

Вагнэр - Калотка К.,*
Маковски Р.,*
Дыха А.**

* Политехника Радомска,

г. Радом, Польша,

**Хмельницкий национальный университет,

г. Хмельницкий, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ – АНТИФРИКЦИОННЫХ ДОБАВОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Введение и обоснование программы исследований

В каждом кинематическом узле имеют место трибологические процессы, приводящие к энергетическим потерям. Для минимизации этих потерь применяют различные добавки в смазочные материалы для снижения трения. Эти добавки предназначены, главным образом, для создания пленок - слоёв со специальными свойствами, такими как низкий коэффициент трения и невысокая интенсивность изнашивания сопряжений узлов трения. В тоже время, главной задачей их использования является блокирование адгезионных связей в процессе смешанного трения, а в частности граничного трения. Одним из направлений развития исследований по созданию антифрикционных добавок является применение дисперсных частиц (порошков) мягких металлов, таких как: Cu, Al, Pb, Zn, W, Mo. Проблема очень важная и достаточно трудная с исследовательской точки зрения, а именно в части технологии получения этих порошков, желательно сферической формы с соответствующими размерами. В данной работе авторами сделана попытка частичного решения этих вопросов.

Исследования над применением мягких металлов в трибологических процессах принципиально велись в двух направлениях, а именно:

- исследование трибологических свойств смазочных композиций с металлоорганическими добавками;

- применение дисперсных частиц мягких металлов в качестве присадок к смазочным материалам.

Эти присадки в обоих случаях, предназначаются для создания антифрикционных слоёв в зоне трения скольжения. Одна из гипотез, касающихся механизма действия металлоорганических комплексов предполагает, что при трении под влиянием внешних воздействий может произойти излучение свободных электронов, находящихся в зоне проводимости металла. Эти электроны влияют на механизм реакции, возникающий между присадкой и поверхностью металла. Более подробные рассуждения на эту тему приводятся в литературе [1 - 3], где также сформулирована Ц. Кайдасом анионно-радикальная теория. В случае применения дисперсных частиц мягких металлов взаимодействие с поверхностями трения основано главным образом на явлениях физической и химической адсорбции и диффузии [4, 16, 19,20].

Этой проблемой занимается целый ряд исследовательских институтов в Польше и других странах [5 - 8]. В 1995 - 1997 годах в Радомском Политехническом Институте осуществлялся исследовательский проект, касающийся применения дисперсных частиц металлов в смазочных материалах. На основе условий, определяющих возникновение граничного, смешанного трения и эласто-гидродинамического трения можно предварительно заключить, что наиболее предпочтительной формой частиц металлов в смазочных средствах является сферическая форма. Основной проблемой при этом является отсутствие торговых предложений по такому материалу, поэтому технология их получения ставилась главной целью данного исследования.

Самый эффективный способ получения порошков металлов это метод электролитического осаждения металла из водных растворов его солей [9, 10, 11]. Порошки, получаемые по этой технологии, отличаются высокой химической чистотой, хорошей спекаемостью и равномерным распределением физико-химических свойств по своему объёму [12]. Согласно современным представлениям по электрохимии, кристаллизация металла в процессе его электролитического осаждения есть химическая реакция, возникающая на катоде и сопровождающаяся получением атомов металлической фазы [10, 11, 12]. Отличие от других способов кристаллизации заключается в том, что в этом случае структура электролитического слоя металла зависит не только от параметров кристаллической решетки, но, главным образом, от таких параметров как: химический состав электролита, температура электролита, присутствие примесей, pH электролита и способов его циркуляции [13 - 17].

Результаты исследований

Основные предпосылки в процессе изготовления порошка меди

Процессы, происходящие в режиме диффузионной кинетики, дали начало исследованиям технологий электрохимического получения порошка меди. Вначале рассматривались несколько типов электролитов, в основном, цианистые, пирофосфатные, фтороборатные, аммиачные и сульфатные. В первой фазе эксперимента использовались исключено цианистые растворы, как наиболее распространенные из группы щелочных электролитов. Из этого типа электролитов можно получить очень качественные мед-

ные покрытия. Получение порошков меди при высоких плотностях тока характеризуется неустойчивостью раствора при изменении концентрации меди и цианида. Однако основной причиной отказа от этого типа электролита является высокая токсичность растворов и необходимость нейтрализации стоков, связанных с высокими затратами. Отказались также от пиррофосфатных, фтороборатных и аммиачных электролитов ввиду невысокой производительности и низкого качества получаемого порошка меди.

Значительную роль при выборе типа электролита сыграли экологические аспекты: загрязнение среды всякого рода примесями и степень возможности их регенерации.

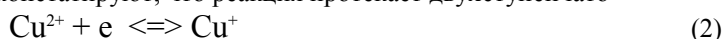
В конечном итоге был принят сульфатный электролит, характеризующийся простым химическим составом электролита, большой прочностью и производительностью, а также легкой его регенерации и относительно низкой ценой.

Компоненты электролита принятые в исследованиях

Сульфат меди. Основным компонентом сульфатных электролитов является медный сульфат. В этих растворах медь выступает во второй степени окисления. Катодную реакцию электролитического выделения меди из сульфатных растворов можно выразить уравнением



Многие авторы, в частности [12], констатируют, что реакция протекает двухступенчато



при этом реакция (2), как более медленная, лимитирует скорость процесса.

Серная кислота. Содержание серной кислоты в растворе имеет существенное влияние на процесс выделения меди: увеличивает проводимость раствора, позволяет использовать более высокие плотности тока, способствует созданию мелкокристаллических структур. При этом необходимо учитывать, что рост концентрации серной кислоты в растворе ограничен в связи с уменьшением растворимости сульфата меди.

Добавочные вещества. Применение разного рода добавок обусловлено технологическими задачами по критерию качества получаемого продукта. В случае получения порошка меди основным назначением добавок является повышение катодной производительности и обеспечение размеров частиц, не превышающих 2...6 мкм. При этом самым существенным требованием является получение частиц меди, которые легко отделялись бы с катода и в тоже время не подвергались загрязнениям от добавок.

Рассматривались разные добавки: от тиомочевины до алкоголя (винный), амиды, клей, желатин и фосфорорганические соединения. Все эти соединения обладают определенным негативным влиянием на процесс электролиза. Основной проблемой является загрязнение электролита, например, в случае применения желатина на поверхности электролита образуется толстый слой пены, которая резко тормозит скорость процесса. В процессе циркуляции электролита происходит смешивание образующейся пены с порошком меди, что нежелательно.

Таким образом, для получения мелких частиц меди, которые не окисляются и легко отделяются с катода наиболее эффективной добавкой в раствор принято соединение КК6, позволяющее получить высоко дисперсную медь с высокой химической чистотой.

В процессе электрохимического получения порошка меди необходимо также применять поверхностно-активные вещества, которые противодействуют образованию конгломератов, уменьшают поверхностное натяжение и предотвращают их седиментации в смазочных средствах. В процессе применилась добавка (присадка) типа КК5. Добавки КК5 и КК6 обладают патентной защищенностью, поэтому авторы статьи не сообщают их химического состава.

Параметры процесса

Плотность тока. Увеличение катодной плотности тока и одновременное уменьшение концентрации ионов меди в растворе ведёт к росту катодной поляризации. Возрастает количество центров кристаллизации ионов на катоде, и тем самым степень дисперсии частиц. При высоких плотностях тока в прикатодном слое быстрее уменьшается концентрация ионов Cu^{2+} и увеличивается концентрация серной кислоты, что впоследствии ведёт к переходу в режим диффузионной кинетики.

Температура. Повышение температуры электролита изменяет в небольшой степени анодную поляризацию и в значительной степени катодную поляризацию. Одновременно резкому уменьшению подвергается катодный выход по току, поэтому процесс следует вести при низких температурах.

pH раствора. В сульфатных растворах для получения частиц меди pH имеет существенное значение. При высоких значениях pH наступает дестабилизация содержания ионов меди с выделением в растворе медной окиси, а также уменьшение катодного выхода по току. Поэтому процесс должен происходить при сниженных pH.

Результаты исследований получения порошка меди

В результате проведенного анализа и предварительных исследований принят тип электролита и параметры процесса электрохимического получения частиц меди. Принят сульфатный электролит следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 . Для получения электролитов применялись реактивы, дважды растворенные в дистиллированной воде. Исследования велись в условиях естественной и вынужденной конвекции. Для получения частиц меди малых размеров, легко осыпающихся с катода, химически чистых и не создающих конгломератов, в состав электролита входили специальные поверхностно – активные вещества КК5 и КК6.

Исследования влияния катодной плотности тока и влияния концентрации ионов меди и серной кислоты в электролите проводились для определения режимов, при которых получали частицы меди размером до 2 мкм. Важным также был вопрос самостоятельного осыпания частиц на дно электролитической ванны. Установлено, что с повышением плотности тока процесс осыпания частиц был более свободным. Вспомогательным элементом в этих условиях было применение вынужденной конвекции, то есть циркуляции электролита.

Во время исследований, определяющих влияние содержания отдельных компонентов электролита и параметров процесса на состав и качество получаемых частиц меди, подвергался постоянному контролю электролит по содержанию основных компонентов и параметров процесса. Проводился также стандартный качественный и количественный анализ получаемого порошка меди.

Наиболее достоверным тестом по качеству получаемого порошка меди, подтверждающим теоретические и экспериментальные исследования, был микроскопический анализ. Процесс микроскопического анализа химических соединений был основан на определении частиц меди с определением формы, размеров и количества наиболее мелких частиц.

Микроанализ проводился на аппаратуре высокого класса точности: электронный микроскоп С2460Н фирмы Хитачи с низким вакуумом (Япония) и детектор ЭНДС фирмы Норна (США) с окном Норвар с кристаллом СиЛи (133 eV). Эта аппаратура позволила получить данные высокого качества, элиминируя при этом влияние третьих элементов (например, фон микроскопического столика).

Проведённый микроскопический анализ показал, что все частицы меди, получаемые электрохимическим методом из водных растворов, имеют дендритную форму. Разработанный состав электролита и параметры процесса позволили получить дендритную форму кристаллизационного скелета, на котором осаждались мелкие шарики, легко связанные с основой этого дендрита. Форма такого кристаллизационного скелета показана на рис. 1.

При низких катодных плотностях тока форма частиц является более крупнозернистой (рис. 2). Частицы сильнее прилегают к дендритному скелету, а их осыпание более затрудненное. Внешние размеры частиц в пределе низких катодной плотностей тока получались в пределах от 5 до 15 мкм.

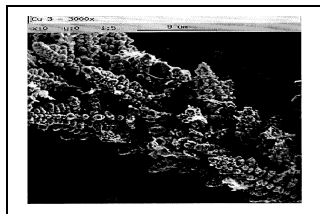


Рис. 1– Микрофотография порошка меди, полученного электрохимическим методом – дендритная кристаллизационная структура [19]

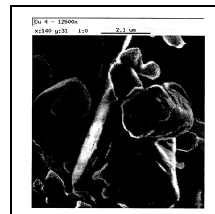


Рис. 2 – Микрофотография порошка меди, полученного электрохимическим методом при низких катодных плотностях тока [19]

Анализ химического состава порошка, получаемого в диапазоне низких катодных плотностей тока, показывает присутствие небольшого количества кислорода, что указывает на присутствие в порошке окиси меди. На рис. 3 представлен спектр рентгеновского излучения для образца из этого диапазона плотностей тока с четко видимыми характерными пиками для кислорода.

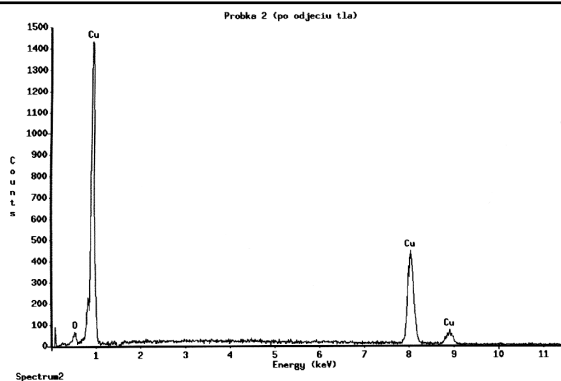


Рис. 3 – Спектр рентгеновского излучения для порошка меди, полученного при низких катодной плотностях тока [19]

Аналогичный эффект замечен при небольших содержаниях серной кислоты в электролите. В случае высоких катодных плотностей тока ситуация изменяется диаметрально. Частицы становятся более мелкозернистые, легко осыпаются на дно электролитической ванны (рис. 4).

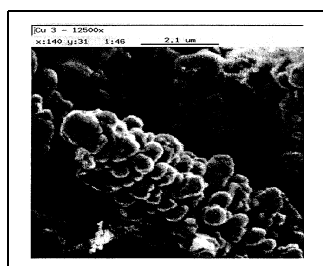


Рис. 4 – Микрофотография порошка меди, полученного электрохимическим методом при высоких катодной плотностях тока [19]

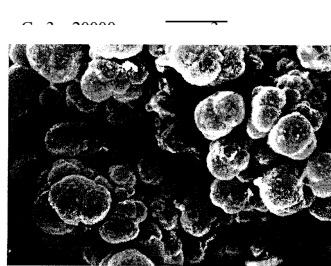


Рис. 5 – Микрофотография порошка меди, полученного электрохимическим методом при высоких катодных плотностях тока [19] (большое увеличение)

При этом образуются небольшие, сферической формы шарики в минимальной степени связанные с основой дендритного скелета (рис. 5).

Внешние размеры частиц меди, полученные в пределе высоких плотностей тока, изменяются в пределах от 0,5 до 2,0 мкм.

Анализ химического состава порошка, получаемого в этих технологических условиях, показывает присутствие чистой меди (рис. 6).

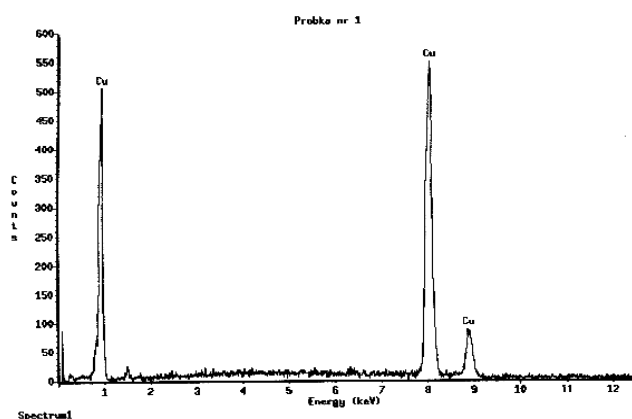


Рис. 6 – Спектр рентгеновского излучения для порошка меди, полученного при высоких катодных плотностях тока [19]

Рисунки 1, 2, 4 и 5 представлены в одинаковом масштабе микроскопического наблюдения.

Выводы

1. Представленные результаты исследований по получению частиц меди электрохимическим способом подтверждают теоретические предпосылки, основанные на анализе литературных данных. Показано, что осуществление технологического процесса в водных растворах при высоких катодных плотностях тока, низкой температуре и в условиях вынужденной конвекции позволяют получить сферической формы частицы меди с высокой химической чистотой, размерами 0,5 - 2,0 мкм, легко оседающие с поверхности катода.

2. Представленные экспериментальные исследования подтверждают, что метод электрохимического получения порошка меди из водных растворов достаточно успешный, не загрязняющий среды и очень эффективный по качеству получаемого продукта. Недостатком этой технологии являются относительно высокие цены химических реактивов и электрической энергии, компенсирующиеся, с другой стороны, низкими затратами на контрольно-измерительное и производственное оборудование.

Литература

1. M.W. Sulek, A. Bocho-Janiszewska: Influence of organic complexes of metals on motion resistance and wear. *Tribologia* nr 2/2003, s. 95-105.
2. M.W. Sulek, A. Bocho-Janiszewska: Przeciwwzartarciowe oddziaływanie smaru litowego z dodatkami organicznych kompleksów metali. *Inżynieria powierzchni* nr 1/2003, s. 59-64.
3. C. Kajdas: Importance of anionic reactive intermediates for lubricant component reactions with friction surfaces. *Lubrication Science* nr 6/1994.
4. R. Marczak, D. Morozow: Badania wpływu dodatku dyspersyjnych cząstek molibdenu na tribologiczne własności cieczy smarująco-chłodzących. *Tribologia* nr 3/200, s. 467-474.
5. Liu G., Li X., Lu N., Fan R.: Enhancing AW/EP property of lubricant oil by adding nano Al/Sn particles. *Tribology Letters*. 2005, Vol. 18, nr 1, s. 85-90.
6. Liu G., Li X., Qin B., Xing D., Guo Y., Fan R.: Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface. *Tribology Letters*. 2004, Vol. 17, nr 4, s. 961-966.
7. Hisakado T., Saitou K., Suda H.: The effect of iron particles on the friction and wear mechanisms of ceramics in ethanol. *Wear*. 1997, Vol. 210, s. 188-194.
8. Jingfang Zhou, Jianjun Yang, Zhijun Zhang, Weimin Liu, Qunji Xue: Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 1999, Vol. 34, nr 9, s. 1361-1367.
9. Григорев А.К., Грохольский В.Р. Порошковая металлургия и применение композиционных материалов. – Ленинград, 1982.
10. Юрев В.Р.: Электролитический способ получения частиц и многокомпозиционных порошков. // Порошковая металлургия, №4. – 1982.
11. Волков Л. В., Мирзоев П.А.: Электрохимическая обработка металлов. Электроосаждение, 1986.
12. Скорчеллетти V.V. Теоретическая электрохимия. Издательство Химия, Ленинград, 1974.
13. Wagner-Kalotka K.: Elektrolityczne otrzymywanie proszków – stopów pallad-nikiel i pallad-miedź. Praca doktorska. Politechnika Leningradzka, Leningrad, 1987.
14. Libuś Wł., Libuś Z.: Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1975.
15. Tomassi W., Jankowska H.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa, 1975.
16. Wagner-Kalotka K., Makowski R., Kotnarowski A.: Badanie wpływu cząstek miedzi otrzymanych metodą elektrochemiczną na właściwości tribologiczne środków smarowych. Konferencja XXI SZKOŁA TRIBOLOGICZNA. Łódź - Arturówek 1996r. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 765. s. 73-79.
17. Koryta J. i inni: Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1980.
18. Marczak R., Makowski R. i inni: Niskotarciowe pokrycia roboczych powierzchni kinematycznych węzłów maszyn. Projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych /Nr 7 7070 91 02/. Wyższa Szkoła Inżynierska w Radomiu, Radom, 1994.
19. Makowski R., Marczak R. i inni: Dyspersje miedzi i innych metali w materiałach smarnych inicjujące niskotarciowe pokrycia roboczych powierzchni kinematycznych węzłów maszyn. Projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych /Nr 7 TO8C 027 08/. Politechnika Radomska, Radom, 1998.
20. Kotnarowski A., Makowski R., Morozow D.: Badanie możliwości modyfikacji olejowych cieczy chłodząco – smarujących za pomocą proszków metali. *Tribologia* 2/2004, s. 231-236.

Надійшла 05.10.2010