

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНО – ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2011 А.А. Тихонов

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, г. Великий Новгород

Поступила в редакцию 10.11.2011

В данной статье рассмотрена технология нанесения комбинированного антифрикционного покрытия, состоящая из электроискрового метода получения первого слоя покрытия на основе карбонитрида титана и второго слоя на основе свинца, олова или индия, наносимого методом гальванического электронатирания.

Ключевые слова: антифрикционное покрытие, электроискровое легирование, электронатирание, карбонитрид титана, свинец, олово, индий, графит, дисульфид молибдена.

Цель работы повысить качество и улучшить трибологические характеристики электроискровых покрытий. Разработать технологию получения износостойкого антифрикционного покрытия, обладающего повышенной адгезией и низким коэффициентом трения.

Известно, что покрытия, нанесённые электроискровым способом с применением электродов из твёрдых сплавов, обладают высокой адгезией и твёрдостью. Однако электроискровые покрытия, как правило, формируются пористыми, шероховатыми, с недостаточно низким коэффициентом трения. Эти недостатки электроискровых покрытий можно устранить нанесением на них методом гальванического электронатирания второго слоя на основе свинца, олова, индия и других металлов и сплавов, имеющих низкий коэффициент трения. Электроискровое легирование хорошо сочетается с методом гальванического электронатирания. В этих методах используется недорогое, мобильное оборудование, позволяющее наносить локальные покрытия. Покрытия наносятся с использованием одинаковых движений и их можно наносить вручную с применением однотипных приспособлений, а для механизации использовать одинаковое оборудование. По сравнению с традиционным гальваническим методом нанесения покрытий в методе гальванического электронатирания отсутствует ванна. Роль ванны в методе электронатирания выполняет пористый материал, который удерживает небольшое количество электролита и, естественно, это облегчает решение экологических проблем [1]. Методом электронатирания можно электроосаждать композиционные покрытия с повышенной концентрацией второй фазы: графита, дисульфида молибдена, нитрида бора и т.д.

Комбинированные гальвано – электроискровые покрытия наносили на образцы изготовленные из сталей и сплавов титана марок: 20, 45, У8А, У10,

5ХНМ, 12Х18Н10Т, ВТ6, ВТ14. Электроискровые покрытия наносили на установке ЭФИ-46А с применением мягких, средних и жестких режимов по току. Перемещение электрода по обрабатываемой поверхности выполнялось круговыми движениями с одновременным продвижением в сторону. Скорость перемещения электрода поддерживалась около 0,07 м/мин.

Для электронатирания покрытий использовали выпрямитель ВПТГ-3 конструкции Гореева В.М. с силой тока до 3А и напряжением до 20В, позволяющий изменять силу тока дискретно через 0,01А и стабильно её поддерживать. Были разработаны и изготовлены электрод – инструменты и гальваническая кисть. Использовались электрод – инструменты площадью 2,8 см², 3,75 см² и 0,02 см², изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и обмотанные износостойкой химически стойкой кримпленовой тканью. Кримпленовая ткань изолирует электрод – инструмент (анод) от изделия (катода). Кроме этого, ткань впитывает и удерживает электролит. Гальваническая кисть представляет собой стержень из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 8 мм, длина стержня – 150 мм с пучком щетины 30 мм, из которых 20 мм заходят внутрь ручки, а 10 мм составляют свободный конец с площадью около 0,5см². Ручку кисти, подсоединяли с помощью проводов к положительной клемме ВПТГ-3. Скорость движения электродов варьировалась от 4 до 9 м/мин. Нанесение покрытий круговыми движениями позволяет уменьшить пригар, так как происходит лучшее перемешивание электролита, кроме того, при поступательном движении на краях происходит секундная фиксация, что увеличивает возможность образования пригара. При электроосаждении антифрикционных металлов и сплавов обновляли электролит с помощью капельницы, а при электронатирании композиционных покрытий на их основе использовался метод окунания с периодичностью 1÷2 раза в минуту для электродов – инструментов и 5 раз в минуту для гальванической кисти.

Микротвёрдость определялась на приборе ПМТ-3, антифрикционные свойства покрытий изучались на установках с изменяющимся углом наклона и изменяющимся усилием сдвига конструкции НГУ. Прочность сцепления покрытия (адгезию) оценивали согласно ГОСТ 9.302-88 методом нагрева, нанесения сетки царапин, а также шлифованием и крацеванием. Износостойкость определялась на стенде износа возвратно – поступательного движения конструкции ЛТИ [2].

В данной работе была разработана и использовалась технология нанесения антифрикционных комбинированных гальвано – электроискровых покрытий, состоящая из следующих основных операций: обезжиривание; нанесение первого слоя комбинированного покрытия электроискровым методом; нанесение второго слоя комбинированного покрытия методом электронатирания; окончательная механическая обработка.

Эта технология по сравнению с типовыми технологическими процессами нанесения гальванических покрытий имеет значительно меньше операций и, в частности, позволяет исключить такие операции как травление, декапирование, предварительную механическую обработку и другие. Предварительную обработку можно исключить, т.к. электроискровое легирование можно осуществлять и на полированных поверхностях металлов и на поверхностях, имеющих показатель шероховатости R_z до 80 мкм. Обезжиривание перед нанесением электроискровых или гальвано – электроискровых покрытий достаточно выполнять щёткой с помощью венской извести или протиркой тампоном, смоченным органическими растворителями. Перед нанесением типовых гальванических покрытий такого обезжиривания не достаточно, как правило, выполняется химическое обезжиривание в горячих щелочных растворах или электрохимическое обезжиривание с последующей промывкой в горячей воде.

Окончательную механическую обработку выполняли одним из следующих способов: алмазное выглаживание, крацевание латунной щёткой, обработка полировником. Окончательная механическая обработка выполнялась для придания комбинированному покрытию блеска, для лучшего закрытия антифрикционным слоем покрытия пор и микротрещин, для улучшения трибологических свойств покрытия.

Для нанесения первого слоя комбинированного покрытия электроискровым методом использовался новый для электродов материал – твёрдые сплавы на основе карбонитридов титана с молибденово – никелевой металлической связкой, полученные методом порошковой металлургии. Соотношение никеля к молибдену в процентах (по массе) поддерживалась постоянной 3:1. Рабочая часть электрода имела форму конуса, с радиусом вершины около 1,8мм. Прежде всего, было установлено влияние состава электродов и режимов электроискровой обработки

на микротвёрдость и адгезию получаемых покрытий. В данной работе изучено влияние на твёрдость покрытия (у) трёх факторов: количество металлической связки в сплаве в диапазоне 16 ÷ 30 %; режима по току в диапазоне 0,8 ÷ 2,5 А; содержание углерода в диапазоне 0,2 ÷ 1 % в сталях, использованных для изготовления образцов, на которые наносились покрытия.

План проведения экспериментов (матрица планирования) и результаты экспериментов, а именно, влияние трёх факторов на микротвёрдость (ГПа) полученных покрытий, представлены в виде табл. 1.

Таблица 1. Матрица планирования и микротвёрдость (ГПа) полученных покрытий

Значения факторов в натуральном масштабе				Значение факторов в безразмерной системе координат			Выход
№ опыта	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃	
1	16	0,8	0,2	-1	-1	-1	8,712
2	30	0,8	0,2	+1	-1	-1	5,8563
3	16	2,2	0,2	-1	+1	-1	7,2412
4	30	2,2	0,2	+1	+1	-1	8,4441
5	16	0,8	1	-1	-1	+1	9,1382
6	30	0,8	1	+1	-1	+1	9,8907
7	16	2,2	1	-1	+1	+1	15,636
8	30	2,2	1	+1	+1	+1	10,5523

С помощью трёхфакторного метода планирования экспериментов установлено влияние состава электродов, токового режима ЭИЛ, состава покрываемой стали на микротвёрдость ЭИП, рассчитано уравнение регрессии:

$$\hat{y} = 9,438 - 0,748x_1 + 1,039x_2 + 1,87x_3 \quad (1)$$

Из анализа уравнения (1) следует, что микротвёрдость (ГПа) получаемых ЭИП увеличивается: с понижением содержания металлической молибденово – никелевой связки в твёрдосплавных электродах с 30%(электрод КНТ-30) до 16% (электрод КНТ-16), при увеличении силы тока от 0,8 до 2,5 А, при повышении содержания углерода в покрываемой стали от 0,2 до 1,0%. С уменьшением содержания металлической связки в электроде микротвёрдость покрытий возрастает, т.к. при этом может увеличиваться содержание карбонитридов титана в упрочняемом слое стали, по-видимому, аналогично влияет на состав покрытия и увеличение силы тока. Повышение концентрации углерода в стали может приводить к возрастанию карбидов молибдена в покрытии. Максимальная микротвёрдость покрытия, образованного электродом КНТ-16, достигала 15,6 ГПа, что выше по сравнению с микротвёрдостью покрытий, получаемых при использовании твёрдосплавных электродов ВК6М, Т15К6. На коэффициент трения электроискровых покрытий влияли режимы электроискровой обработки и в меньшей степени состав использованных электродов.

На полученные таким образом электроискровые покрытия наносили методом электронатирания ан-

тифрикционные покрытия. Для их нанесения использовали электролиты для электронатирания свинцом, оловом, индием, сплавом на основе и композиционными покрытиями, содержащими в качестве второй фазы дисульфид молибдена или графит. Составы этих электролитов представлены в таблицах 2 и 3. Электролит 1 (таблица 2) предназначен для электронатирания свинцового покрытия. Азотнокислый свинец в электролите является источником ионов свинца, которые создают при электронатирании свинцовое покрытие, обладающее хорошими антифрикционными свойствами (низким коэффициентом трения и др.).

Таблица 2. Составы свинец содержащих электролитов для электронатирания

Компоненты в г/л	1	2
Азотнокислый свинец	210	210
Азотнокислый калий	50	110
Азотнокислая медь	-	2,5
Ацетилацетонат никеля	-	11
Азотная кислота	4,5	1
Клей мездровый	-	0,35
Желатин	-	0,18
Препарат ОС-20	-	0,1
Дисульфид молибдена		30

Азотнокислый калий добавлялся в электролит для повышения электропроводности электролита и катодной поляризации. Азотная кислота вводится в состав электролита для создания необходимого рН. Максимальная катодная плотность тока, позволяющая получать качественные по внешнему виду свинцовые покрытия из электролита 1 электродом – инструментом площадью $2,8 \text{ см}^2$ при скорости движения 9 м/мин , составила 19 А/дм^2 . При электронатирании по сравнению с электроосаждением в стационарных гальванических ваннах использовали значительно более высокие катодные плотности тока. Благодаря постоянному перемещению электрода-инструмента по обрабатываемой поверхности, обеспечивается механическое перемешивание электролита в непосредственной близости от поверхности катода, уменьшается концентрационная поляризация и повышается предельная плотность тока. С помощью электролита 2 (таблица 2) наносили композиционные покрытия на основе сплава свинца легированного медью и никелем. Азотнокислая медь и ацетилацетонат никеля вводились в состав электролита для легирования свинцового покрытия медью и никелем с целью повышения его твердости, износостойкости, жаропрочности, улучшения трибологических свойств. Дисульфид молибдена вводился в состав покрытия для улучшения антифрикционных свойств покрытия, для снижения коэффициента трения, для создания самосмазывающихся покрытий. При пяти последних проходах использовалась порция электролита с концентрацией дисульфида молибдена $450\text{-}500 \text{ г/л}$, это позволило по-

высить содержание дисульфида молибдена в самом верхнем слое многослойного покрытия и получить быстро прирабатывающееся самосмазывающееся покрытие. Для улучшения структуры покрытия, получения более мелкозернистой структуры, увеличения рассеивающей и кроющей способности в электролит добавляли клей, желатин и препарат ОС-20. Препарат ОС-20 также способствует смачиванию порошкообразного дисульфида молибдена электролитом. Электронатирание выполняли с использованием импульсного тока средней катодной плотности 10 А/дм^2 . Использование импульсного тока с остроконечными импульсами вместо постоянного тока позволило повысить качество покрытия, микрорассеивающую способность, увеличило кроющую способность электролита. Таким образом, при применении импульсного тока покрытие лучше оседало в поры, микротрещины и т.д. Электролит 3 (таблица 3) предназначен для нанесения индиевых покрытий и композиционных индий – графитовых покрытий.

Таблица 3. Составы индий – и оловосодержащих электролитов для электронатирания

Компоненты в г/л	3	4
Сернокислое олово	-	50
Индий	15	-
Трилон Б	80	-
Сернокислый натрий	-	100
Сульфат аммония	100	-
Серная кислота	-	50
Препарат ОС-20	0,1	3
Графит	0-100	0-100

Приготовление электролита 3 заключалось в растворении металлического индия в разбавленной (1:4) серной кислоте при нагревании, затем, в полученный раствор добавляли слабо щелочной водный раствора трилона Б и сульфата аммония. Небольшое количество этого электролита смешивали с графитовым порошком марки С-1, тщательно перемешивали до получения пастообразной массы, выдерживали до полного смачивания и переводили в основную ёмкость. В этом электролите содержится трилон Б, являющийся основным комплексообразователем и, соответственно, способствующий получению мелкозернистого покрытия, повышает рассеивающую способность и стабильность электролита в широком диапазоне рН. Сульфат аммония повышает электропроводность электролита и участвует в образовании комплексных ионов индия. Графит вводился в состав электролита для улучшения антифрикционных свойств покрытия, для снижения коэффициента трения, для создания самосмазывающихся покрытий. Максимальная катодная плотность тока, позволяющая получать качественные по внешнему виду индиевые покрытия из электролита 3 электродом – инструментом площадью $2,8 \text{ см}^2$ при скорости движения 9 м/мин , составила 14 А/дм^2 . На

величину предельной катодной плотности тока оказывает влияние скорость движения электрода – инструмента и площадь электрода инструмента. Так, при увеличении скорости движения электрода – инструмента площадью $2,8 \text{ см}^2$ с 2 м/мин до 8 м/мин допустимая катодная плотность тока повысилась в 1,5 раза. Уменьшение площади электрода – инструмента до $0,02 \text{ см}^2$ привело к увеличению максимально допустимой катодной плотности тока почти в 10 раз за счёт повышения удельного расхода электролита и, соответственно, улучшения диффузии ионов индия. Электролит 4 (таблица 3) использовался для электронатирания оловянных и композиционных олово-графитовых покрытий. В этом электролите серная кислота в основном используется для подавления гидролиза сернокислого олова и повышения электропроводности. Аналогичные функции, в меньшей степени, выполняет сернокислый натрий, но этот компонент не токсичен. Препарат ОС-20 облегчает смачиваемость графита электролитом, повышает катодную поляризацию, существенно улучшает структуру покрытия, повышает рассеивающую способность электролита. Максимальная катодная плотность тока, позволяющая получать качественные по внешнему виду оловянные покрытия из электролита 4 электродом – инструментом площадью $2,8 \text{ см}^2$ при скорости движения 9 м/мин, составила 10 А/дм^2 . Таким образом, катодная плотность тока электронатирания повышается с уменьшением габаритов электрода – инструмента, с увеличением концентрации электроосаждаемых ионов в электролите и скорости движения электрода – инструмента. Скорость нанесения покрытий электронатиранием зависит не только от катодной плотности, но и выхода по току и других факторов. В частности, при электронатирании, чем больше отношение площади покрываемой детали (катада) к рабочей площади электрода – инструмента (анода), тем меньше скорость нанесения покрытий. Естественно максимальная скорость достигается при соотношении – 1:1. Максимальная скорость нанесения покрытий электродом – инструментом площадью $2,8 \text{ см}^2$ при скорости движения 9 м/мин и соотношении катада к аноду 2:1 для свинцевания составила $2,71 \text{ мкм/мин}$, для нанесения покрытия

индий – графит – $0,74 \text{ мкм/мин}$, для нанесения покрытия олово – графит – $1,07 \text{ мкм/мин}$.

Комбинированные покрытия, состоящие из нижнего слоя, образованного с помощью электрода КНТ-16 и верхнего слоя, полученного электронатиранием антифрикционных покрытий с применением электролитов 2, 3 и 4, обладали достаточно высокой адгезией при нанесении на вышеуказанные стали и титановые сплавы. Нанесение антифрикционных покрытий приводило к снижению коэффициентов трения комбинированных покрытий. Максимальное снижение коэффициента трения почти на 40% было получено при электроосаждении композиционного покрытия из электролита 2. Износостойкость электроискрового покрытия, полученного электродом КНТ-16, после нанесения дополнительного антифрикционного слоя из электролита 2, увеличилась в 6,1 раза; износостойкость – снизилась при нанесении свинцового покрытия из электролита 1. Вторые слои, состоящие из индия и графита, а также из олова и графита повысили износостойкость электроискрового покрытия соответственно в 5,6 и 4,7 раза.

Таким образом, установлено, что нижний слой комбинированного покрытия, полученного электроискровым методом, имеет высокую микротвёрдость, а второй слой, нанесённый электронатиранием, снижает коэффициент трения, работает как твёрдая смазка и может повысить износостойкость комбинированного покрытия. Комбинированные гальвано – электроискровые покрытия могут повысить стойкость деформирующих инструментов и срок эксплуатации деталей работающих на износ. Разработана технология нанесения таких покрытий непосредственно на месте их эксплуатации.

Исследования выполнены при поддержке целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)». Проект рег. № 2.1.2/11081

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Московиц М.* Селективное электроосаждение покрытий натиранием // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. № 3. С. 40 – 45.
2. *Вячеславов П.М., Шмелёва Н.М.* Контроль электролитов и покрытий. 5-е изд., перераб. и доп. Л: Машиностроение, 1985. 98с.

TECHNOLOGY OF THE APPLICATION OF THE ANTIFRICTION COMBINED ELECTROTYPE – ELECTRIC SPARK COATINGS

© 2011 A.A. Tikhonov

Yaroslavl–the–Wise Novgorod State University, Great Novgorod

This article examines the technology of the application of the combined antifriction coating, which consists of the electric spark method of obtaining the first covering on the basis of carbonitride of titanium and second layer on the basis of lead, tin or indium, applied by the method of galvanic electrodeposition process.

Key words: antifriction coating, electric spark alloying, electrodeposition process, carbonitride of titanium, lead, tin, indium, graphite, molybdenum disulfide.

Tikhonov Alexander Alekseevich, Cand.Tech.Sci., the senior lecturer. E-mail: atmu1@yandex.ru