ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1979

Seria: HUTNICTWO z. 19 Nr kol. 607

Stanisław STĘŻAŁA
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Mechanizacji Produkcji Zwierzęcej
"Meprozet" - Gdańsk

WPŁYW ZAWARTOŚCI FOSFORU NA ODPORNOŚĆ NA ŚCIERANIE GALWANICZNYCH POWŁOK NIKLOWYCH NAKŁADANYCH METODĄ CHEMICZNĄ

Streszczenie. W pracy przebadano zależności pomiędzy zawartością fosforu w powłoce niklowej a jej odpornością na ścieranie z założeniem praktycznego wykorzystania wyników do procesu regeneracji elementów tłocznych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych.

Zbadano zużycie elementów tłocznych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych, regenerowanych za pomocą powłok Ni-P, zawierających powyżej 8,5% P. Stwierdzono, że zużycie elementów regenerowanych jest średnio o 25% niższe niż zużycie oryginalnych, fabrycznie nowych elementów.

Metoda chemicznego niklowania była znana już w połowie XIX wieku, ale przez okres 100 lat miała znaczenie wyłącznie laboratoryjne. Dopiero po 1940 roku, dzięki pracom Brennera, Gutzeita i innych znalazła zastosowanie w procesach przemysłowych.

Dotychczasowe wyjaśnienia przebiegu procesu mają raczej charakter hipotetyczny. Na uwagę zasługują przypuszczenia o możliwości redukcji jonów niklu wodorem atomowym, powstającym na katalitycznej powierzchni w czasie rozkładu podfosforynu.

Sumaryczną reakcję redukcji niklu można przedstawić następująco:

$$NiCl_2 + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ni + 2NaH_2PO_3 + 2HCl + H_2 \qquad (1)$$

Zgodnie z poglądami, które przyjmuje obecnie większość badaczy [1], proces redukcji jonów niklowych przebiega w dwóch etapach:

- katalityczny rozkład podfosforynu wodą z wytworzeniem czynnego, atomowego wodoru, wg reakcji:

$$NaH_2PO_2 + H_2O \longrightarrow NaH_2PO_3 + 2H \qquad (2)$$

- redukcja jonów niklu czynnymi atomami wodoru, zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora (np. Fe):

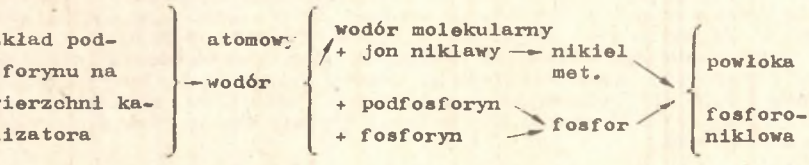
$$Ni^{+2} + 2H \longrightarrow Ni + 2H^{+} \qquad (3)$$

Katalizatorami są metale VIII grupy oraz glin, beryl i tytan [2, 3], które po zanurzeniu do kąpieli, inicjują rozkład podfosforynu z wydzieleniem czynnego, atomowego wodoru, niezbędnego do redukcji soli niklawych. Wodór atomowy reaguje jednocześnie z jonami $H_2PO_2^{-1}$ i HPO_3^{-2} [1, 4, 5], w wyniku czego powstaje fosfor pierwiastkowy, który tworzy z niklem w momencie jego wydzielania stały stop o dużej twardości:

$$H_3PO_2 + H \longrightarrow P + 2H_2O \qquad (4)$$

$$H_3PO_3 + 3H \longrightarrow P + 3H_2O$$

W świetle powyższego proces tworzenia się powłoki fosforoniklowej można zobrazować wg następującego schematu:



Dotychczas stosowane kąpiele dzielą się na dwie grupy, tj. kąpiele kwaśne i kąpiele alkaliczne. Pierwsze z nich pracują przy pH w zakresie 4-6, drugie 8-10. Z kąpieli kwaśnych uzyskuje się powłoki o wysokiej zawartości fosforu dochodzącej od 8-15%, podczas gdy zawartość P w powłokach uzyskanych z kąpieli alkalicznych nie przekracza 8%.

Szybkość nakładania i jakość powłok nałożonych z kąpieli kwaśnych jest wyższa niż z kąpieli alkalicznych. Dlatego też kąpiele kwaśne znalazły głównie zastosowanie w technice.

Składniki kąpieli używanych do niklowania można podzielić na następujące grupy:

- sole niklu,
- reduktor,
- substancje buforujące,
- substancje kompleksotwórcze i stabilizujące.

Niklowanie prowadzi się zawsze w podwyższonej temperaturze, która dla kąpieli kwaśnych wynosi 92-95°C a dla kąpieli alkalicznych nie przekracza 90°C.

Powłoki niklowe wytwarzane metodą chemiczną mają specyficzną strukturę, związaną z występowaniem w nich fosforu i wynikające stąd własności fizykochemiczne, znacznie przewyższające własności powłok niklowych, nakładanych przy użyciu zewnętrznego źródła prądu.

Zawartość fosforu w powłokach zależy od stopnia kwasowości kąpieli (pH) oraz rodzaju stosowanych w kąpieli związków buforujących [1, 6, 7].

Struktura powłok fosforoniklowych jest zmienna i zależy od temperatury wygrzewania [1, 7, 8, 9]. Niewygrzewane powłoki są bezpostaciowymi ciała-

mi stałymi typu przechłodzonej cieczy, stanowiącymi roztwór stały fosforu w α-Ni o nieuporządkowanym rozmieszczeniu atomów [1]. Ta wyjściowa, uzyskana bezpośrednio po nałożeniu powłoki struktura jest strukturą metastabilną, ulegającą przemianie po wygrzaniu powłoki w temperaturze powyżej 300°C.

Powoduje to wytworzenie nowej struktury składającej się z dwóch faz: stałego roztworu fosforu w β-Ni i związku chemicznego niklu z fosforem (Ni_3P) o tetragonalnej sieci krystalograficznej [1, 10].

Twardość powłok fosforoniklowych jest bardzo wysoka i po odpowiedniej obróbce termicznej dochodzi do 1000 kG/mm^2.

Nikiel otrzymany metodą bezprądową ma dużą odporność na ścieranie, dorównującą niemal chromowi technicznemu [1, 11].

Równomierność krycia, szczelność i odporność korozyjna powłok Ni-P jest znacznie wyższa niż w powłokach niklowych nakładanych elektrolitycznie 12.

Dzięki omówionym własnościom powłoki fosforoniklowe znajdują coraz szersze zastosowanie zarówno w procesach wytwarzania jak i regeneracji niektórych zużytych wyrobów metalowych.

Obecnie dysponujemy szeregiem publikacji naukowych i naukowo-technicznych dotyczących zagadnienia niklowania chemicznego oraz własności i zastosowania powłok fosforoniklowych.

Jednakże dotychczas nie wyjaśniono jeszcze całkowicie zagadnienia wpływu rodzaju kąpieli i parametrów prowadzenia procesu niklowania chemicznego na własności fizykomechaniczne uzyskiwanych powłok. Szczególnie istotna wydawała się być luka w piśmiennictwie naukowo-technicznym w zakresie ustalenia zależności pomiędzy zawartością fosforu w powłoce niklowej a jej odpornością na ścieranie. Wstępne próby laboratoryjne, przeprowadzone przez autora przed podjęciem niniejszej pracy, wykazywały, że związek taki istnieje, że odporność na ścieranie powłok Ni-P może być funkcją zawartości fosforu w powłoce, a tym samym funkcją kwasowości (pH) określonych kąpieli niklujących.

Stwierdzenie powyższej zależności było celem poznawczym prac przeprowadzonych przez autora w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Mechanizacji Produkcji Zwierzęcej "Meprozet" w Gdańsku. Prace te realizowano przy współpracy z IMP - Warszawa, przy szczególnej pomocy profesora Pawła Kosieradzkiego.

Celem praktycznym było ustalenie parametrów prowadzenia procesu niklowania, umożliwiających uzyskanie maksymalnej odporności na ścieranie nałożonych powłok, a więc zwiększenia trwałości eksploatacyjnej regenerowanych lub ulepszanych tą metodą elementów.

Dla uzyskania powyższych celów zrealizowano następujący program:

- opracowano kąpiel umożliwiającą bezprądowe nakładanie powłok fosforoniklowych w zakresie pH od 4 do 10, którą umownie oznaczono symbolem KW-1,
- określono zależność pomiędzy zawartością fosforu w powłoce a pH kąpieli,
- określono strukturę powłok,

Tablica 1

Skład chemiczny stosowanych do niklowania kąpieli

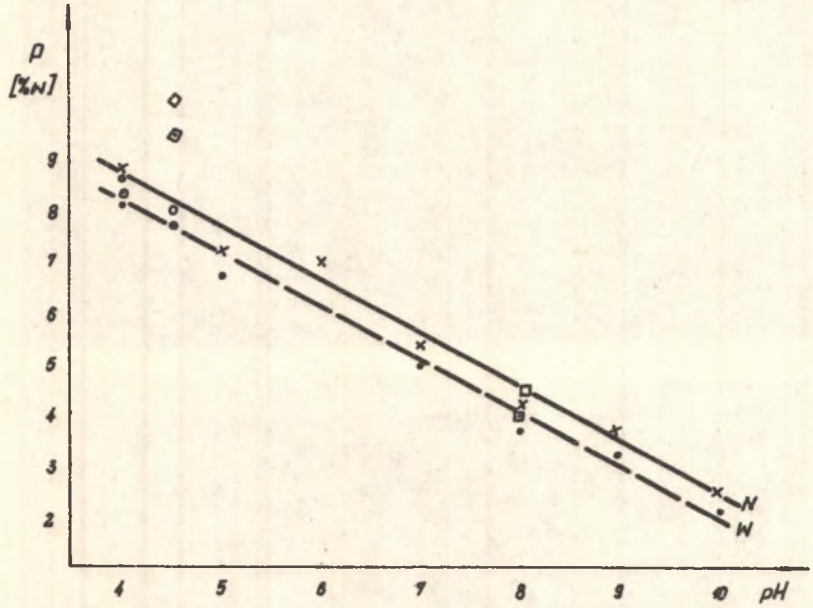
Nazwa soli	Zawartość soli dla kąpieli			
	KW-1	KZ-1	KZ-2	KZ-3
1	2	3	4	5
Chlorek niklawy $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 g/l	21 g/l	-	-
Siarczan niklawy $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	-	-	23 g/l	22,4 g/l
Podfosforyn sodowy $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	23 g/l	24 g/l	20 g/l	24,4 g/l
Octan sodowy $CH_3 \cdot COONa \cdot H_2O$	-	-	8 g/l	-
Wersenian dwusodowy $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	-	-	2 g/l	-
Kwas mlekowy (80%) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	15 g/l	-	-	34 g/l
Kwas aminooctowy $CH_2(NH_2)COOH$	5 g/l	-	1,5 g/l	-
Winian sodowopotasowy $C_4H_4KNa \cdot 4H_2O$	-	-	-	85 g/l
Kwas propionowy $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	-	-	-	2,2 ml/l
Chlorek amonowy NH_4Cl	10 g/l	50 g/l	-	-
Cytrynian sodowy $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	10 g/l	45 g/l	-	-
Wodorotlenek amonowy (25%)	do żądanego pH	50-50 ml/l	-	-
Inhibitor F	-	-	-	10 ml/l
Inhibitor P	-	-	-	5 ml/l
Zwilżacz A	-	-	-	1 ml/l
Tiosiarczan sodowy $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0,002 g/l			

KZ-1 - kąpiel wg Wiszenkowa, Kasparowej
KZ-2 - kąpiel stosowana w PBUCH
KZ-3 - kąpiel wg IMP

- określono zależność pomiędzy mikrotwardością a zawartością fosforu w powłokach,
- określono przyczepność powłok,
- określono zależność pomiędzy zawartością fosforu w powłokach a ich ścieralnością,

- ustalono skład kąpieli oraz technicznie i ekonomicznie uzasadnione parametry niklowania, dające powłoki o zwiększonej odporności na ścieranie,
- sprawdzono dobraną kąpiel i parametry na przykładzie par precyzyjnych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych.

Opracowana kąpiel KW-1 pracuje przy pH = 4-10, w temperaturze 92-94°C. Przyjęto ją za podstawową do określania zależności pomiędzy zawartością fosforu w powłoce a pH kąpieli. Użyto znanych kąpieli kontrolnych KZ-1, KZ-2 i KZ-3.



Rys. 1. Zależność zawartości P w powłokach w zależności od pH kąpieli

Powłoki fosforoniklowe nakładano z tych kąpieli w ustalonych warunkach, na odpowiednie próbki stalowe.

Nałożoną powłokę zdejmowano z próbek i poddawano analizie chemicznej na zawartość fosforu.

Strukturę powłok określano na podstawie badań metalograficznych, które wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu optycznego metalograficznego z zastosowaniem obiektywu imersyjnego. Rozkład fosforu w powłoce określono przy użyciu mikrosondy elektronowej.

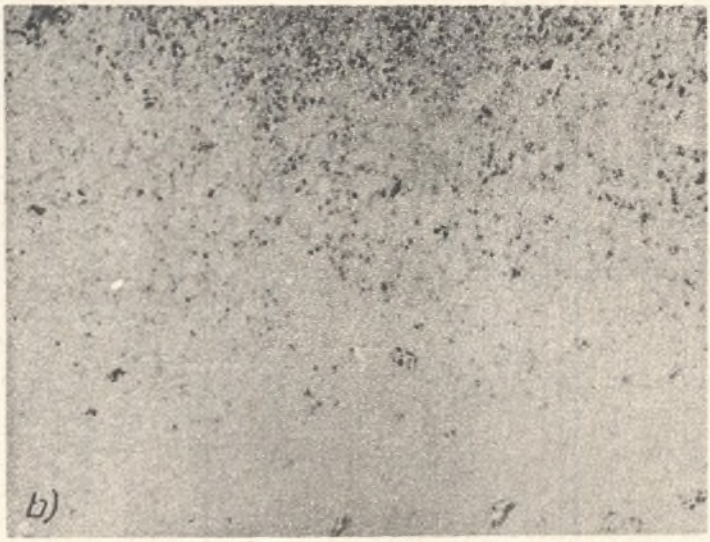
Badania przeprowadzono na przekrojach poprzecznych odpowiednich próbek, wykonanych ze stali ŁH-15, odpowiednio hartowanej zgodnie z PN-71/H-84041 i pokrytych powłoką fosforoniklową, nałożoną z różnych kąpieli, w różnych warunkach.

Rys. 2. Struktura powłoki Ni-P nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 4 (mikroskop elektronowy)

a - powiększenie 4000x, b - powiększenie 10000x

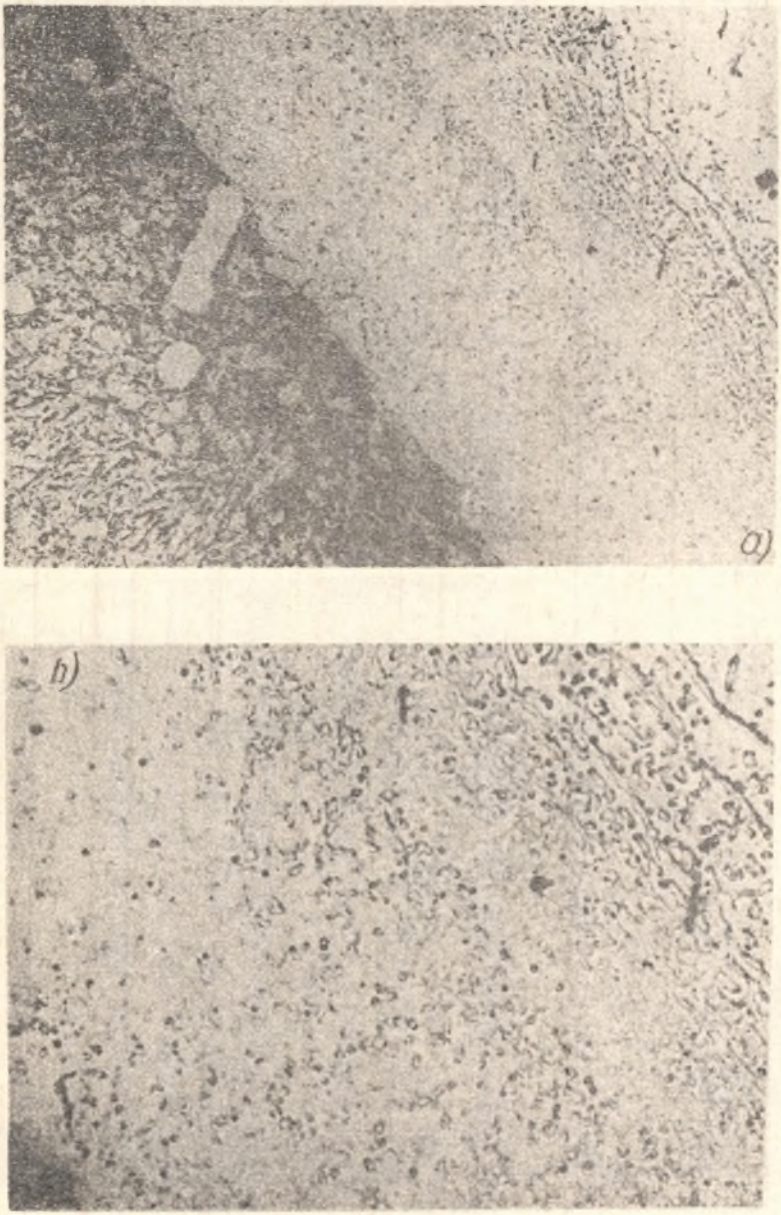
Rys. 3. Struktura powłoki Ni-P nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 4, wygrzewanej w temp. 400°C (mikroskop elektronowy)

a - powiększenie 4000x, b - powiększenie 10000x



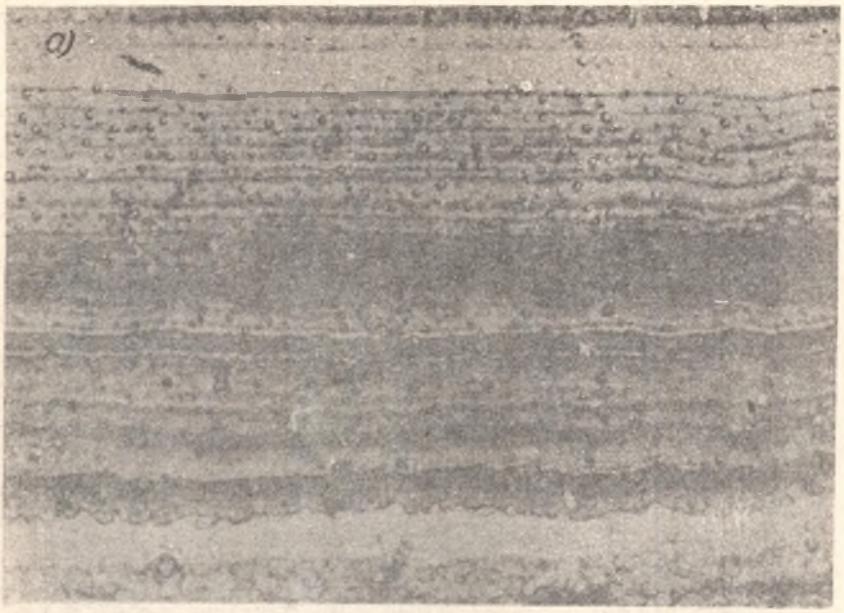
Rys. 4. Struktura powłoki nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 8, niewygrzewanej (mikroskop elektronowy)

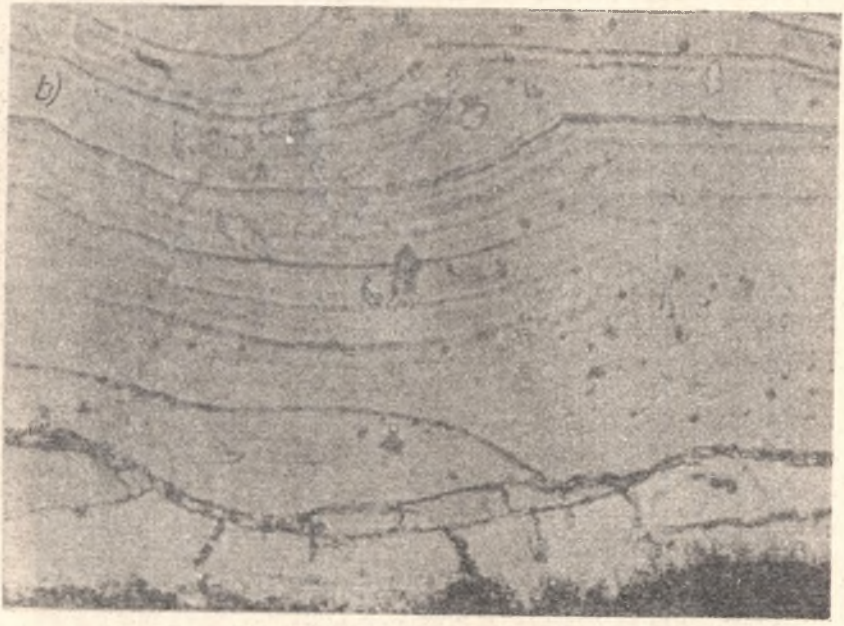
a - powiększenie 4000x, b - powiększenie 10000x



Rys. 5. Struktura powłoki nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 8, wygrzewanej w temp. 400°C (mikroskop elektronowy)

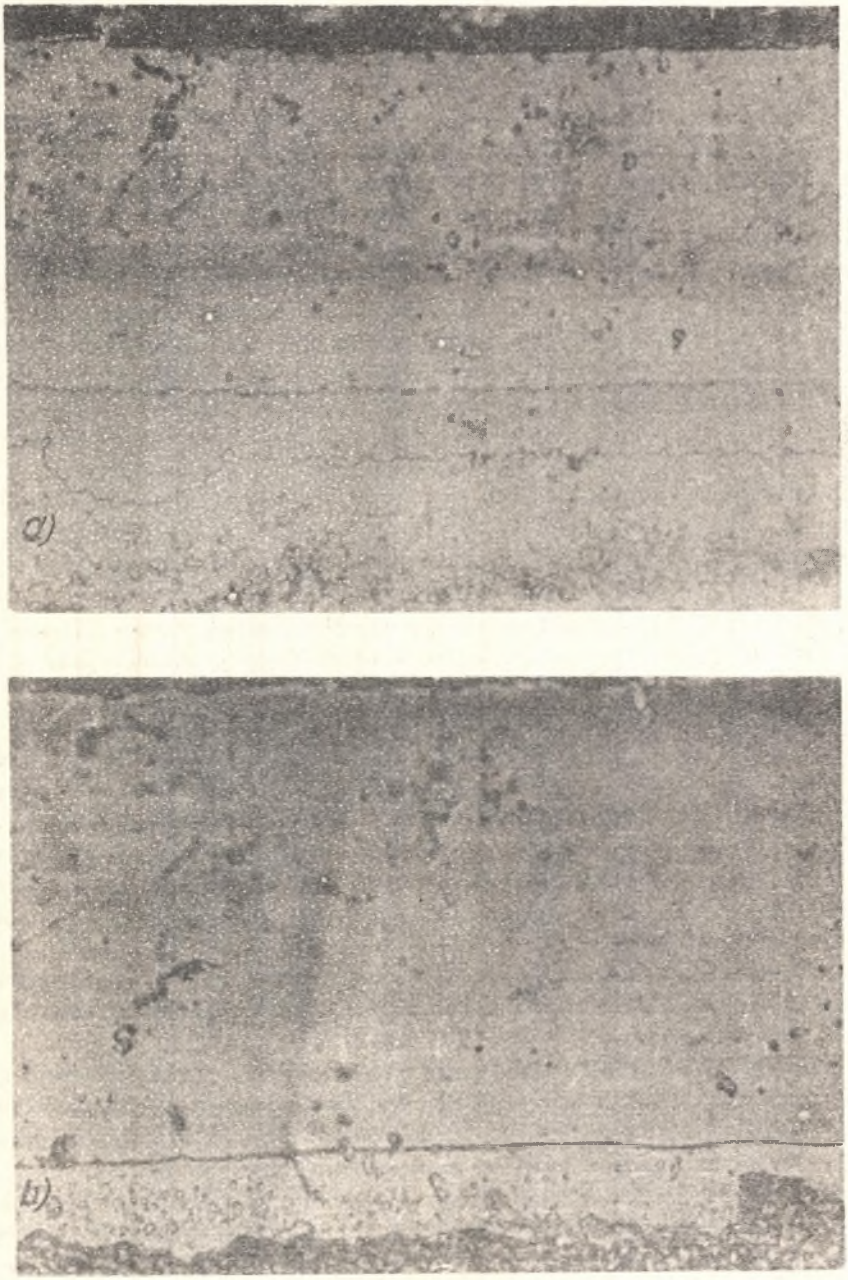
a - powiększenie 4000x, b - powiększenie 10000x





Rys. 6. Struktura powłoki nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 4 (mikroskop optyczny - powiększenie 1500x)

a - powłoka niewygrzewana, b - powłoka wygrzewana w temp. 400°C



Rys. 7. Struktura powłoki nałożonej z kąpieli KW-1 przy pH = 8 (mikroskop optyczny - powiększenie 1500x)

a - powłoka niewygrzewania, b - powłoka wygrzewana w temp. 400°C

Uzyskano wyniki zgodne z dotychczasowym stanem wiedzy o strukturze powłok fosforoniklowych. W powłokach w stanie wyjściowym (niewygrzewane), oglądanych pod mikroskopem elektronowym, brak wyraźnej struktury krystalicznej.

Wyraźną zmianę struktury powłok fosforoniklowych obserwuje się po ich wygrzaniu w temperaturze 400°C. Spowodowane jest to wytrąceniem się cząstek Ni_3P, których zagęszczenie jest o wiele większe w powłoce nakładanej przy pH = 4 niż w powłoce nakładanej przy pH = 8, co wynika z różnych zawartości fosforu. Obserwuje się również pozostałości warstwowego rozkładu fosforu, jaki ma miejsce w powłokach w stanie wyjściowym [1, 8, 13], a który po obróbce cieplnej w temperaturze 400°C częściowo przeszedł w Ni_3P.

Również i wyniki uzyskane z mikroskopu optycznego są zbieżne z wynikami dotychczas publikowanymi. Nałożone powłoki mają strukturę warstwową, czym szczególnie charakteryzują się powłoki nie podawane wygrzewaniu. Bezpośrednio po nałożeniu w strukturze takich powłok występuje szereg jasnych pasm, oddzielonych jedno od drugiego pasmami ciemniejszymi.

Uzyskane wyniki potwierdzałyby hipotezę, że pochodzenie pasm związane jest z ilościowymi zmianami fosforu w powłoce [1, 8, 9]. Spowodowane są one prawdopodobnie lokalnymi, przejściowymi zmianami pH kąpieli w miejscu jej kontaktu z niklowaną powierzchnią.

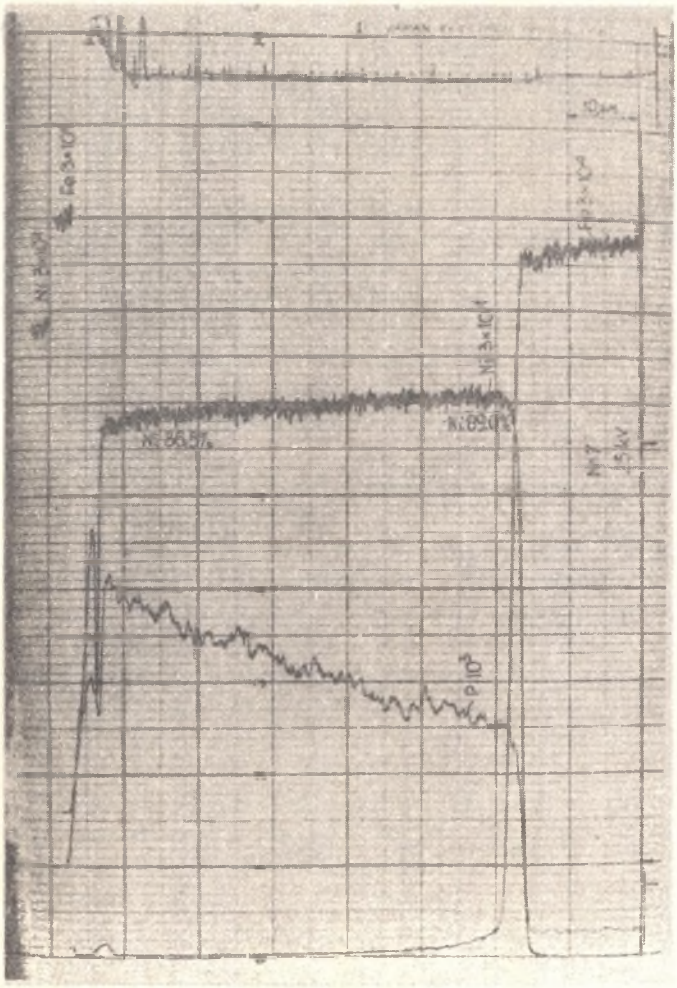
Przemawiają za tym przedstawione fotografie przekroju poprzecznego powłok Ni-P oraz wyniki badań rozmieszczenia fosforu w powłoce przy użyciu mikrosondy elektronowej.

Badania rozmieszczenia fosforu w powłoce, przeprowadzone za pomocą mikrosondy elektronowej, wykonano na identycznych próbkach, jakie poddano badaniom pod mikroskopem optycznym, które dodatkowo naparowywano cienką warstwą Al w celu uzyskania przewodności elektrycznej. Umożliwiają one stwierdzenie, że koncentracja P w powłokach ma charakter gradientowy z tendencją do wzrostu w strefach przypowierzchniowych powłok, co dotyczy zarówno próbek wygrzewanych w czasie 1 godz. w temperaturze 400°C jak i próbek niewygrzewanych.

Koncentracja Fe w powłokach jest natomiast największa przy podłożu, w strefie przejściowej, poza którą gwałtownie maleje, utrzymując się w granicach od 0,5-2,5%.

Otrzymane drogą mikroanalizy rentgenowskiej wyniki rozmieszczenia fosforu w powłokach Ni-P potwierdzają wyniki uzyskane na mikroskopie elektronowym, gdzie również stwierdzono wzrost koncentracji fosforu (w postaci cząstek Ni_3P) w strefach przypowierzchniowych.

Zależność pomiędzy mikrotwardością a zawartością fosforu w powłoce określano dla powłok uzyskanych z kąpieli KW-1, które nakładano podobnie jak do badań pod mikroskopem optycznym. Mikrotwardość określano na przekroju poprzecznym powłok oraz na ich powierzchni, używając mikrotwardościomierza PMT-3. Na ich podstawie można wnioskować, że mikrotwardość powierzchniowa wygrzewanych w ciągu 1 godziny w temperaturze 400°C powłok



Rys. 8. Rozmieszczenie liniowe P, Ni, Fe w powłoce Ni-P (wyniki mikroanalizy rentgenowskiej)

Ni-P zależy od zawartości fosforu w powłokach i rośnie ze wzrostem zawartości fosforu, co odpowiada wielu informacjom zawartym w piśmiennictwie [1, 7, 8, 9]. Nie jest ona jednak zależnością liniową, ponieważ szczególny wzrost mikrotwardości obserwuje się przy wzroście zawartości P z około 6,5 do około 8%.

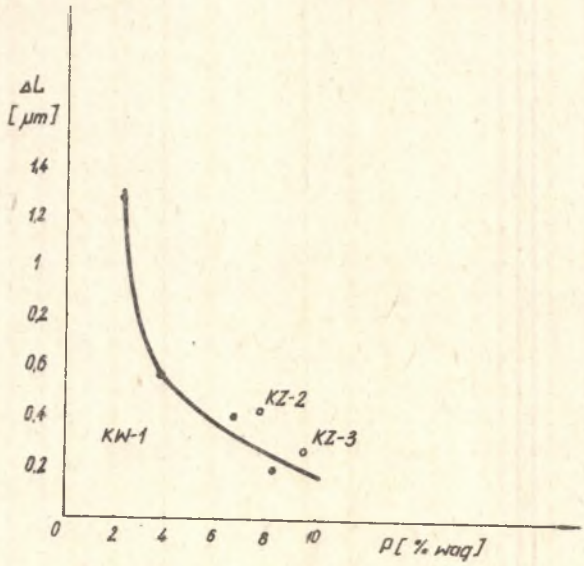
Przyczepność powłok ustalono metodą opisaną w pracy Wieszenkowa i Kasparowej, polegającą na określeniu przyczepności jako funkcji ubytku wagowego odpowiedniej próbki, pokrytej powłoką fosforoniklową i poddanej zerwaniu.

Uzyskane wyniki są lepsze, a w niektórych przypadkach co najmniej dorównują wynikom opublikowanym w pracy Wiszenkowa i Kasparowej.

Zależność pomiędzy zawartością fosforu a ścieralnością powłok oznaczono przy użyciu aparatu Amslera.

Próbki i przeciwpróbki niezbędne do badania ścieralności wykonano ze stali ŁH15 i obrobiono cieplnie zgodnie z normą PN-71/H-84041. Próbki wykonano w postaci krążków a przeciwpróbki w postaci klocków imitujących panewkę.

Po odpowiednim ich przygotowaniu kojarzono je w pary, niklowano chemicznie próbki w odpowiednich kąpielach i wygrzewano w temp. 400°C w czasie 1 godz., następnie jeszcze raz odpdowiednio docierano i poddawano badaniom zużyciowym na maszynie Amslera, przy smarowaniu kroplowym olejem napędowym IL.



Rys. 9. Zużycie powłoki Ni-P w zależności od zawartości P w powłoce (wyniki uzyskane z maszyny Amslera)

Tablica 2

Wyniki badań zużyciowych na maszynie Amslera

Kąpiel	pH	Zawartość P (% wag)	Mikrotwardość μHV (kG/mm²)	Średnie zużycie		μ_{sr}
				Wagowe G(mg)	Liniowe L(μm)	
1	2	3	4	5	6	7
0	-	-	740	1,83	-	0,050
KW-1	4	8,2	774	1,64	0,18	0,055
	6	6,6	653	3,33	0,38	0,054
	8	3,7	630	4,50	0,54	0,041
	10	2,2	560	10,16	1,25	0,016
KZ-2	4,5	7,7	761	3,53	0,41	0,055
KZ-3	4,3	9,5	790	2,17	0,25	0,072

W trakcie badań odporności na zużycie oznaczono również średni współczynnik tarcia kinetycznego (ślizgowego). Badania przeprowadzono w oparciu o wskazania normy PN-67/M-04305 [14, 15].

Przeprowadzone badania wykazują wyraźną zależność odporności na zużycie oraz współczynnika tarcia od zawartości fosforu w powłoce. Im wyższa zawartość fosforu, tym niższe zużycie i większy współczynnik tarcia i odwrotnie - im mniejsza zawartość fosforu, tym większe zużycie i niższy współczynnik tarcia.

Najmniejsze zużycie (największa odporność na ścieranie) występuje przy zawartości fosforu większej od 8%.

Współczynnik tarcia ślizgowego powłok zawierających powyżej 4% wag. P zbliżony jest bardzo do współczynnika tarcia stali ŁH15 po stali ŁH15. Obniżenie zawartości P w powłoce poniżej 4% wag. powoduje szybkie obniżenie współczynnika tarcia.

Uwzględniając powyższe wyniki ustalono taki skład kąpieli i takie parametry niklowania, które pozwalają na uzyskiwanie powłok o zwiększonej odporności na ścieranie, wysokiej przyczepności, twardości i szczelności, przy stosunkowo dużej szybkości nakładania i wysokiej stabilności kąpieli oraz niskich kosztach eksploatacji. Kąpiel oznaczono symbolem KR-1.

Kąpiel może pracować przy wartościach pH od 4 do 10, co umożliwia stosowanie jej również do niklowania Al i jego stopów.

Powłoki uzyskiwane z kąpieli KR-1 zawierają nieco więcej fosforu niż powłoki otrzymywane z kąpieli KW-1.

Wyniki rozmieszczenia P w powłoce, uzyskane z mikrosondy elektronowej, podobne są do wyników uzyskanych z kąpieli KW-1, KZ-2 i KZ-3. To samo dotyczy zdjęć metalograficznych uzyskanych z mikroskopu optycznego.

Średnie zużycie liniowe powłok nałożonych przy pH-4,5 do 4 z kąpieli KR-1, określone na aparacie Amslera w warunkach identycznych jak dla powłok nakładanych uprzednio z innych kąpieli, wynosiło 0,22 μm, podczas gdy zużycie powłok nałożonych z kąpieli KW-1 przy pH=4 wynosiło 0,18 μm a z kąpieli KZ-3 przy pH = 4,3 było równe 0,23 μm.

Tablica 3

Skład chemiczny kąpieli KR-1

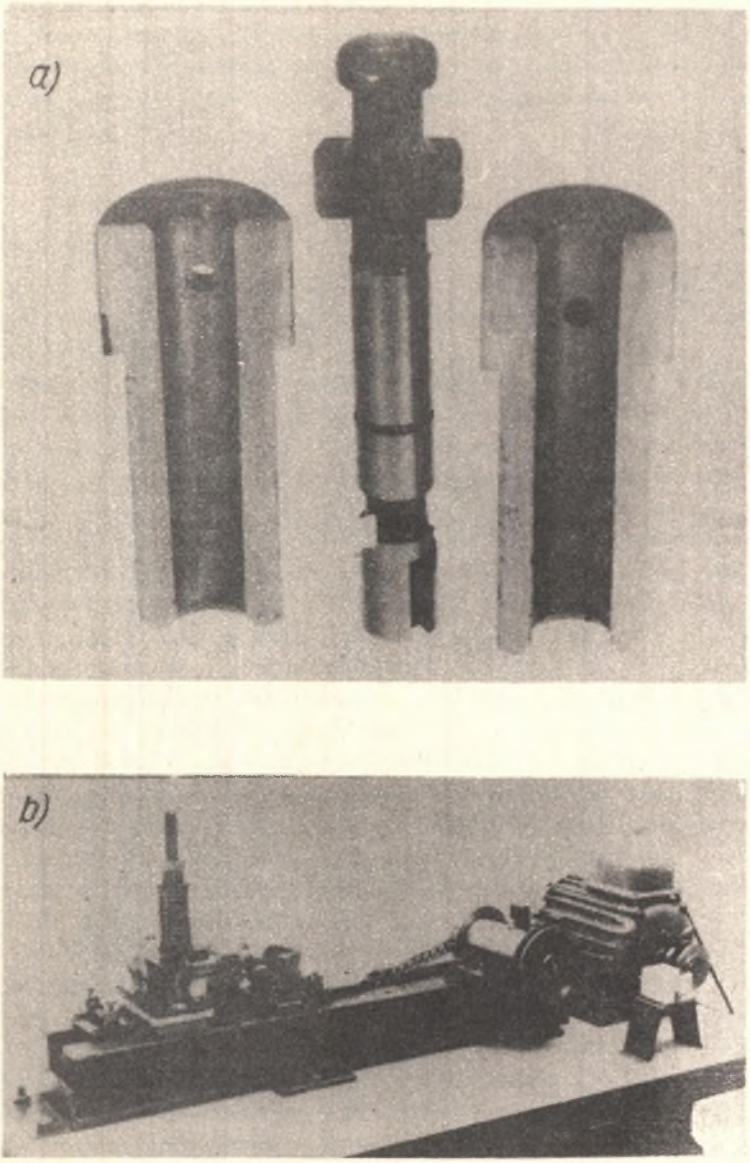
Nazwa soli	Wzór chemiczny	Zawartość (g/l)
Chlorek niklawy	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20
Podfosforyn sodowy	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	23
Kwas mlekowy	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	34
Kwas aminooctowy	$CH_2/NH_2 \cdot COOH$	5
Cytrynian sodowy	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	10
Chlorek amonowy	NH_4Cl	10
Tiosiarczan sodowy	$Na_2S_2O_3$	0,0035
Tiomocznik	$NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$	0,0005
Kwas propionowy	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,002
Alfenol		0,1
Wodorotlenek sodowy	NaOH	Do uzyskania pH

Kąpiel KR-1 można co najmniej 5 razy regenerować, co znacznie obniża koszty jej eksploatacji.

W świetle sprawdzonych własności można stwierdzić, że powłoki uzyskane z kąpieli KR-1 spełniają kryteria, jakim powinny odpowiadać powłoki przeznaczone do regeneracji wielu części maszyn zużywających się wskutek ścierania, tj. są odporne na ścieranie, mają dobrą przyczepność do podłoża stalowego i wysoką twardość, zabezpieczają przed uszkodzeniem mechanicznym, np. zarysowanie, a koszt ich nakładania nie przekracza kosztu powłok chromowych, których własności nieznacznie przewyższają własności powłok fosforoniklowych.

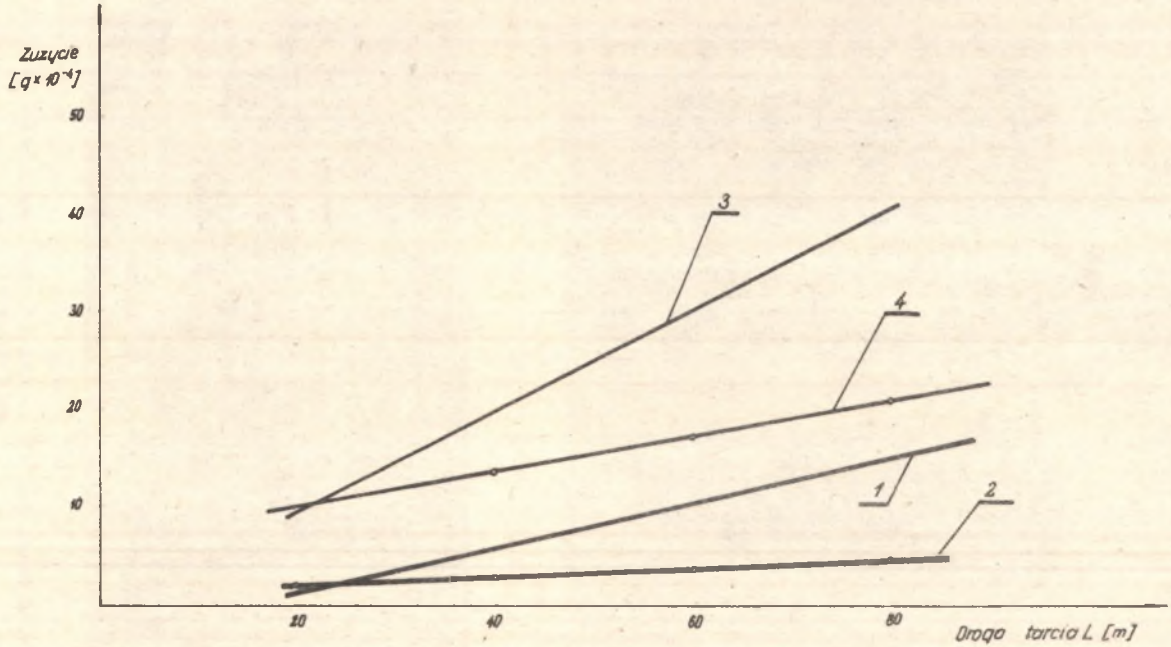
Opracowaną kąpiel KR-1 sprawdzono w zastosowaniu do regeneracji par precyzyjnych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych. Przeprowadzono przyspieszone badania zużyciowe na stanowisku zapewniającym ruch posuwisto-zwrotny z jednoczesnym obrotem próbki. Uzyskano dzięki temu zbliżone ruchy badanych próbek do ruchów, jakie wykonuje tłoczek względem cylinderka w czasie pracy pompy wtryskowej.

Stwierdzono, że tłoczki zregenerowane metodą niklowania chemicznego zużywają się znacznie wolniej od tłoczków fabrycznie nowych, wykonanych ze



Rys. 10. Stanowisko i próbki do badań zużyciowych przy ruchu obrotowo-posuwisto-zwrotnym

a - widok stanowiska badań zużyciowych, b - współpracujące elementy pary precyzyjnej pompy wtryskowej silnika wysokoprężnego przygotowane do badań zużyciowych



Rys. 11. Wyniki porównawczych badań intensywności zużycia elementów tłocznych pomp wtryskowych
1 - tłoczki fabrycznie nowe, 2 - tłoczki niklowane chemicznie, 3 - pary: tłoczki + cylinderki fabrycznie nowe, 4 - pary regenerowane (tłoczki niklowane chemicznie + docierane cylinderki)

stali ŁH15. Podobną zależność stwierdzono również dla zużycia całej współpracującej pary: tłoczek - cylinderek.

Stwierdzono również, że zużycie cylinderków wykonanych ze stali ŁH15 i współpracujących z tłoczkami pokrytymi powłoką fosforoniklową jest niższe niż zużycie takich samych cylinderków, współpracujących z tłoczkami wykonanymi ze stali ŁH15.

WNIOSKI

1. Odporność na ścieranie wygrzewanych w temp. 400°C powłok Ni-P, współpracujących ze stalą ŁH15 i smarowanych kroplowo olejem napędowym zależy od zawartości P w powłokach.

Najmniejsze zużycie (największa odporność na ścieranie) występuje przy zawartości fosforu większej od 8%. Spadek zawartości fosforu do około 4% powoduje stopniowe zwiększenie zużycia (zmniejszenie odporności na ścieranie). Dalsze zmniejszenie zawartości fosforu do około 2% (dolna granica praktycznie uzyskiwanej zawartości P) powoduje gwałtowny wzrost zużycia.

2. Współczynnik tarcia ślizgowego powłok Ni-P wygrzewanych w temp. 400°C, współpracujących ze stalą ŁH15 i smarowanych kroplowo olejem napędowym, zawierających powyżej 4% wag. P, zbliżony jest bardzo do współczynnika tarcia stali ŁH15 po stali ŁH15. Obniżenie zawartości P w powłoce poniżej 4% wag. powoduje szybkie obniżenie współczynnika tarcia.

3. Przyczyną zmniejszenia ścieralności przy jednoczesnym zwiększeniu wraz ze wzrostem zawartości P współczynnika tarcia w wygrzewanych w temp. 400°C powłokach Ni-P. jest prawdopodobnie wzrost w wyniku koagulacji - wielkości Ni_3P, przebiegający szczególnie intensywnie w miejscach zwiększonej koncentracji P w powłokach. Stopień koncentracji natomiast zależny jest przede wszystkim od ogólnej zawartości P w powłoce.

4. Mikrotwardość powierzchniowa wygrzewanych w temp. 400°C powłok Ni-P rośnie wraz ze wzrostem zawartości P (wg badań do ok. 10% P).

5. W trakcie wygrzewania powłok Ni-P w temp. 400°C w czasie 1 godz. w otoczeniu atmosfery zmniejsza się w nich zawartość fosforu.
Przyczyną ubytków fosforu jest prawdopodobnie jego sublimacja w podwyższonej temperaturze. Najwyższe względne ubytki fosforu występują w powłokach zawierających najmniejsze jego ilości i zmniejszają się stopniowo w miarę wzrostu zawartości fosforu w powłoce.

6. Opracowano kąpiel, w której można uzyskać powłoki o wysokich własnościach fizykomechanicznych.
Skład kąpieli jest następujący:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	- 20 g/l
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	- 23 g/l
NH_4Cl	- 10 g/l
$CH_2(NH_2)COOH$	- 5 g/l

$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	- 10 g/l
$CH_2CH(OH) \cdot COOH$	- 34 g/l
Na_2CH_2COOH	- 2 ml/l
NH_2CSNH_2	- 0,5 mg/l
NaOH	- do uzyskania pH
Alfenol	- 0,1 ml/l

Kąpiel ta umożliwia pracę w zakresie pH od 4 do 10, dzięki czemu nadaje się zarówno do nakładania powłok Ni-P na stal jak i na stopy Al.
Kąpiel należy eksploatować przy obciążeniu s/v = 1-2 l/dm^2, pH = 4,5-4,0 i temp. 93 ± 1°C.
Uzyskuje się w tych warunkach:
- średnią szybkość nakładania 15-20 μm/godz,
- powłoki o najwyższej odporności na ścieranie,
- możliwość kilkakrotnej regeneracji kąpieli w temperaturze równej roboczej.

Niklowanie powierzchni Al i jego stopów należy zaczynać przy pH = 8 i po kilku minutach pracy kąpieli obniżyć do pH = 4,5, co umożliwi uzyskanie powłok o wysokiej odporności na ścieranie.

7. Zbadano zużycie elementów par precyzyjnych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych regenerowanych za pomocą powłok Ni-P, zawierających w stanie wyjściowym powyżej 8,5% P. Badania przeprowadzono metodą przyspieszoną na laboratoryjnej maszynie zużyciowej przy ruchu obrotowo-posuwisto-zwrotnym, imitującym pracę pary: tłoczek - cylinderek w pompie wtryskowej silnika. Stwierdzono, że zużycie elementów pary jest średnio o 25% niższe niż zużycie oryginalnych, fabrycznie nowych elementów. Potwierdza to wyniki badań uzyskane na aparacie ścieralnościowym Amslera. Ma to istotne znaczenie dla zastosowania odpowiednich powłok fosforoniklowych w praktyce przemysłowej do regeneracji zużytych elementów tłocznych pomp wtryskowych silników wysokoprężnych oraz innych precyzyjnych części maszyn.

Wyniki pracy zostały w pierwszym rzędzie zastosowane w POM Tuchola, Zakładzie Regeneracji Centralnej części zamiennych ciągników i maszyn rolniczych, prowadzącym metodą niklowania chemicznego regenerację elementów par precyzyjnych (cylinderki i tłoczki) pomp wtryskowych silników wysokoprężnych. Wydaje się również możliwe zastosowanie niklowania chemicznego do produkcji nowych par precyzyjnych.

LITERATURA

[1] Gorbunowa K.M., Nikiforowa A.A.: Fiziko-Chimiczeskije Osnowy Processa Chimiczeskogo Nikielirowanija, Izdatjelstwo AN ZSRR, Moskwa 1960.

[2] Brenner A., Riddell G.: Res. Nat. U.S. Bur. Stand., 37, 31, (1946), 39, 385 (1947).

[3] Gorbunowa K.M., Nikiforowa A.A.: Z. Fizicz. Ch., 5, 883, (1954).

[4] Gorbunowa K.M., Nikiforowa A.A.: Z.F. Ch. 31, 8, 1687 (1957).

[5] Gutzeit G., Mapp E.; Corrosion Technology, 3, 10, 331, (1956).

[6] Gorbunowa K.M., Nikiforowa A.A.: Chimiczeskije nikielirowanija. M.D.N - TP im. F.E. Dzierżinskogo, Moskwa 1958.

[7] Speckhardt H.: Metall, 6, 633, (1971).

[8] Wirth F.W., Speckhardt H.: Metall, 10, 1012, (1972).

[9] Goldenstein A., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G.: Electrochem. Soc. 2, 104, (1957).

[10] Nowotny H., Henglein E.: Z. Phiz. Chem. 40, 281, (1938).

[11] Van Royen: Electroplating and Metal Finishing, 10, nr 4, 114 (1957).

[12] Pokrasen A., Drążkiewicz T., Pokrasen S., Trojan E.: Pokrycia Ochronne i Dekoracyjne. WNT, Warszawa 1967.

[13] Wiszenkow S.A., Kasparowa E.W.: Powyszenije nadieżnosti i dołgowiecznosti dietalej maszin chimiczeskim nikielirowanijem, GN-T7ML, Moskwa, 1963.

[14] Kozłowski A., Czechowski W.: Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, 77/3-A, 40, (1972).

[15] Czechowski W.: Metaloznawstwo i Obróbka Cieplna, Biuletyn IMP, 2, 54 (1973).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА НА УСТРОЙЧИВОСТЬ К СТИРАНИЮ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИИ, НАНОСИМЫХ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

В работе исследуется зависимость между содержанием фосфора в никелевом покрытии и его устойчивостью к стиранию с целью практического использования результатов этого исследования в процессе регенерации нагнетательных элементов насосов-дозаторов дизельных двигателей.

Исследован износ нагнетательных элементов насосов-дозаторов дизельных двигателей, регенерированных при помощи покрытий Ni-P, содержащих более 8,5% P. Установлено, что износ регенерированных элементов в среднем на 25% ниже, чем износ новых оригинальных элементов.

THE INFLUENCE OF PHOSPHORUS CONTENT ON THE ABRASION RESISTANCE OF THE GALVANIC NICKEL CHEMICAL COATINGS

S u m m a r y

The paper examines the relations between phosphorus content in the nickel coating and its abrasion resistance, assuming the practical utilization of the results to be the basis of regeneration methods of piston elements of compression-ignition engines injection pumps.

The wear of piston element of compresion-ignition engines injection pumps was examined. These elements had been regenerated by means of Ni-Pb coatings containing more than 8,5% P. The wear of the regenerated elements was stated to be in average 25% lower than the wear of the original brand new elements.