

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2011 М.В. Ненашев, И.Д. Ибатуллин, С.Ю. Ганигин, А.Р. Галлямов, Р.Р. Неяглова

Самарский государственный технический университет

Описаны новые технологии нанесения наноструктурированных электрохимических покрытий, включая хромалмазные и серебряно-алмазные покрытия. Приведены результаты исследования механических и триботехнических свойств покрытий и показаны области их применения.

Хромалмазные покрытия, серебряно-алмазные покрытия, ультрадисперсные алмазы, асимметричный переменный ток, градиентные покрытия.

Качество поверхностей на современном этапе научно-технического развития обеспечивает главные показатели надежности, технического совершенства и конкурентоспособности технологических, энергетических и транспортных машин при их разработке, производстве и в эксплуатации. В мировой практике требуемые показатели качества рабочих поверхностей деталей машин все чаще обеспечиваются нанесением на них функциональных покрытий. Наиболее ответственные детали высококачественных зарубежных машин и оборудования практически всегда имеют (противоизносные, антифрикционные, защитно-декоративные и др.) покрытия и это становится конструкторско-технологической нормой, признаком технической грамотности и культуры производства, поскольку специальные покрытия обеспечивают кратное повышение эксплуатационных характеристик изделий без значительных финансовых затрат. Особое значение технологии нанесения ресурсоповышающих покрытий имеют в производстве деталей узлов трения, отказы которых являются основной причиной потери работоспособности большинства механических систем.

Среди различных видов функциональных покрытий наиболее распространенными являются антифрикционные и противоизносные покрытия, предназначенные для упрочнения, повышения долговечности, снижения трения и восстановления деталей узлов трения машин и механизмов. В настоящее время одной из наиболее распространенных технологий, позволяющих получать поверхности трения высокого класса, является электрохимическое осаждение [1-4], т.е. получение на

поверхности изделия или основы (формы) слоев металлов из растворов их солей под действием электрического тока. Ее преимуществами являются высокое качество покрытий, возможность получения осадков различной структуры и толщины на металлических и неметаллических изделиях, осаждение покрытий с широким диапазоном свойств, получение металлических сплавов различного состава и фазового строения без использования высоких температур и т. д. В триботехнике, как известно, находят применение как пластичные, так и твердые покрытия. Первые облегчают приработку, снижают трение, повышают нагрузочную способность и антизадирные свойства узла трения (баббиты, медь, серебро, золото и др.). Вторые упрочняют поверхность, снижают износ деталей (хром, нитрид титана и др.).

В лаборатории наноструктурированных покрытий СамГТУ разработаны высокоэффективные технологии и технологическое оборудование для нанесения наноструктурированных серебряно-алмазных и хром-алмазных покрытий.

Серебряно-алмазные покрытия

Уникальность серебра как антифрикционного материала определяется его свойствами. Серебро обладает самой высокой электро- и теплопроводностью. Твердость электроосажденного серебра 590-1370 МПа. Для повышения твердости, износостойкости и стойкости к потускнению серебряных покрытий используют легирование серебра другими металлами.

Коэффициент сухого трения серебряных покрытий по стали 0,14-0,19. Серебро проявляет хорошие антифрикционные свой-

ства в атмосфере, вакууме, инертных средах, маслах, не содержащих значительных количеств серы, некоторых агрессивных средах. [5,6]. Серебро отличается высокой химической устойчивостью, растворяется только в концентрированной азотной кислоте и горячей серной (85 %-ной). По коррозионной стойкости серебро практически относится к благородным, т. е. не окисляющимся на воздухе, металлам.

Для электрохимического серебрения чаще всего используют высокотоксичные цианистые электролиты, содержащие до 100 г/л цианистого калия. Известны и менее токсичные – дицианоаргентатные электролиты, но их применение затруднено из-за недостаточного качества осаждаемого серебра.

В целях повышения безопасности технологического процесса серебрения и обеспечения высоких эксплуатационных свойств получаемых покрытий в лаборатории наноструктурированных покрытий СамГТУ использован ряд технических решений, включающий: использование в бесцианистых электролитах серебрения водной суспензии ультрадисперсных алмазов (УДА) в концентрации до 2 г/л; осаждение покрытий с применением асимметричного переменного тока и с меняющимся в процессе осаждения соотношением катодного и анодного токов, что позволяет получать покрытия с положительным градиентом механических свойств.

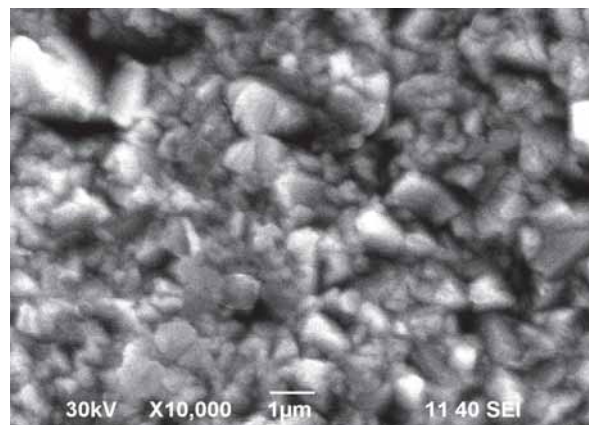
Используемые УДА представляют собой частицы, близкие по форме к сферическим или овальным. В настоящее время к ним все чаще применяется термин «наноалмазы». Каждая частичка наноалмаза состоит из множества отдельных алмазных кристаллов размером 5...7 нм.

Такие частицы могут образовывать седиментационно и коагуляционно устойчивые системы в электролитах. При этом УДА сочетают в себе свойства одного из самых твердых веществ в природе с химически активной оболочкой в виде функциональных групп, способных участвовать в химических и электрохимических процессах. Получение серебряно-алмазных покрытий основано на способности наноалмазов размерами 4-6 нм соосаждаться с металлами при их электрохимическом и химическом восстановлении из растворов их солей. Это приводит к образованию

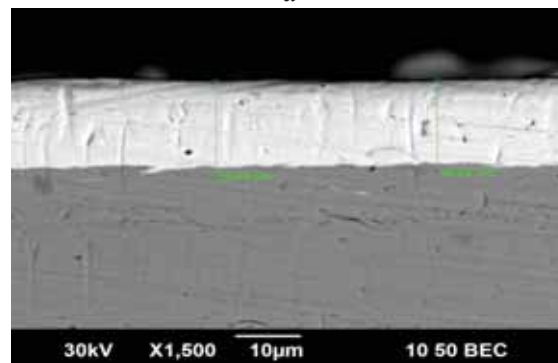
двухфазного композиционного электрохимического покрытия, состоящего из металлической матрицы и внедренных в нее дисперсных частиц наноалмазов. При этом улучшается адгезия серебра и достигается полное копирование микрорельефа покрываемой поверхности, что значительно увеличивает предельные напряжения сдвигового и нормального отрыва гальванического покрытия от основы.

Электронно-микроскопические исследования серебряно-алмазных покрытий показали (рис. 1), что получаемые осадки имеют равномерную сплошную (беспористую) структуру. Цвет покрытия белый полублестящий или матовый. Матовость покрытия обусловлена появлением на поверхности при осаждении кристаллов серебра размерами менее 1 мкм. Покрытие получается равномерным по толщине. Средняя толщина антифрикционных покрытий составляет 10...20 мкм.

Для электрохимического серебрения на асимметричном переменном токе разработана автоматизированная гальваническая установка (рис 2). Установка, разработанная на основе программируемого контроллера со встроенным микропроцессором, позволяет



а



б

Рис. 1. Структура серебряно-алмазного покрытия: а- поперечный срез; б- поверхность



Рис. 2. Пульт гальванической установки для нанесения электрохимических покрытий на асимметричном переменном токе

осуществлять автоматизированное управление электролизом по заданной программе с возможностью выбора тока произвольной формы (постоянный, переменный, импульсный, асимметричный и др.), задания величины и длительности импульсов прямого и обратного токов, паузы между ними, положительного или отрицательного смещения постоянной составляющей тока, обеспечение стабилизации по току и по напряжению.

Отличительной особенностью установки является возможность формирования импульсов с различной крутизной фронта и различной частотой асимметричного переменного тока с регулируемым коэффициентом асимметрии. Основные технические характеристики приведены в табл. 1.

Программирование гальванической установки возможно как с пульта управления, так и непосредственно с компьютера. Программа ведет учет и запись формируемых эпюр текущих параметров электролиза (тока и напряжения на выходе источника, напряжения на электродах в гальванической ванне, температуры электролита, удельной проводимости электролита) на протяжении всего процесса нанесения покрытия.

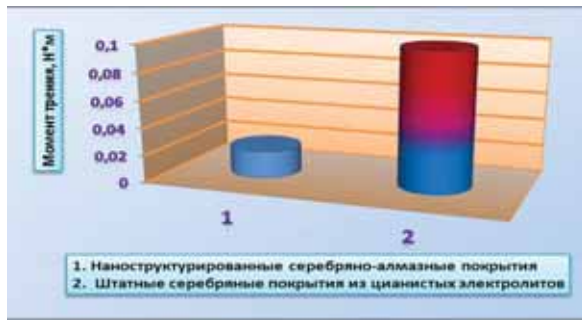
Таблица 1. Основные технические характеристики гальванической установки

Максимальный ток нагрузки, А	50
Точность задаваемого тока нагрузки, А	0,1
Длительность импульса тока, с	1-0,005
Длительность одного цикла программы	Не ограничено
Количество возможных циклов в программе	10
Питание от сети 50 Гц напряжением, В	220
Габариты, мм	200×500×250

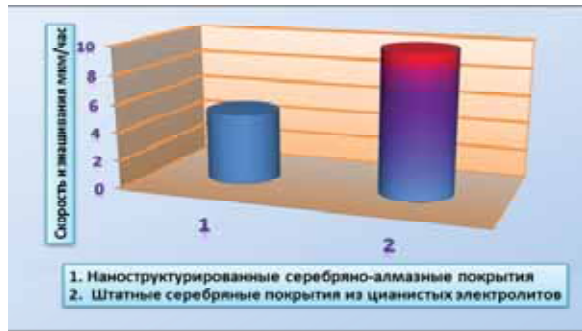
В процессе нанесения покрытия реализуется предварительно запрограммированная последовательность технологических режимов осаждения покрытий, в которой каждый последующий режим формирует покрытие с меньшей твердостью покрытия. Это позволяет получать покрытия с благоприятным положительным градиентом механических свойств, что повышает стойкость поверхности к задирам. При этом имеются достаточно широкие возможности по управлению технологическими режимами нанесения покрытий, включая выбор соотношения анодного и катодного токов (от 1/1,2 до 1/10), плотности тока и частоты (1...200 Гц).

Лабораторные исследования наноструктурированных серебряно-алмазных покрытий показали возможность получения осадков с твердостью 240 кгс/мм² (в 3 раза выше, чем у штатного покрытия); износостойкость нового покрытия до 2,5 раз превосходит износостойкость серебряного покрытия, полученного в цианистом электролите. Исследованы момент трения, температура саморазогрева, скорость изнашивания для образцов с серебряно-алмазными покрытиями (рис. 3, 4).

Область применения антифрикционных наноструктурированных серебряных покрытий: токонесущие детали радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры (рис. 5,а), для защиты химических аппаратов и приборов, для покрытия трущихся поверхностей подшипников скольжения и качения в машиностроительной промышленности (рис.



а



б

Рис. 3. Результаты сравнительной оценки серебряных покрытий: а- момент трения; б- скорость изнашивания

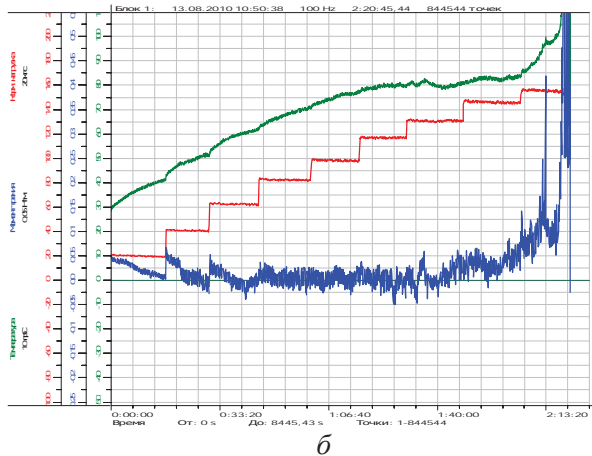
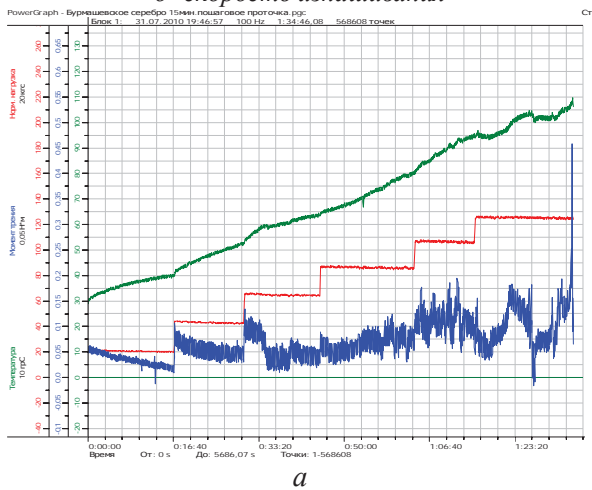


Рис 4. Эпюры сравнительных триботехнических испытаний покрытий в режиме ступенчато возрастающей нагрузки: а- штатное серебряное покрытие из цианистых электролитов (нагрузка схватывания 110 кгс); б- наноструктурированное серебряно-алмазное покрытие (нагрузка схватывания 160 кгс)



а



б

Рис. 5. Область применения серебряно-алмазных покрытий: а – ламели; б – колпачки опор буровых долот

5,б), для декоративных целей в ювелирной и легкой промышленности.

Хромалмазные покрытия

При осаждении хромалмазных покрытий в электролит хромирования вводят суспензию ультрадисперсных алмазов (УДА), с размерами частиц около 10 нм, в концентрации 15-20 г/л. Хромалмазное покрытие имеет микротвердость (1500 кгс/мм^2), которая вдвое превышает твердость покрытия хрома без наноструктурирующих добавок. Оно обеспечивает прочное сцепление с основой, высокую чистоту поверхности и низкий коэффициент трения.

Физический механизм повышения технологических и эксплуатационных характеристик хромалмазных покрытий обусловлен высокой физико-химической активностью и малой инерционностью УДА, за счет чего повышается эффективность массопереноса и появляется возможность работы при высоких плотностях тока до 600 А/дм^2 [7]. Наноалмазы образуют седиментационно и коагуляционно устойчивые структуры в электролите хромирования и являются зародышами кристаллизации, которые осаждаются на поверхность в виде специфических

сверхвысокодисперсных структур – кластеров, представляющих собой алмазное ядро и металлическую оболочку. Данный кластер является центром кристаллизации, поэтому в присутствии УДА кристаллизация носит многозародышевый характер. Размеры получаемых при этом кристаллитов хрома близки к размерам УДА. Такая структура позволяет получать покрытия с повышенной микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Малые размеры УДА и кристаллитов хрома обеспечивают прочное сцепление покрытия с основой, так прочность сцепления покрытия со сталью достигает 45...50 кгс/мм², что обеспечивает надежную работу деталей в условиях больших нормальных и сдвиговых нагрузок.

Существенным достоинством применения УДА также является значительное увеличение рассеивающей способности электролита [7]. Использование УДА при нанесении защитных покрытий, в сравнении со стандартной гальванической технологией, позволит увеличить ресурс работы изделий в 2,0...4,5 раза. По данной технологии можно наносить покрытия на изделия самых различных размеров. Эксперименты показали, что износостойкость наноструктурированных хромалмазных покрытий превышает износостойкость традиционных покрытий хрома (без УДА) в 6 раз, а покрытий нитрида титана более, чем в 4 раза.

Известно, что для повышения износостойкости рабочих поверхностей деталей узлов трения традиционно применяются два типа хромовых покрытий: блестящие и матовые. Блестящие покрытия – более твердые (до 15000 МПа), лучше сопротивляются абразивному изнашиванию, на поверхности имеется сеть мелких трещин шириной около 100 нм (рис. 6), удерживающих смазку на поверхности, но достаточно хрупкие (выкрашиваются при воздействии циклических нагрузок).

Матовые покрытия – менее твердые (600 кгс/мм²), беспористые, за счет более высокой пластичности покрытия хорошо сопротивляются контактной усталости, обеспечивают хорошую защиту от коррозионного воздействия среды, но недостаточно стойки к абразивному изнашиванию. При этом и блестящее и матовое покрытия имеют

одинаково хорошую адгезию с поверхностью деталей.

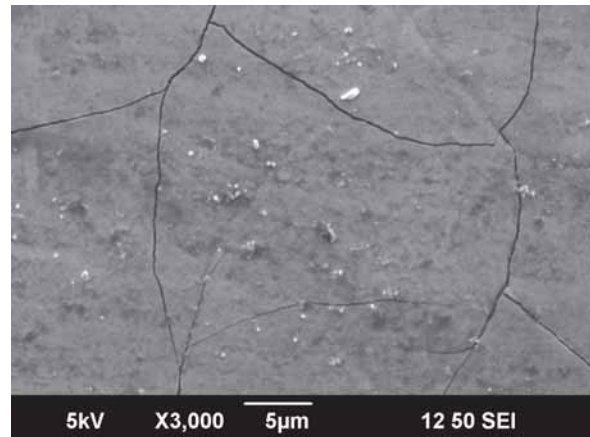


Рис. 6. Вид поверхности блестящего хромалмазного покрытия

Триботехнические свойства блестящих и матовых хромалмазных покрытий показаны на рис. 7.

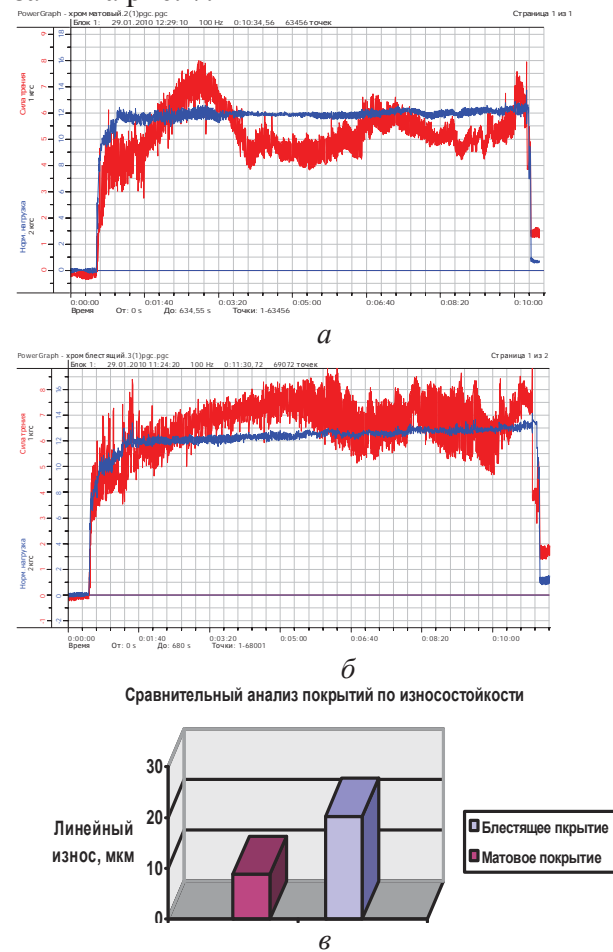


Рис. 7. Сравнительный анализ триботехнических свойств хромалмазных покрытий: а, б – эпюры силы трения и нормальной нагрузки при форсированных испытаниях (смазка JBL, контртело – шар из твердого сплава ВК-16); в – сопоставление линейных износов матового и блестящего покрытий

Испытания проводили на цилиндрических образцах, которые по геометрическим характеристикам, материалу и термообработке имитировали цапфы буровых долот, изготавливаемых в ОАО «Волгабурмаш», покрытых двумя видами хромалмазных покрытий – блестящим (микротрещиноватым) и матовым. Трение проводилось по схеме «диск-колодка» в среде штатной смазки JBL при давлении, реализуемом в зоне контакта – 30МПа. Частота вращения – 370 мин⁻¹.

Исследования показали, что в заданных режимах испытаний более высокими триботехническими свойствами обладают матовые покрытия, которые при трении обеспечивают более высокую износостойкость (в 2,2 раза), меньшую силу трения (на 25%), лучшую прирабатываемость (время приработки снижается почти вдвое) по сравнению с блестящими осадками хрома. Оптимальная толщина хромалмазного покрытия для повышения ресурса узлов трения составляет 15 мкм.

В настоящее время данная технология нанесения защитных хромалмазных покрытий успешно применяется для повышения ресурса работы режущего инструмента: фасонных, дисковых и червячных фрез, сверл, долот, метчиков, плашек (рис. 8).

Отмечается значительный ресурсоповышающий эффект при нанесении хром-алмазных покрытий на оснастку для глубокой холодной вытяжки металлов (рис. 8, а), а также различного рода пресс-форм (рис. 8,б).

Одним из перспективных направлений использования хромалмазных покрытий является повышение эксплуатационных свойств медицинской техники (рис. 8, г).

При использовании суспензий наночастиц ультрадисперсных алмазов возникает необходимость их первоначальной подготовки и активирования перед использованием в технологическом процессе нанесения электрохимических покрытий. Суспензии представляют собой гетерогенные смеси частиц твердых материалов и чаще всего приготовлены на водной основе, иногда с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ). В них часто содержатся значительные количества таких примесей, как сажа, графит и др., что объясняется технологией их получения. Такие суспензии при их дли-

тельном хранении склонны к соосаждению и образованию довольно крупных конгломератов, состоящих из весьма значительного количества мелкодисперсных частиц.



а



б



в



г

Рис. 8. Область применения хромалмазных покрытий

Размеры подобных конгломератов могут достигать 40 – 60 нм (рис.9). Механические способы их измельчения и диспергирования могут быть весьма трудоемкими и малоэффективными.

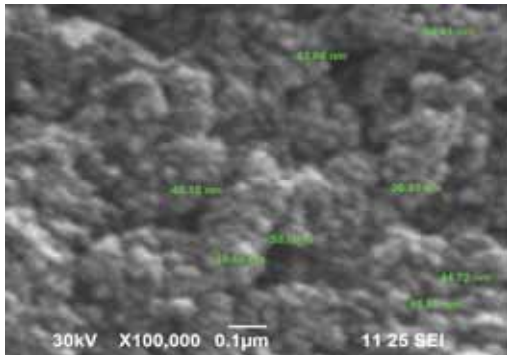


Рис. 9. Конгломераты наночастиц ультрадисперсных алмазов

Разработанный способ диспергирования суспензий с УДА, заключающийся в том, что диспергирование жидкости и взрыв происходят в смежных емкостях, разделенных друг от друга перегородкой (мембраной), не препятствующей прохождению ударной волны, но предотвращающей попадание продуктов взрыва в обрабатываемую жидкость. Причем для возможности широкого применения данного способа в качестве взрывчатых веществ предложено использовать не твердые ВВ, а газовые смеси, в частности пропан-бутановые, ацетиленкислородные и др.

Для реализации данного способа в УПБ «Роцца» СамГТУ изготовлена экспериментальная установка (рис. 10), включающая два основных элемента: 1) промышленно выпускаемый автоматизированный детонационный комплекс (пушки моделей «Обь», «Дракон» и др.), с помощью которого создаются мощные ударные волны, формируемые при взрыве детонирующей газовой смеси (50% ацетилен + 50% кислород); 2) реактор, состоящий из двух камер – загрузочной и детонационной.

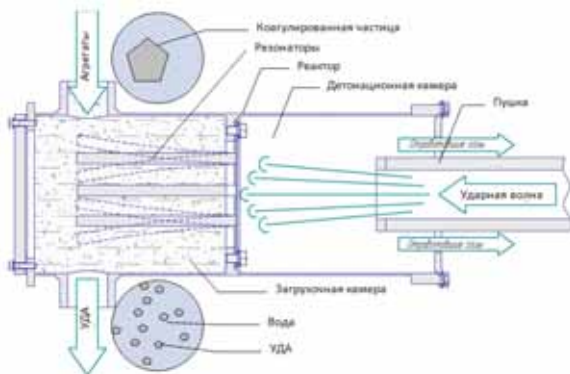


Рис. 10. Схема реактора экспериментальной установки для активации водной суспензии УДА
В загрузочную камеру заливают пор-

цию обрабатываемой суспензии УДА. В отверстие детонационной камеры вставляют срез пушки. При выстрелах пушки энергия ударной волны передается из детонационной в загрузочную камеру через мембрану с закрепленными на ней штыревыми резонаторами. Данная конструкция экспериментальной установки позволяет в широком диапазоне исследовать и оптимизировать технологические параметры детонационной обработки жидкости, включая коэффициент заполнения ствола газовой смесью, частоту и количество выстрелов, количество и форму резонаторов, расстояние от среза ствола до мембраны и др. Данная установка позволяет получать чистую суспензию с УДА, при этом технологическая операция является энергосберегающей (поскольку используется энергия химической реакции недефицитных газов).

Технические характеристики экспериментальной установки: габариты (механическая часть) – 90×1400×1800 мм; масса – 70 кг; объем загрузочной и детонационной камер – 5л; частота выстрелов – 4 Гц, потребляемая мощность установки - до 0,6 Вт.

Библиографический список

1. Кайкарис, В.А. Двухфакторная теория блескообразования [Текст] / В.А. Кайкарис // Электрохимия, 1967. -Т.3, -№10, - С.1273-1279.
2. Шлугер, М.А. Гальванические покрытия в машиностроении [Текст]: справочник / М.А Шлугер – М.: Машиностроение, 1985. - Т.1. – 240с.
3. Иванов, А.Ф. Гальванотехника для мастеров [Текст] / А.Ф. Иванов – М.: Металлургия, 1990. – 208с.
4. Зальцман, Л.Г. Спутник гальваника [Текст] / Л.Г. Зальцман, С.М. Черная, – 3-е изд. – Киев: Тэхника, 1989. - 191с.
5. Гинберг, А.М. Гальванотехника [Текст] / А.М. Гинберг, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко – М.: Металлургия, 1987.- С. 262-263.
6. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1980. - Т.25.- №2. - С. 120.
7. Буркат, Г.К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике [Текст] / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // Физика твердого тела. 2004.- Т.46.- Вып. 4. - С.685-692.

ADVANCED TECHNOLOGIES, PROPERTIES AND APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL NANOSTRUCTURED COVERINGS

© 2011 M. V. Nenashev, I. D. Ibatullin, S. J. Ganigin, A. R. Galljamov, R. R. Neyaglova

Samara State Technical University

In article new technologies of drawing the nanostructured electrochemical coverings, including chrome-diamond and silver-diamond coverings are described. Results of research mechanical and tribotechnical properties of coverings are resulted and areas of their application are shown.

Chrome-diamond coverings, silver-diamond coverings, the ultradisperse diamonds, dissymmetric alternating current.

Информация об авторах

Ненашев Максим Владимирович, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе Самарского государственного технического университета. E-mail: max71@mail.ru. Область научных интересов: технология производства и утилизации энергонасыщенных веществ, покрытия специального назначения.

Ибатуллин Ильдар Дугласович, кандидат технических наук, доцент Самарского государственного технического университета. E-mail: tribo@rambler.ru. Область научных интересов: трибология, методы и приборы контроля качества поверхностей, гальванические и детонационные покрытия, механика разрушения твердых тел.

Ганигин Сергей Юрьевич, кандидат технических наук, доцент Самарского государственного технического университета. E-mail: gverdcitelly@gmail.com. Область научных интересов: детонационные технологии, системы автоматизированного управления.

Галлямов Альберт Рафисович, аспирант Самарского государственного технического университета. E-mail: albert-mechtatel@mail.ru. Область научных интересов: наноструктурированные покрытия, серебряно-алмазные покрытия.

Неяглова Роза Рустямовна, аспирант Самарского государственного технического университета. E-mail: tribo@rambler.ru. Область научных интересов: электрохимические покрытия.

Nenashev Maxim Vladimirovich, Doctor of technical Sciences, professor, the pro-rector on scientific work of Samara State Technical University. E-mail: max71@mail.ru. Area of research: detonation technologies, special purpose coverings.

Ibatullin Ildar Duglasovich, Candidate of technical Sciences, senior lecturer of Samara State Technical University. E-mail: tribo@rambler.ru. Area of research: tribology, methods and devices of quality assurance of surfaces, galvanic and detonation coverings, mechanics of destruction of firm bodies.

Ganigin Sergey Juryevich, Candidate of technical Sciences, senior lecturer of Samara State Technical University. E-mail: grail@rambler.ru. Area of research: detonation technologies, automated management systems.

Galljamov Albert Rafisovich, post-graduate student of Samara State Technical University. E-mail: albert-mechtatel@mail.ru. Area of research: nanostructured coverings, silver-diamond coverings.

Neyaglova Roza Rustyamovna, post-graduate student of Samara State Technical University. E-mail: tribo@rambler.ru. Area of research: electrochemical coverings.