

Е. С. Соболева (к.т.н., доц.)^{1а}, С. Г. Кошель (д.х.н., проф.)^{1б},
Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.)^{1в}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)²

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА-СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО НИКЕЛЬ-ФТОРОПЛАСТОВОГО ПОКРЫТИЯ

¹ Ярославский государственный технический университет,

^а кафедра химической технологии органических покрытий,

^б кафедра охраны труда и природы, ^в кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; тел. (4852) 440810, (4852) 443547,
e-mail: es.soboleva@mail.ru, koshel_sergeri_62@mail.ru, lebedevanv@ystu.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра прикладной экологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2605861, e-mail: khlebnikovat@mail.ru

E. S. Soboleva¹, S. G. Koshel'¹, N. V. Lebedeva¹, T. D. Khlebnikova²

DEVELOPMENT OF ELECTROLYTE-SUSPENSION FOR OBTAINING A COMPOSITE NICKEL-FLUOROPLASTIC COATING

¹ Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; ph. (4852) 440810, (4852) 443547,
e-mail: es.soboleva@mail.ru, koshel_sergeri_62@mail.ru, lebedevanv@ystu.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2605861, e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Разработаны никелево-фторопластовые суспензии, содержащие в качестве полимерной фазы сополимер тетрафторэтилена с этиленом. Методом электроосаждения из данных суспензий в присутствии катионного поверхностно-активного вещества получены композиционные металл-фторопластовые покрытия. Изучена адсорбция катионного поверхностно-активного вещества на порошке фторопласта в никелевом электролите, определены пределы концентраций вводимого поверхностно-активного вещества для получения агрегативно устойчивых суспензий. Измерено содержание полимерной фазы в матрице покрытия и в верхнем слое. Показано значительное снижение коэффициента трения полученных покрытий.

Ключевые слова: катионное поверхностно-активное вещество; металлическая матрица; никель-фторопластовые покрытия; суспензия; электролиз; электролит Уотса.

Проблема трения и износа — одна из глобальных проблем мировой экономики — в последние годы обострилась в связи со стремительным развитием машиностроения для обеспечения приоритетных отраслей науки и техники.

Дата поступления 08.07.19

Nickel-fluoroplast suspensions with organic phase containing copolymer of polytetrafluoroethylene with ethylene were produced. Composite metal fluoroplastic coatings were obtained by electrodeposition from these suspensions in the presence of a cationic surfactant. The adsorption of a cationic surfactant on a fluoroplastic powder in a nickel electrolyte was studied, and the limits of the concentrations of the surfactant introduced were determined to obtain aggregatively stable suspensions. The content of polymer phase in integral matrix and upper layer of the coat was determined. The obtained coatings showed great reduction of friction coefficient.

Key words: cationic surfactant; electrolysis; metal matrix; nickel-fluoroplastic coatings; suspension; Watts electrolyte.

Известно, что 80% отказов машин и механизмов в работе происходит в результате износа деталей в узлах трения. Однако, несмотря на значительный прогресс в развитии трибологии, многие вопросы, связанные с повышением износостойкости и уменьшением потерь на трение, остаются нерешенными¹.

Одним из подходов к решению этих задач является использование металлофторопластовых покрытий, сочетающих в себе свойства металлов и полимеров ².

Наиболее широкое применение нашел метод получения металлополимерных покрытий путем совместного электрофоретического осаждения полимеров и электрохимического выделения металлов. Взаимодействие выделяющихся частиц полимеров и металлов осуществляется непосредственно на электроде. Получение таких покрытий включает в себя следующие основные стадии: приготовление заряженных дисперсий полимеров в растворе электролита, совместное электроосаждение полимера и металла и образование металлополимерного осадка на катоде, формирование металлополимерного покрытия при нагревании ³.

В настоящей работе рассмотрено получение композиционных металлополимерных гальванических покрытий из дисперсий на основе электролита Уоттса ⁴ с диспергированным в нем фторопластовым порошком (сополимер тетрафторэтилена с этиленом марки Ф-40 с размером частиц 0.1–20 мкм) в присутствии катионного ПАВ (КПАВ) (гидрохлорид N1-[3-(2-гидроксиэтиленамино)пропил]-1,1,2,2-тетрафлюоро-2-[1,1,2,2,3,3-гексафлюоро-3-(1,1,2,2,2-пентафлюороэтокси)пропокси]-1-этансульфамид). Выбор данного типа фторированного КПАВ обоснован его свойствами ⁵.

Материалы и методы

Адсорбцию КПАВ на порошке фторопласта Ф-40 в никелевом электролите Уоттса изучали методом отрыва кольца ⁶ с использованием торсионных весов типа WT с построением калибровочного графика в координатах: концентрация свободного ПАВ – сила отрыва кольца.

Образцы никель-фторопластовых покрытий наносили на пластины из нержавеющей стали, подготовка поверхности заключалась в катодной активации в растворе кислого никеля. Композиционные покрытия получали путем электроосаждения из гальванической ванны, состоящей из никелевого электролита Уоттса, в котором диспергирован фторопластовый порошок марки Ф-40 в присутствии КПАВ в диапазоне плотностей тока от 0.5 до 2 А/дм². После нанесения композиционного покрытия из электролита-суспензии образцы промывали водой в течение 10 мин и проводили термообработку при температуре 300 ± 10 °С в течение 30 мин. Качество покрытия оценивали визу-

ально и с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Качество покрытия считали удовлетворительным, если оно компактное, гладкое с равномерным включением фторопласта по всему объему, равномерное по цвету, без темных полос и пятен, не имеет растрескиваний. Адгезию покрытий к основе проверяли по ГОСТ 9.305-84 методом изгиба.

Состав композиционного никель-фторопластового покрытия определялся на основе фотоколориметрического анализа никеля, а содержание фторопласта – по разности навески. Для фотоколориметрического анализа использовался фотоэлектрический концентрационный колориметр КФК-2МП ⁷.

Испытания покрытий на антифрикционные свойства проводились на машине трения. Образец покрытия толщиной 48 мкм был прочно закреплен между двумя валами из стали 95Х18, закаленной до твердости 60 ед. по Роквеллу, и подвешен на пружину. Угловая скорость вращения вала во время испытаний не менялась и была равна 2400 об/мин, окружная скорость 6 м/с. Испытания производились при постоянной силе притяжения образцов к валу в условиях «сухой смазки». Ширина образца 25 мм, сила притяжения 500 г.

Результаты и их обсуждение

Основной проблемой при получении качественных металлофторопластовых покрытий является создание агрегативно-устойчивых в концентрированных электролитах суспензий с явно выраженными тиксотропными свойствами.

В результате изучения адсорбции КПАВ на порошке фторопласта Ф-40 в никелевом электролите Уоттса были определены пределы вводимого КПАВ для получения агрегативно-устойчивых суспензий. Соотношение между вводимым, адсорбируемым и находящимся в свободном состоянии КПАВ было экспериментально подобрано таким образом, чтобы исключить избыток свободного КПАВ, который приводит к получению недоброкачественных покрытий, их растрескиванию и охрупчиванию, а также недостаток КПАВ, который приводит к неполному смачиванию гидрофобных частиц порошка фторопласта, и, следовательно, коагуляции электролита-суспензии.

На основе анализа полученных данных (рис. 1) были приготовлены электролиты-суспензии с различной концентрацией КПАВ следующего состава (г/л): NiSO₄ – 250–300; NiCl₂ – 25–35, H₃BO₃ – 25–35, Ф-40 – 100, КПАВ(ммоль/л) – 6.18-6.55; рН - 4.5-5; при

температуре 20–25 °С, из которых электролизом в интервале плотностей тока 0.5–1.5 А/дм² осаждали композиционные никель-фторопластовые покрытия. Покрытие представляет собой двухслойную структуру, состоящую из металлической матрицы, в которой равномерно распределена полимерная фаза и верхнего полимерного слоя, образующего при термообработке (температура плавления 280–300 °С) сплошную пленку.

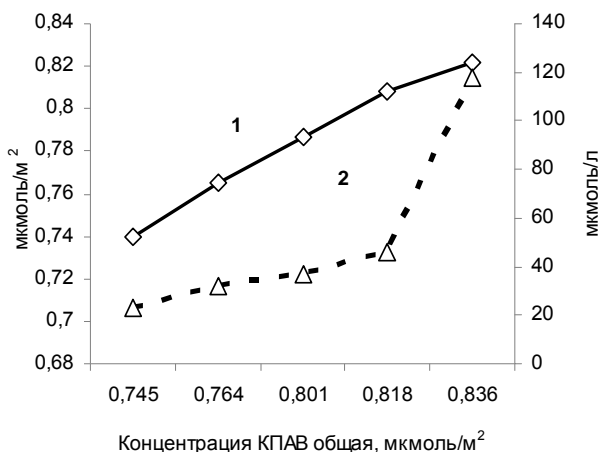


Рис. 1. Адсорбция КПАВ на фторопластовом порошке Ф-40 в никелевом электролите: 1 – количество адсорбированного КПАВ; 2 – количество КПАВ, находящегося в свободном состоянии.

Одной из важных характеристик металлофторопластового покрытия, позволяющей судить о составе его матрицы, является количество включенного фторопласта, которое выражается через объемную долю в процентах. Под объемной долей понимается величина, выраженная через отношение объема включенного в матрицу Ф-40 к общему объему матрицы композита. В работе было исследовано содержание полимерной составляющей в матрице покрытия и верхнем слое, результаты представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что во всех случаях с увеличением плотности тока наблюдается увеличение содержания фторопласта как в металлической матрице покрытия, так и в верхнем слое. Это, по-видимому, связано с увеличением электрофоретической подвижности частиц фторопласта. При концентрации КПАВ, равной 6.55 ммоль/л, содержание фторопласта в покрытии увеличивается, с одной стороны, за счет возрастания заряда частиц, что связано с полным заполнением поверхности частиц КПАВ, а с другой – за счет снижения коэффициента поверхностного натяжения среды, что приводит к увеличению подвижности частиц фторопласта.

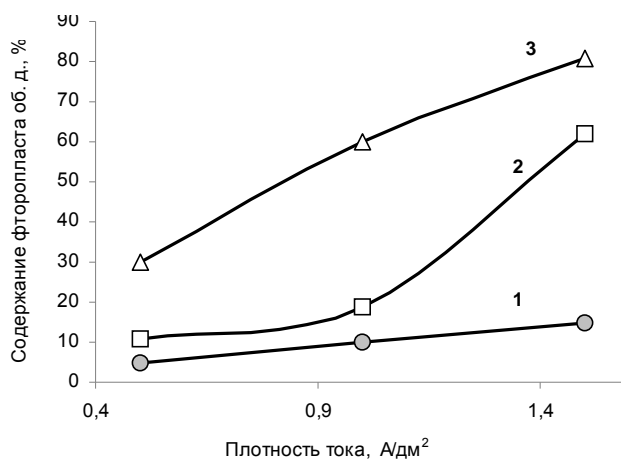


Рис. 2. Зависимость объемного содержания фторопласта в матрице покрытия от плотности тока. Общая концентрация КПАВ в электролите-суспензии (ммоль/л): 1 – 6.18; 2 – 6.36; 3 – 6.55.

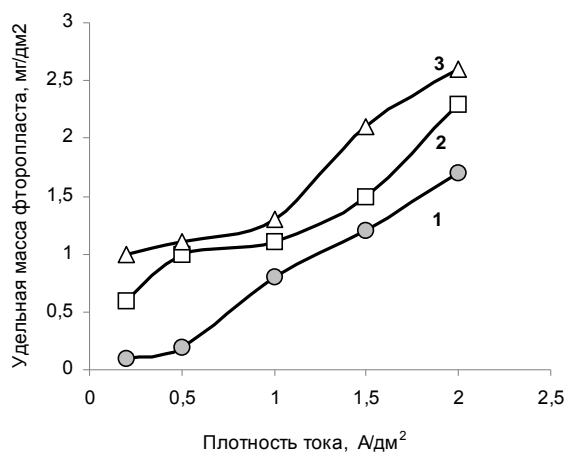


Рис. 3. Зависимость удельной массы фторопласта в верхнем слое покрытия от плотности тока. Общая концентрация КПАВ в электролите-суспензии (ммоль/л): 1 – 6.18; 2 – 6.36; 3 – 6.55.

Далее были получены образцы никель-фторопластовых покрытий различной толщины для сравнительной оценки износостойкости пар трения сталь–композиционное никель-фторопластовое покрытие. Следует отметить, что у гальванически осажденного никелевого покрытия коэффициент трения составлял 0.68. Введение в покрытие фторопласта позволило уменьшить коэффициент трения почти в 3.5 раза, его значение составило 0.15–0.2. Таким образом, разработанное композиционное покрытие можно рекомендовать к применению в качестве антифрикционного.

Литература

1. Кукоз Ф.И. Трибоэлектрохимия – междисциплинарная научная межотраслевая технико-технологическая область знаний и практики // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки.– 2005.– Спец. выпуск.– С.5-15.
2. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы.– М.: Химия, 1977.– 270 с.
3. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия.– М.: Химия, 1989.– 240 с.
4. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий.– Л.: Машиностроение, 1985.– 96 с.
5. Поверхностно-активные вещества: Справочник / под ред. А.А. Абрамзон.– Л.: Химия, 1979.– 376 с.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии.– М.: Химия, 1975.– 512 с.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.– М.: Химия, 1984.– 448 с.

References

1. Kukoz F.I. *Triboelektrokhimiya – mezhdisciplinarnaya nauchnaya mezhotraslevaya tekhniko-tekhnologicheskaya oblast' znaniy i praktiki* [Triboelectrochemistry – interdisciplinary scientific interdisciplinary technical and technological area of knowledge and practice]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Tekhn. nauki* [University News. North Caucasus region. Technical science], 2005, special issue, pp. 5-15.
2. Saifulin R.S. *Kompozitsionnye pokrytiya i materialy* [Composite coatings and materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 270 p.
3. Deinega Yu.F., Ul'berg Z.R. *Elektroforeticheskie kompozitsionnye pokrytiya* [Electrophoretic composite coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 240 p.
4. Vyacheslavov P.M., Shmeleva N.M. *Kontrol' elektrolitov i pokrytiy* [Electrolyte and coating control]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1985, 96 p.
5. *Poverhnostno-aktivnye veschestva: Spravochnik* [Surfactants: a Handbook]. Ed. A.A. Abramzon. Leningrad, Khimiy Publ., 1979, 376 p.
6. Voyutskiy S.S. *Kurs kolloidnoi khimii* [Course of colloid chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1975, 512 p.
7. Lur'e Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 448 p.