

УДК 548.3:669.018

МЕДСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА С АНТИФРИКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

¹Тамазова Н.А., ^{1,2}Иванов В.В.¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск;²АО «ОКТБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Обсуждаются возможный механизм электродного процесса в низкоконтентированном сульфатном электролите-коллоиде блестящего меднения и фрикционные свойства медьсодержащих покрытий. Установлено, что замедленной стадией электродного процесса является диффузия разряжающихся ионов. Подтверждено участие в катодном процессе коллоидных частиц. Присутствие в электролите тиомочевины и ОС-20 обеспечивает образование в покрытиях неметаллических включений на основе гидроксидо-оксидов и сульфидов меди. Эти включения оказывают влияние на триботехнические характеристики покрытий, снижая коэффициент трения скольжения до 0,15, что связано с попаданием в зону трения ионов меди, а также лигандов, способствующих улучшению избирательного переноса.

Ключевые слова: медьсодержащие покрытия, сульфатный электролит-коллоид, коэффициент трения скольжения, избирательный перенос

THE COPPER CONTAINING COATINGS FROM SULFATE ELECTROLYTE-COLLOID WITH ANTI-FRICTION PROPERTIES

¹Tamazova N.A., ^{1,2}Ivanov V.V.¹Platov South-Russian state polytechnic university (NPI), Novocherkassk;²J-SC SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The possible mechanism of the electrode process in low concentration sulfate electrolyte-colloid of shining coppering and the friction properties of the copper containing coatings were discussed. It's established that the diffusion of the discharging ions is the reduced stage of the electrode process. The participation of the colloid particles into cathode process was confirmed. The both TM and OC-20 presence into electrolyte are provided the nonmetal inclusions formation based on copper hydroxide-oxides and sulfides. These inclusions are influence on to tribologic properties of coatings and reduced the coefficient of the sliding friction to 0,15. It's limited by presence into friction zone the copper ions and ligandes which improve the electoratal transfer.

Keywords: copper containing coatings, sulfate electrolyte-colloid, the coefficient of the sliding friction, the electoratal transfer

Применение гальванических покрытий на основе меди, осаждённых из электролита-коллоида – наиболее перспективное направление в создании новых антифрикционных износостойких материалов, т.к. при электроосаждении металлов из электролитов-коллоидов возможно включение дисперсной фазы в композиционное электролитическое покрытие. Наличие включений может существенно изменить триботехнические характеристики покрытий [1]. Композиционные электролитические покрытия, полученные на основе меди, относятся к самосмазывающимся покрытиям с антифрикционными свойствами [3].

В [1–4] предложен способ интенсификации электроосаждения металла за счет применения электролитов-коллоидов, в которых наряду с ионами растворимых соединений до металла восстанавливаются коллоидные частицы малорастворимых соединений, исследованы кинетика и механизм электрохимических реакций, происходящих в электролите-коллоиде. Актуальным представляется изучение механизма электродного процесса в сульфатном низкоконтентри-

рованном электролите-коллоиде меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 60–70 г/л; H_2SO_4 15–20 г/л). Для повышения катодной поляризации, блеска гальванических покрытий и улучшения рассеивающей способности в электролит вводили поверхностно-активные вещества. Для достижения термодинамической устойчивости в электролите в качестве эффективных стабилизаторов коллоидов и блескообразующих добавок использовали тиомочевину и ОС-20. Концентрация тиомочевины и ОС-20 была выбрана, исходя из предельно допустимой плотности тока. Покрытия получены блестящие при плотности тока 0,5–2 А/дм², температуре 18–25 °С, выход по току составлял 100%.

Исследование медьсодержащего покрытия из сульфатного электролита-коллоида

Для выяснения механизма электродного процесса исследован электролит с добавкой индифферентного компонента – 0,5 моль/л Na_2SO_4 . Установлено, что при введении этого компонента предельный ток снижается в связи с возможным исключением мигра-

ции и электрофореза коллоидных электроактивных частиц. Для выявления природы процессов, обуславливающих увеличение предельного тока в отсутствие индифферентного компонента, использовали метод нанесения на поверхность исследуемого электрода агар-агарового геля [5]. Агар-агаровый гель является фильтром для коллоидных частиц и тем самым предотвращает их участие в катодном процессе. На поляризационных кривых отсутствует последний участок, связанный с восстановлением коллоидных частиц. Установлено, что замедления диффузии ионов меди в пленке агар-агарового геля не происходит.

На хронопотенциограммах, полученных при различных плотностях тока, обнаружены две задержки потенциала, соответствующие переходным временам τ_1 , τ_2 . Величина каждого определена графически [6]. Для первого процесса произведение $j\tau_1^{1/2}$ не зависит от j , что указывает на замедленную стадию диффузии разряжающихся ионов меди. Переходное время τ_1 обусловлено разрядом ионов меди. Величина τ_2 не зависит от плотности тока. Независимость τ_2 от j указывает на то, что массоперенос обусловлен миграцией ионов меди и электрофорезом коллоидных частиц. Полученная величина коэффициента диффузии ионов меди равна $0,55 \times 10^{-7} \text{ дм}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется со справочными данными (для предельно разбавленных растворов – $0,72 \times 10^{-7} \text{ дм}^2/\text{с}$) [7].

Фазово-разупорядоченное состояние поверхности многофазных антифрикционных покрытий описывается как совокупность фазовой и структурно-фазовой разупорядоченностей, а также структурной разупорядоченности в отдельных кристаллических фазах [8–20]. Состояние фазовой разупорядоченности сопровождается 2D распределением каждой из фаз от упорядоченного до полностью разупорядоченного, а также квазинепрерывным или дискретным распределением микрочастиц фаз по размерам [10, 16–20]. Системы квазиупоря-

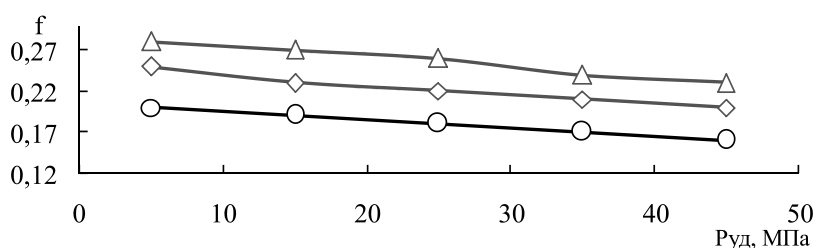
доченных замкнутых фрактальных кривых могут быть аппроксимантами для 2D сетки межфазных границ [10, 19–22].

С целью проверки предположения об антифрикционных свойствах поверхности полученных медьсодержащих покрытий было исследовано влияние органических добавок и величины удельного давления на коэффициент трения скольжения (рисунок). Электролиты состава, моль/л: CuSO_4 – 0,25; H_2SO_4 – 0,4; NaCl – $0,03 \times 10^{-3}$, концентрация тиомочевина – $0,4 \times 10^{-4}$; ПЭИ – 1,5 мл/л; ОС-20 – 2,0 г/л.

Установлено, что присутствие всех исследуемых добавок в электролитах приводит к снижению коэффициента трения, но в наибольшей степени этот эффект выражен для сочетания тиомочевина – ОС-20 в количествах, соответствующих наибольшему содержанию гидроксидных и сульфидных включений. Механизм триботехнического действия как гидроксидных, так и сульфидных включений, можно связать с лёгким переходом их в состояние поверхностной сильно дефектной плёнки при трении (фазово-разупорядоченное состояние), что создаёт благоприятные условия для избирательного переноса медьсодержащих частиц [20, 22–28].

Выводы

Установлено, что замедленной стадией электродного процесса является диффузия разряжающихся ионов, а также подтверждено участие в катодном процессе коллоидных частиц. Присутствие в электролите тиомочевина и ОС-20 обеспечивает образование в покрытиях неметаллических включений на основе гидроксидо-оксидов и сульфидов меди. Эти включения оказывают существенное влияние на триботехнические характеристики покрытий, снижая коэффициент трения скольжения до 0,15, что можно связать с попаданием в зону трения ионов меди, а также лигандов, способствующих интенсификации избирательного переноса.



Зависимость коэффициента трения медьсодержащих покрытий от поверхностно-активных веществ. Обозначения: кружки – тиомочевина, ОС-20, ромбики – тиомочевина, ПЭИ, треугольники – не содержит органической добавки

Список литературы

1. Кудрявцева И.Д., Селиванов В.Н., Кукоз Ф.И. // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – Вып. 1. – С. 63–68.
2. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Селиванов В.Н. // В сб.: Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий. – М.: МДНТП, 1979. – С. 83–85.
3. Селиванов В.Н., Бобрикова И.Г., Молчанов С.В., Шестак С.Г. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 2. – С. 179–183.
4. Селиванов В.Н. // Современные электрохимические технологии. – Саратов, 1996. – С. 58–59.
5. Кайкарис В.А., Пиворюняйте И.Ю. // В сб.: Теория и практика блестящих гальванопокрытий. – Вильнюс: Гос. изд-во полит. и научной литер. Лит.ССР, 1963. – С. 307–320.
6. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухова. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
7. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
8. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвыпуск. Проблемы трибоэлектрохимии. – 2005. – С. 128–130.
9. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.
10. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 67–70.
11. Иванов В.В., Марченко С.И. // Научная мысль Кавказа. – Спецвыпуск, 2006. – С. 87–89.
12. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В., Марченко С.И. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 5. – С. 67–69.
13. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Балакай В.И., Христофориди М.П. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 4. – С. 123–128.
14. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. // Журн. прикладной химии, 2009. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 797–802.
15. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 3. – С. 73–77.
16. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 1. – С. 84–87.
17. Иванов В.В., Попов С.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. № 1(20). – Часть 1. – С. 8–10.
18. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2014. – № 5. – С. 146–149.
19. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.
20. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.
21. Иванов В.В. // Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. – № 10(3). – С. 493.
22. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 6. – С. 99–102.
23. Щербаков И.Н., Тамазова Н.А., Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии, 2014. – № 11. – С. 48–50.
24. Ivanov V.V. // International journal of experimental education, 2014. – №4. – Part 2. – С. 58–59.
25. Ivanov V.V. // International journal of experimental education, 2014. – № 4. – Part 2. – С. 59–60.
26. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С. 48.
27. Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С. 36–37.