

УДК 539.211:620.179

Триботехнические характеристики и механизм изнашивания пленочных электролитических нанокompозитов никель-смешанный оксид вольфрама и молибдена

О. С. КИСЕЛЕВСКИЙ^а, В. П. КАЗАЧЕНКО^{а+}, Л. И. СТЕПАНОВА^б, Т. И. БОДРЫХ^б

Показано, что электролитическое соосаждение никеля с ультрадисперсными частицами смешанных оксидов вольфрама и молибдена значительно изменяет морфологию покрытий как на нано-, так и на микроуровне. В паре трения покрытие Ni-MoO₃-WO₃ — закаленная сталь в условиях граничной смазки при давлении 1 МПа устанавливается стационарный режим трения, который характеризуется постоянным значением коэффициента трения $f = 0,28 \pm 0,01$ и минимальным износом пары. При трении без смазочного материала преобладает абразивный механизм изнашивания. Уменьшение давления в процессе трения от 70 до 2,5 МПа приводит к формированию равновесной структуры поверхности трения со значением фрактальной размерности профиля, стремящимся к 2.

Ключевые слова: трение, приработка, электролитические покрытия, нанокompозит, морфология поверхности.

Введение. Повышение ресурса узлов трения во многих случаях достигается разработкой способов упрочнения поверхностного слоя деталей или способов нанесения покрытий с заданным набором функциональных характеристик. Одним из перспективных вариантов таких покрытий являются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой металлическую матрицу с инкорпорированными частицами неметаллической природы [1]. Функциональные свойства КЭП определяются как совокупностью свойств дисперсной фазы и металлической матрицы, так и новыми свойствами, проявляющимися у композита вследствие взаимного влияния матрицы и дисперсных включений. Авторами работ [2—4] впервые в процессах формирования КЭП были использованы высокодисперсные оксиды вольфрама и молибдена. Было установлено, что инкорпорирование таких частиц в никелевую матрицу приводит к повышению износостойкости КЭП даже при невысоком (1–4 мас.%) содержании дисперсной фазы. Была показана возможность эффективного управления размерными, структурными и морфологическими характеристиками дисперсных частиц оксидов при их синтезе из водных растворов. Установлено также, что наличие собственной редокс-активности способствует капсулированию частиц оксида в никелевой матрице, что в свою очередь благоприятно сказывается на их адгезии и является важным фактором, влияющим на микрогеометрию и механические свойства поверхности получаемой композитной пленки.

Для определения режимов и оптимальных условий эксплуатации данного материала необходимо проводить триботехнические испытания по различным схемам, имитирующим условия эксплуатации. В предыдущих работах [2—5] приводились полученные в разных условиях испытаний данные об износостойкости пленочных покрытий никель — оксид вольфрама (молибдена).

Цель работы — исследование триботехнических и морфологических характеристик поверхностей пар трения, включающих сталь и тонкопленочные композиты никель — индивидуальные или

а Белорусский государственный университет транспорта. Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34.

б НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета. Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

смешанные оксиды вольфрама и/или молибдена в условиях граничной смазки, а также трения без смазочного материала, установление морфологических превращений и механизмов изнашивания поверхностей покрытия и контртела.

Методика эксперимента. КЭП на основе никеля формировали при электрохимическом восстановлении его ионов из стандартного никелевого электролита, в который вводились высокодисперсные оксиды вольфрама (молибдена) 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 синтеза оксидов получался путем ионного обмена — способ I) или при подкислении растворов соответствующих солей (способ II) синтезировались и вводились в электролит частицы смешанных оксидов вольфрама и молибдена тех же размеров в той же концентрации.

Триботехнические испытания осуществляли по схеме шар—плоскость при возвратно-поступательном скольжении индентора на микротрибометре ММТ, снабженном системой непрерывной регистрации коэффициента трения, при средней скорости 13,5 мм/с и нагрузке на индентор 0,2 Н, что соответствовало начальному давлению в зоне контакта 12 МПа, рассчитанному по формуле Герца. Длина дорожки трения составляла 13 мм. КЭП наносили на шаровые инденторы диаметром 6 мм, выполненные из закаленной до 56÷58 HRC стали 45. Контртелом являлась плоская подложка из закаленной до 56÷58 HRC стали 45 с шероховатостью поверхности $R_a < 0,05$ мкм. Трение осуществлялось при граничной смазке моторным маслом М-20, а также без смазочного материала.

Линейный износ определялся по размеру пятен износа покрытия на шаровом инденторе после фиксированного числа циклов истирания с помощью оптического микроскопа МИМ-7. В процессе испытаний регистрировался коэффициент трения.

Триботехнические испытания покрытий проводились также на машине трения СМТ-1 по схеме вал—плоскость (стандарт ASTM G77) без смазочного материала при начальном давлении в зоне контакта по Герцу 70 МПа и скорости 0,5 м/с. В качестве контртела был использован полированный до $R_a < 0,05$ мкм ролик диаметром 40 мм, выполненный из закаленной до 56÷58 HRC стали 45. Испытываемые покрытия толщиной 30 мкм наносились на кубики с размером стороны 5 мм, выполненные из стали ШХ15. Испытания проводились в течение 10 мин до установления давления в зоне контакта 1,0÷2,5 МПа за счет увеличения площади поверхности износа покрытий.

Морфология исходной поверхности покрытий, поверхности контртела и дорожек трения исследовалась при помощи металлографического оптического микроскопа МИМ-7, а также просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ. Профили поверхности покрытий и дорожек трения получали с помощью профилометра “Калибр”, подключенного к компьютеру через аналого-цифровое устройство. По профилограммам поверхностей исходных покрытий и поверхностей трения в направлении, перпендикулярном направлению скольжения, определяли параметр шероховатости R_a . Фрактальная размерность D вычислялась методом Фурье-анализа профилей поверхностей [6].

Микротвердость покрытий измеряли по стандартной методике на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 200 г. Покрытия предварительно полировали до $R_a < 0,05$ мкм для исключения влияния шероховатости поверхности на форму и размеры отпечатков индентора.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Установлено, что при одинаковой концентрации частиц в электролите (0,5 г/л) и примерно равном содержании их в композитной пленке (1,0÷1,5 мас.%) максимальная микротвердость, равная 5,7÷6,1 ГПа, зафиксирована для композитов с инкорпорированными частицами смешанного оксида. Инкорпорирование частиц индивидуальных оксидов приводит к возрастанию микротвердости только в случае ультрадисперсного MoO_3 (до 4,9 ГПа). Для никеля с микродисперсным оксидом молибдена или оксидом вольфрама этот параметр лишь незначительно превышает аналогичный показатель для никеля без дисперсных частиц (3,05÷3,75 и 3,05÷3,50 ГПа, соответственно).

Введение в состав пленок частиц (1,0÷1,5 мас.%) как индивидуальных, так и смешанных оксидов, существенно изменяет их морфологию. По данным электронной микроскопии покрытия из

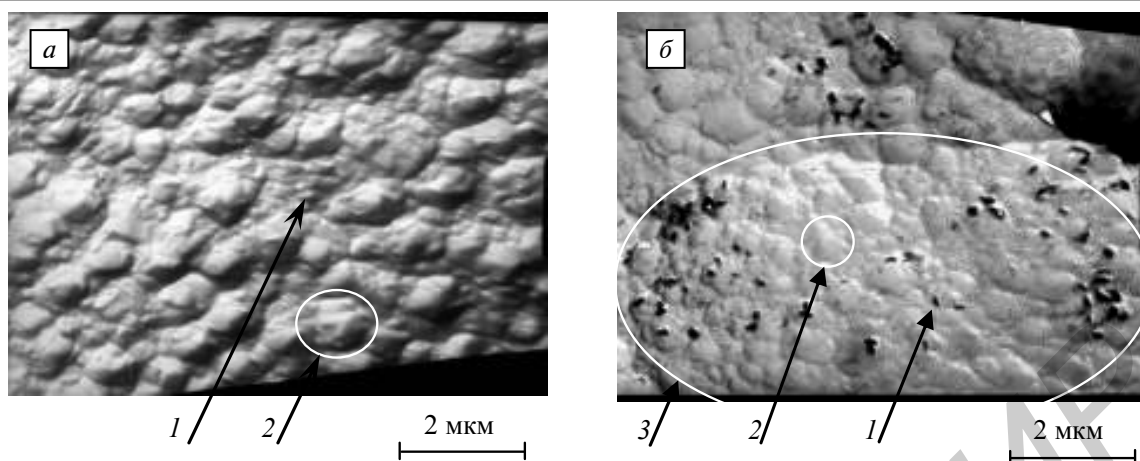


Рис. 1. Морфология поверхности пленок: а — никеля; б — КЭП Ni—MoO₃·WO₃ (67,7 мас.% WO₃).
Просвечивающая электронная микроскопия

чистого никеля состоят из зерен размером 100÷200 нм (поз. 1, рис. 1, а) и их агрегатов размером 500÷1500 нм (поз. 2, рис. 1, а). При инкорпорировании частиц оксидов, размер которых составляет ≈ 300 нм (поз. 1, рис. 1, б), поверхность на наноуровне становится более гладкой, при этом агрегаты размером 500÷1500 нм (поз. 2, рис. 1, б) формируют еще более крупные образования, размеры которых превышают десятки микрометров (поз. 3, рис. 1, б). Дополнительные исследования морфологии покрытий с помощью оптической микроскопии (масштабный диапазон от 10 мкм до 1 мм) показали, что на микроуровне на поверхности КЭП действительно фиксируются крупные образования, которые значительно влияют на шероховатость. По результатам профилометрических измерений при базовой длине профиля 3 мм шероховатость поверхности КЭП Ni—MoO₃·WO₃ 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).

Таблица 1. Параметры топографии исходной поверхности никелевых покрытий и КЭП

Состав покрытия	Шероховатость R_a , мкм	Фрактальная размерность, D
Ni	$2,3 \pm 0,3$	$1,31 \pm 0,02$
Ni + MoO ₃	$3,4 \pm 0,5$	$1,57 \pm 0,03$
Ni + WO ₃ ·MoO ₃	$4,3 \pm 0,4$	$1,68 \pm 0,02$
Ni + WO ₃	$2,1 \pm 0,3$	$1,67 \pm 0,02$

Отметим, что фрактальная размерность профилей КЭП ($D = 1,57 \div 1,68$) значительно отличается от аналогичного параметра для покрытий из чистого никеля ($D = 1,31$). Известно, что фрактальная размерность растущего на подложке кластера, например, по механизму кластер–кластерной агрегации, модель ССА (cluster–cluster aggregation) роста фрактальных агрегатов [7], сильно зависит от количества и плотности центров зародышеобразования. Дробная размерность растущего кластера свидетельствует о протекании неравновесных термодинамических процессов при его формировании [8]. Инкорпорирование в матрицу осаждаемого покрытия дисперсных частиц создает дополнительные активные центры структурообразования металла. Такие центры на наноуровне приводят к увеличению количества и плотности упаковки растущих зерен, а на микроуровне — к ассоциированию агрегатов никеля в более крупные структурные образования.

Введение в электролит частиц смешанных оксидов вольфрама и молибдена в концентрации 0,5 г/л, также как и частиц индивидуальных оксидов MoO₃ или WO₃, заметно влияет и на триботехнические свойства композитных пленок. Композиты, осажденные из электролитов, содержащих смешанные оксиды, полученные по способу I, характеризовались практически постоянным коэффициентом трения $f = 0,28 \pm 0,01$ в режиме граничной смазки на протяжении всего времени испытаний. Коэффициент трения покрытий, нанесенных из электролитов, содержащих смешанный оксид, полученный по способу II, после 2 тыс. циклов испытаний изменялся нерегулярно в пределах $f = 0,22 \div 0,31$. Коэффициент трения никелевых покрытий при тех же условиях составил

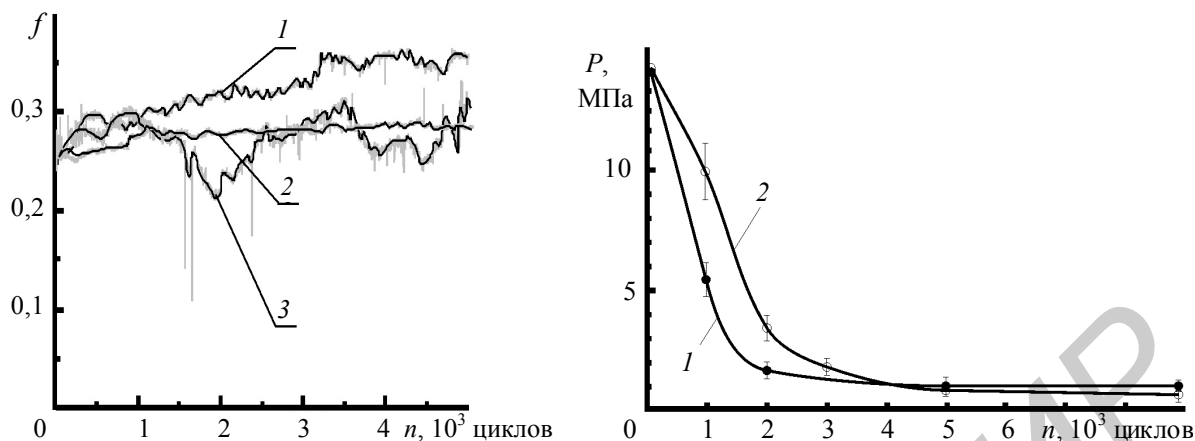


Рис. 2. Характерные зависимости коэффициента трения от числа циклов истирания по схеме шар—плоскость при граничной смазке: 1 — Ni; 2, 3 — Ni + MoO₃·WO₃. Оксид синтезировался по способу I (2), по способу II (3)
Рис. 3. Кинетика контактного давления для КЭП Ni—MoO₃·WO₃ (1) и никеля (2) при испытании по схеме шар—плоскость со смазочным материалом

$f = 0,35 \pm 0,05$ (рис. 2). Таким образом, коэффициент трения КЭП Ni—MoO₃·WO₃ в условиях граничной смазки ниже, чем гальванических покрытий из чистого никеля.

Изучение кинетики изнашивания покрытий показало, что для КЭП Ni—MoO₃·WO₃ вплоть до 2 тыс. циклов истирания протекает интенсивное изнашивание, характеризующееся увеличением номинальной площади контакта и, как следствие, снижением контактного давления. В этот период линейная интенсивность 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 установившемуся режиму, при котором интенсивность изнашивания снижается до $1 \cdot 10^{-9}$ (рис. 4, кривая 1). Для покрытия из чистого никеля интенсивность изнашивания на протяжении 9 тыс. циклов истирания практически не изменялась и составляла $1 \cdot 10^{-7}$. При равных контактных давлениях 1 МПа, установившихся после 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 из никеля. Значение I_L для КЭП после 9 тыс. циклов продолжало снижаться при практически постоянном давлении (рис. 4).

По профилограммам дорожек трения установлено, что износ стали при трении по ней шарового индентора с покрытием из никеля в 8 раз превышает ее износ в паре с композиционным покрытием Ni—MoO₃·WO₃ (рис. 5).

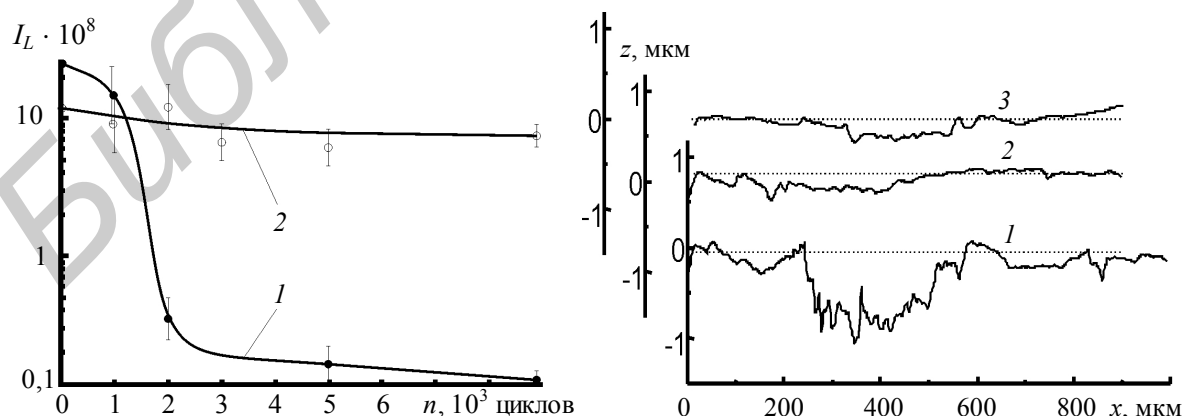


Рис. 4. Кинетика интенсивности изнашивания КЭП Ni—MoO₃·WO₃ (1) и никелевых покрытий (2) при испытании по схеме шар—плоскость со смазочным материалом

Рис. 5. Поперечные профилограммы дорожек трения на стальном контртеле после 2 тыс. циклов истирания по схеме шар—плоскость без смазочного материала: 1 — Ni; 2, 3 — композит Ni + MoO₃·WO₃. Оксид синтезировался по способу I (2), по способу II (3)

Суммарный линейный износ пары трения КЭП Ni—MoO₃·WO₃ — сталь при установившемся режиме изнашивания (2000÷9000 циклов истирания) составляет 0,2 мкм, в то время как суммарный износ пары Ni—сталь — 18,6 мкм.

Исследования трения пар КЭП Ni—MoO₃·WO₃ — сталь и Ni—сталь без смазочного материала позволили установить различия в механизмах изнашивания покрытий и стали. На стальном контртеле, контактировавшем с никелем, обнаружены следы переноса и задира, что является признаком адгезионного изнашивания. Имеются также слабо выраженные царапины, расположенные в направлении относительного перемещения тел, являющиеся результатом абразивного изнашивания (рис. 6, а). По этим признакам при трении покрытий никеля по стали установлено преобладание адгезионного механизма изнашивания вследствие существенной разницы твердости никеля и закаленной стали. Материал покрытия пластически деформируется и переносится на поверхность контртела. В дальнейшем трение никелевого покрытия по поверхности, содержащей следы его переноса, представляет собой трение однородных материалов, приводящее к увеличению роли адгезионного взаимодействия.

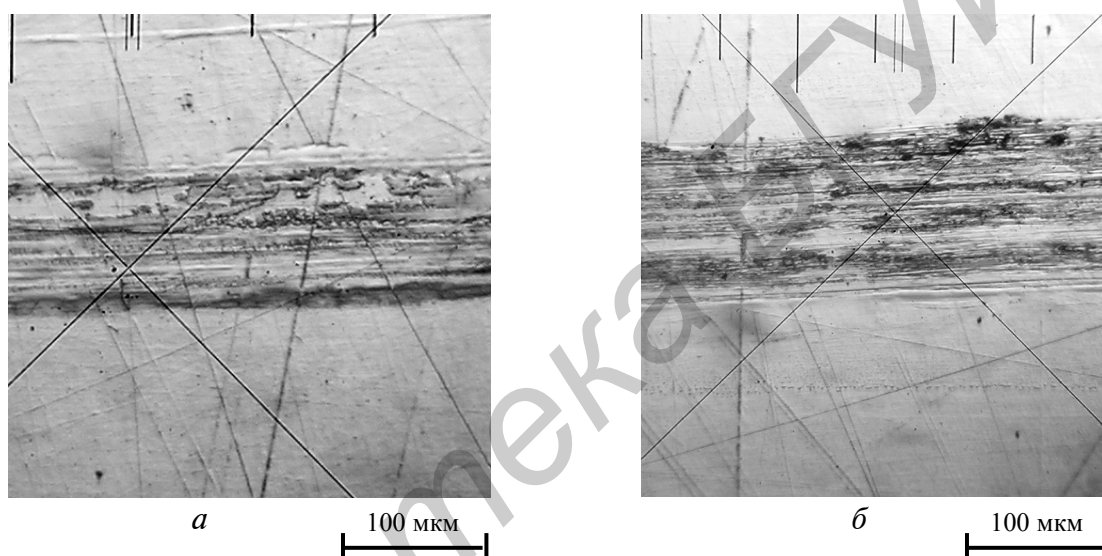


Рис. 6. Фотоснимки (оптическая микроскопия) дорожек трения на стали после 2 тыс. циклов испытаний по схеме шар — плоскость без смазочного материала: а — на инденторе покрытие Ni; б — на инденторе КЭП

В контакте приблизительно равных по микротвердости и отличающихся по физико-химическим свойствам КЭП и стали признаки адгезионного изнашивания не обнаружены. Поверхность стального контртела подвергается только микрорезанию, которое в данном случае приводит к значительно меньшему износу как покрытия, так и контртела (рис. 6, б).

Отметим, что, как при осаждении покрытий, так и в случае их разрушения при трении, частицы оксидов оказывают существенное влияние на морфологию поверхности, а также на процессы адаптации ее структуры к изменению внешних условий. Фрактальные свойства поверхностей трения можно рассматривать как свидетельство протекания при их образовании неравновесных термодинамических процессов, приводящих, в частности, к формированию квазиравновесной морфологии [8].

Исследования морфологии дорожек трения (размер в направлении, перпендикулярном направлению скольжения, составлял 5 мм), сформировавшихся в результате триботехнических испытаний никелевых КЭП без смазочного материала по схеме вал—плоскость, показали, что после 300 м пути трения изменение контактного давления от исходного 70 МПа до 2,5 МПа ведет к снижению шероховатости КЭП до $R_a = 2,2 \div 2,9$ мкм. При тех же условиях истирания шероховатость никелевого покрытия возрастает более чем в два раза и достигает $4,9 \pm 0,2$ мкм (табл. 2).

Фрактальная размерность перпендикулярных к направлению истирания профилей дорожек трения для всех исследуемых покрытий, по сравнению с размерностью профилей исходных по-

верхностей, значительно возрастает. Размерность профилей дорожек трения на КЭП составила от 1,89 до 1,98 в зависимости от состава композиции, что выше размерности профилей дорожек трения на покрытиях из чистого никеля ($D = 1,85 \pm 0,05$).

Таблица 2. Параметры топографии поверхности трения после 10 мин испытаний без смазочного материала по схеме вал—плоскость

Состав покрытия	Шероховатость R_a , мкм	Фрактальная размерность, D
Ni	$4,9 \pm 0,2$	$1,85 \pm 0,05$
Ni + MoO ₃	$2,2 \pm 0,3$	$1,94 \pm 0,06$
Ni + WO ₃ ·MoO ₃	$2,9 \pm 0,4$	$1,89 \pm 0,09$
Ni + WO ₃	$2,3 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,05$

Отметим, что близкое к целому значение фрактальной размерности характерно для структур, сформировавшихся в условиях установившегося равновесия. Таким образом, исследование фрактальных свойств поверхности трения подтверждает, что по завершении процесса приработки поверхностная морфология КЭП, в отличие от покрытий никеля, стремится к равновесной структуре.

Заключение. Инкорпорирование в матрицу электролитических никелевых покрытий ультрадисперсных частиц как индивидуальных, так и смешанных оксидов вольфрама и/или молибдена значительно изменяет их морфологию, механические и триботехнические свойства. Соосаждение с никелем частиц смешанного оксида увеличивает микротвердость композитной пленки до 6,1 ГПа, что практически вдвое больше микротвердости никеля, а также значительно изменяет морфологию покрытий как на нано-, так и на микроуровне. Для пленочных композитов Ni + WO₃·MoO₃, в отличие от никелевых покрытий, при трении в условиях граничной смазки при контактном давлении 1 МПа устанавливается стационарный режим трения, который характеризуется постоянным значением коэффициента трения $f = 0,28 \pm 0,01$ и минимальным износом пары.

В паре трения сталь—КЭП при трении без смазочного материала преобладает абразивное изнашивание, в то время как в паре трения сталь—никель наряду с абразивным существенный вклад вносит и адгезионное изнашивание. При трении КЭП без смазочного материала с изменением контактного давления от 70 до 2,5 МПа так же, как и в условиях граничного трения при снижении контактного давления от 12 до 1 МПа, происходит адаптация морфологии покрытия. В условиях граничного трения при давлении ≈ 1 МПа происходит переход к равновесным условиям изнашивания. Такое значение контактного давления является наиболее оптимальным и связано для этих покрытий с периодом устойчивой эксплуатации.

В заключение подчеркнем, что улучшение механических и триботехнических характеристик никеля в сочетании с его химической стойкостью и защитно-декоративными свойствами делают изученные КЭП весьма перспективными материалами для практического использования.

Обозначения

D — фрактальная размерность; f — коэффициент трения; I_L — линейная интенсивность изнашивания; L — линейный износ; R_a — среднее арифметическое отклонение профиля.

Литература

1. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. — М.: Химия. — 1990
2. Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. Электрохимическое формирование в водных растворах композиционных пленок никель—ультрадисперсный оксид молибдена или вольфрама // Докл. НАН Беларуси. — 2002 (46), № 4, 66—70
3. Степанова Л. И., Свиридова Т. В., Бодрых Т. И. Получение, свойства и перспективы практического применения тонкопленочных композитов никель — ультрадисперсный оксид вольф-

- рама (молибдена) // В сб. статей “Свиридовские чтения”. — Минск: БГУ. — 2005, вып. 2, 83–90
4. Степанова Л. И., Свиридова Т. В., Бодрых Т. И., Казаченко В. П. Ультрадисперсные оксиды вольфрама и молибдена: синтез и использование при формировании износостойких пленочных композитов на основе металлов // Тр. межд. науч.-практ. конф. “Нанотехнологии — производству 2004”. — М. — 2004, 168–172
 5. Витязь П. А., Леванцевич М. А., Максимченко М. М., Бодрых Т. И., Степанова Л. И. Триботехнические свойства тонких металлических покрытий с наноразмерными наполнителями // Трение и износ. — 2004 (25), № 6, 593–601
 6. Киселевский О. С., Казаченко В. П. Фрактальный анализ поверхности трения алмазоподобных покрытий // Трение и износ. — 2006 (27), № 3, 304–308
 7. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. — М.: Наука. — 1991
 8. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука. — 1994

Поступила в редакцию 13.03.07.

Kiselevskii O.S., Kazachenko V.P., Stepanova L.I., and Bodrykh T.I. **Tribological behavior and wear mechanism of film electrolytic nanocomposites nickel–mixed tungsten and molybdenum oxide.**

It is shown that the electrolytic co-deposition of nickel and ultradispersed particles of mixed tungsten and molybdenum oxides changes considerably the coating morphology at both the nano- and micro-level. Under boundary lubrication at a pressure of 1 MPa the pair Ni–MoO₃·WO₃ – hardened steel operates at the stationary regime which is characterized by the constant friction coefficient $f = 0.28 \pm 0.01$ and the minimal wear of the pair. At dry friction abrasive wear dominates. Decrease in the pressure from 70 to 2.5 MPa during friction results in the equilibrium structure of the friction surface with the fractal dimension of the profile tending to 2.