ni+WO ₃	0,52	0,89	0,6	-	0,77	0,77	1,07	1,07	4,02
Ni+MoO ₃	0,68	0,75	-	1,52	3,82	-	-	-	-

Инкорпорирование в объем композита крупных частиц оксидов во всех случаях приводит к менее выраженному эффекту упрочнения матрицы металла, чем мелких частиц: при введении в электролит WO₃ или MoO₃ в количестве 0,5–1,0 г/л интенсив-

ность изнашивания композитов, содержащих нанометровые частицы, в 3–3,5 раза ниже, чем композитов, содержащих микрометровые частицы оксида.

Определяемый в условиях граничной смазки коэффициент трения композитов с инкорпорированными частицами индивидуальных оксидов вольфрама или молибдена в зависимости от размеров и морфологии частиц может изменяться от 0,1 до 0,6. Низкий коэффициент трения $f \leq 0,1$ характерен для пленок, содержащих, как правило, частицы размером более 1 мкм, имеющие слоистое строение. Особенностью таких композитных пленок является значительное снижение коэффициента трения за цикл испытаний по мере нагружения от 0,4–0,6 (в период приработки) до 0,1 и ниже. Для композитов, содержащих ультра- и нанодисперсные частицы оксидов, регистрируется более высокий коэффициент трения $f = 0,25–0,6$. Для всех покрытий с ростом нагрузки зафиксировано линейное увеличение коэффициента трения.

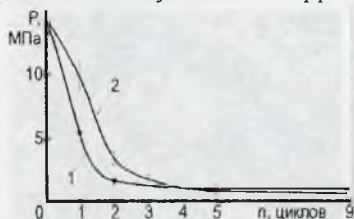


Рис. 2. Кинетика изменения контактного давления в зоне трения КЭП Ni-W_xMo_{1-x}O₃ (1) и никеля (2) при испытании по схеме шар-плоскость в присутствии смазки

при котором величина интенсивности изнашивания снижается до $I_L = 1 \cdot 10^{-9}$ (рис. 3, кривая 1). Для покрытия из чистого никеля период установившегося режима изнашивания обнаружить не удалось. Интенсивность изнашивания на протяжении 9 тыс. циклов истирания практически не изменяется и составляет величину порядка $1 \cdot 10^{-7}$. При равных контактных давлениях порядка 1 МПа, что соответствует 4 тыс. циклов испытаний (рис. 3, кривые 1, 2), интенсивность изнашивания КЭП составляет $2 \cdot 10^{-9}$, что в 50 раз ниже интенсивности изнашивания покрытия никеля. При этом значение I_L при практически постоянном давлении продолжает снижаться и после 9 тыс. циклов составляет $1 \cdot 10^{-9}$ (рис. 3).

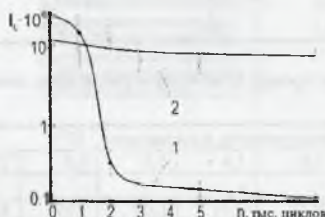


Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности изнашивания КЭП Ni-MoO₃-WO₃ (1) и никелевых покрытий (2) при испытании по схеме шар-плоскость в присутствии смазки.

Изучение кинетики изнашивания КЭП с ультрадисперсными инкорпорированными частицами Ni-W_xMo_{1-x}O₃ размерами порядка 100 нм показало, что вплоть до 2 тыс. циклов истирания имеет место период приработки, характеризующийся интенсивным увеличением номинальной площади контакта и, как следствие, снижением контактного давления. В этот период величина линейной интенсивности изнашивания I_L достигает $2,2 \cdot 10^{-7}$. В процессе дальнейших испытаний (до 9 тыс. циклов) по мере уменьшения контактного давления до

1 МПа (рис. 3, кривая 1) наблюдается переход к режиму установившегося изнашивания,

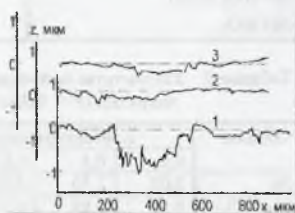


Рис. 4. Поперечные профилограммы дорожек трения на стальном контртеле после 2000 циклов истирания по схеме шар-плоскость без смазки. 1 – Ni, 2, 3 – композит Ni+MoO₃-WO₃. Оксид синтезировался по способу I (2), по способу II (3).

По результатам анализа профилограмм дорожек трения установлено, что величина износа стального контртела при трении по ней шарового индентора с покрытием из никеля в восемь раз превышает износ стали при трении по ней индентора с композиционным покрытием $Ni + W_xMo_{1-x}O_3$ (рис. 4).

Суммарный линейный износ пары трения КЭП $Ni-W_xMo_{1-x}O_3$ – сталь при установленном режиме изнашивания (2000–9000 циклов истирания) составляет 0,2 мкм, в то время как суммарный износ пары Ni –сталь – 18,6 мкм.

Исследования процессов трения пар КЭП $Ni-MoO_3 \cdot WO_3$ – сталь и никель–сталь в отсутствии смазки позволили выяснить различия в механизмах процессов изнашивания поверхностей исследуемых покрытий и стали. При исследовании дорожек трения на стальном контр-теле, контактировавшем с никелем, с помощью оптического микроскопа выявлены следы переноса и задиры, что является признаком адгезионного механизма изнашивания, а также царапины, расположенные в направлении относительного перемещения тел, являющихся результатом абразивного механизма изнашивания. По этим признакам при трении по стали покрытий из никеля установлено преобладание адгезионного механизма изнашивания. Процесс абразивного изнашивания в этом случае менее выражен. Преобладание адгезионного механизма изнашивания связано с тем, что, значительно уступая по твердости закаленной стали, материал покрытия пластически деформируется и, разрушаясь, легко переносится на поверхность контр-тела. Наблюдающееся в дальнейшем трение никелевого покрытия по поверхности, содержащей следы его переноса, представляет собой трение однородных материалов, приводящее к увеличению роли адгезионного взаимодействия.

При трении приблизительно равных по микротвердости, но различных по физико-химическим свойствам КЭП и стали, материалы индентора и контртела претерпевают только процессы взаимного микрорезания, которые в данном случае приводят к значительно меньшему износу, как покрытия, так и контртела.

Исследование морфологии дорожек трения (размер в направлении перпендикулярно трению составлял 10 мм), сформировавшихся в результате трибологических испытаний никелевых КЭП в отсутствие смазки по схеме вал-плоскость, показало, что при изменении контактного давления от исходного 70 МПа до 2,5 МПа по прошествии 300 м пути трения, шероховатость КЭП снижается и достигает значений $R_a = 2,2-2,9$ мкм. При тех же условиях истирания шероховатость никелевого покрытия возрастает более чем в два раза и достигает $R_a = 4,9 \pm 0,2$ мкм (табл. 1).

Заключение

Таким образом, инкорпорирование в матрицу электролитических никелевых покрытий ультрадисперсных частиц индивидуальных оксидов вольфрама или молибдена значительно изменяет их морфологию, механические и триботехнические свойства. При сосаждении указанных оксидов с никелем покрытия становятся более мелкозернистыми, их микротвердость, в зависимости от природы и размеров оксидной фазы, может быть как несколько большей в сравнении с микротвердостью никелевых покрытий, так и практически не отличаться от последней. Интенсивность изнашивания при включении в покрытие мелких нанометровых частиц примерно в три раза выше, чем при включении микрометровых частиц оксидов. Содержащие оксидные частицы покрытия разрушаются при более высоких нагрузках, чем покрытия без дисперсных частиц. Низкий коэффициент трения (0,1 и менее) характерен для композитов $Ni-WO_3$ (MoO_3), содержащих микрометровые частицы оксидов, характеризующиеся слоистым строением. Композиты с инкорпорированными мелкими частицами индивидуальными оксидов имеют достаточно высокий (0,25–0,60) коэффициент трения.

Соосаждение с никелем частиц смешанного оксида увеличивает микротвердость композитной пленки до 6,1 ГПа, что практически вдвое больше микротвердости нике-

ля. Для пленочных композитов $Ni+W_xMo_{1-x}O_3$, в отличие от никелевых покрытий, в при трении в условиях граничной смазки моторным маслом и контактом давлением 1 МПа устанавливается стационарный режим трения, который характеризуется постоянным значением коэффициентом трения $f=0,28 \pm 0,01$ и минимальным износом пары трения. Суммарный линейный износ пары трения КЭП $Ni+W_xMo_{1-x}O_3$ –сталь при установленном режиме изнашивания (2000–9000 циклов истирания) составляет 0,2 мкм, в то время как суммарный износ пары Ni –сталь – 18,6 мкм.

В паре трения сталь–КЭП при трении без смазки преобладает абразивный механизм изнашивания, в то время как в паре трения сталь–никель, наряду с абразивным, существенный вклад вносит и адгезионный механизмы разрушения. При трении КЭП без смазки с изменением величины контактного давления в зоне трения от 70 до 2,5 МПа, также как и в условиях граничного трения при снижении величины контактного давления в зоне трения от 12 до 1 МПа наблюдается процесс адаптации морфологии покрытия. В условиях граничного трения при давлении порядка 1 МПа происходит переход к равновесным условиям изнашивания. Такое значение величине контактного давления в зоне трения является наиболее оптимальным и связано для этих покрытий с периодом устойчивой эксплуатации.

В заключение подчеркнем, что улучшение механических и триботехнических характеристик никеля при инкорпорировании в его объем оксидных частиц WO_3 , MoO_3 , $W_xMo_{1-x}O_3$ в сочетании с невысокой стоимостью дисперсной фазы, простотой эксплуатации электролитов-суспензий и установленной ранее химической стойкостью композитов Ni -оксид делают изученные КЭП весьма перспективными материалами для практического использования.

Список литературы

1. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990. 240 с.
2. Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 4. С. 66-70.
3. Степанова Л.И., Свиридова Т.В., Бодрых Т.И. // Свиридовские чтения. Сб. статей. Вып.2.- Мн.: БГУ, 2005. – С.83-90.
4. Степанова Л.И., Свиридова Т.В., Бодрых Т.И., Казаченко В.П. Тр. Междунар. научно-практ конф. "Нанотехнологии - производству 2004". Россия. Моск. Обл., г. Фрязино. 8-9 декабря 2004 г. Москва. 2004. С. 168-172.
5. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Соболевский А.М., Браницкий Г.А. // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук (в печати).

УДК 621.357.7:535.33

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА И ТЕРМОПРОГРЕВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-БОР

Цыбульская Л. С., Кукареко В. А., Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Кононов А. Г.

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета,
Минск, Беларусь*

Современный уровень развития машиностроения, радиоэлектронной промышленности и приборостроения требует получения новых покрытий, обладающих комплексом полезных свойств: высокой коррозионной стойкостью и пластичностью, низким