

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов<sup>1</sup>, Г. К. Буркат<sup>1</sup>**, кандидаты хим. наук.; **S. K. Jo<sup>2</sup>, B.S.Suh<sup>2</sup>, M. T. Kwon<sup>3</sup>,  
Е. А. Орлова<sup>1</sup>, М. В. Веретенникова<sup>1</sup>**, инженеры.

<sup>1</sup>ЗАО «Алмазный Центр», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>T&C Shark, Kyunggi-do, Республика Корея

<sup>3</sup>KT S&P Inc., Seoul, Республика Корея

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХРОМ-АЛМАЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО И СТАТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*In the present work an influence of mix diamonds (detonation synthesis nanodiamonds and static synthesis diamonds) in electrolyte of chrome-plating on quality of chrome-diamonds coatings are investigated in detail. The mix diamonds allow to achieve high microhardness (to 2100 kg/mm<sup>2</sup>), wear-resistance and adhesion of a coating to a base.*

*For the first time corrosion-resistant coating was obtained.*

*Hard, wear-resistant and decorative chrome-plating processes were studied. The use of the mix diamonds besides an increase in service life of components and tools is the most economical than the use of only detonation synthesis nanodiamonds.*

Для увеличения ресурса деталей и инструмента наиболее эффективным является нанесение электрохимического хромового покрытия. Вопросам улучшения его качества этого покрытия уделяется большое внимание. В последние 10 – 15 лет с успехом используют хром–алмазные покрытия (ХАП) на основе детонационных наноалмазов (НА).

Впервые подробная информация о возможности соосаждения хрома с НА была приведена в работе [1] согласно данным этой работы количество НА в электролите хромирования составляло 5–40 г/л.

Установлено, что кристаллизация хрома на металлической матрице носит массовый многозародышевый характер. Образующееся хром-алмазное покрытие имеет малые размеры структурных фрагментов.

Эти размеры кристаллитов хрома обеспечивали существенное повышение (в ~1,5 раза) микротвердости покрытия и в 2,5 – 3,0 раза его износостойкости по сравнению с покрытиями, содержащими в качестве дисперсной фазы классические алмазы (статического или динамического синтеза) с размером частиц от 10 до 500 нм. При этом содержание НА составляет от 0,3 до 1,0 % (по массе). Появившиеся впоследствии другие работы конкретизировали условия проведения процесса нанесения ХАП. Так, в работе [2] конкретизируются режимы осаждения ХАП в буферном электролите с алмазосодержащей шихтой (АШ – полу-продукт детонационного синтеза НА):

количество АШ 5–10 г/л ( в расчете на НА);

температура процесса 50–60 °С;

плотность тока 50–60 А/дм<sup>2</sup>.

Однако во всех 6 примерах авторы указывают только плотность тока 55 А/дм<sup>2</sup> и температуру процесса 58 °С. При этом максимальная достигнутая микротвердость составляет 920 кг/мм<sup>2</sup>. Прототипом для изобретения [1] являлся хорошо отработанный в промышленной практике способ нанесения ХАП [3]. Однако достижения авторов работы [2] по сравнению с прототипом не очень значительны: износостойкость увеличилась на 10–24 %, микротвердость – на 1–8 % и коррозионная стойкость – на 10–25 %.

В работе [4] описано осаждение порошка НА совместно с хромом из буферного хромового электролита, содержащего CrO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрация НА в электролите составляла 2–20 г/л при удельной поверхности наноалмазов 400–500 м<sup>2</sup>/г. Температура электролита при

нанесении ХАП 50–60 °С, а плотность тока 50–60 А/дм<sup>2</sup>. В качестве прототипа для этой работы был использован метод, описанный в работе [2]. В работе [4] также наблюдается увеличение износостойкости на 10–30 %, а микротвердости – на 1–3 % по сравнению с прототипом. Максимально достигнутая микротвердость равна 930 кг/мм<sup>2</sup> (катодная плотность тока 55 А/дм<sup>2</sup> и температура 58 °С). Следует отметить, что абсолютное значение микротвердости в работе [2] – 860–920 кг/мм<sup>2</sup>, а в [4] – 910–930 кг/мм<sup>2</sup>.

В работе [5] впервые был приведен способ получения хром-алмазных покрытий с помощью смесевых алмазов – НА и алмазов статического синтеза (АСМ). Но в этой работе был зафиксирован факт улучшения износостойкости на небольшом количестве примеров. В представленной работе проведено в сопоставительных условиях большое число экспериментов как с чистыми НА, АСМ, так и со смесевыми алмазами (НА+АСМ).

### Методика эксперимента

Для ванн хромирования использовали стандартный хромовый электролит (CrO<sub>3</sub> – 250 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5 г/л). Были исследованы следующие режимы:

1) твердое хромирование: температура электролиза 45–48 °С, катодная плотность тока  $i_k$  – от 80 до 120 А/дм<sup>2</sup>;

2) износостойкое хромирование: температура электролиза 54–56 °С, катодная плотность тока  $i_k$  – от 30 до 70 А/дм<sup>2</sup>;

3) декоративное (блестящее хромирование: температура электролита 50–52 °С, катодная плотность тока  $i_k$  –) от 30 до 70 А/дм<sup>2</sup>.

Образцы из стали разных марок (пластинки, диски, параллелепипеды, а также промышленные фрезы) покрывались хромовыми и хром-алмазными покрытиями для исследования:

- микротвердости (толщина 20–25 мкм);
- износостойкости (толщина 2–3 мкм),
- коррозионной стойкости (толщина 3–5 мкм).

*Выбор толщины хром-алмазных покрытий от 2 до 5 мкм для испытаний на износостойкости и коррозионную стойкость был обусловлен тем, что он проводился в сопоставлении с корейскими образцами, покрытыми TiN толщиной 3–5 мкм.*

Твердые и износостойкое покрытия были нанесены на образцы из чистого хрома при использовании комбинации добавок (НА/АСМ = 30,0/0,0; 2,5/5,0; 5,0/5,0; 10,0/10,0; 2,5/10,0) и при  $i_k = 30–70$  А/дм<sup>2</sup> (для износостойкого хромирования) и при  $i_k = 50–130$  А/дм<sup>2</sup> (для твердого хромирования).

### Обсуждение результатов

Введенные в электролит НА, характеризующиеся мощными адсорбционными свойствами (от 1 до 10 мкг-экв/м<sup>2</sup>), связывают кислотные или основные металлосодержащие остатки, что повышает катодную поляризацию и, соответственно, способствует образованию мелкокристаллических осадков [6, 7]. Это позволяет частицам наноалмаза адсорбировать от десятков до многих сотен миллиграмм ионизированного металла на 1 г НА, в том числе Cr<sup>6+</sup>, и участвовать в транспорте металлосодержащих ионов к поверхности катода.

Частицы НА в отличие от других добавок (в т. ч. алмазов другой природы – натуральных, статического или динамического синтеза), являясь активными наполнителями, в процессе электроосаждения металла внедряются в осадок и оказывают сильное влияние на структуру и свойства последнего. Существенно, что неалмазный углерод (периферия частицы НА), количество которого в качественных НА составляет 0,4–1,5 % (по массе). [6], обеспечивает максимальное взаимодействие частиц НА с осаждаемым металлом (в данном случае хромом) в момент его кристаллизации на катоде. Учитывая различия в свойствах НА и

классических алмазов следует ожидать различия и в свойствах получаемых хром-алмазных покрытий.

Поскольку единственным показателем, характеризующим покрытие в абсолютных (а не относительных) цифрах, является микротвердость ХАП, то в первую очередь внимание было уделено именно этому показателю.

Основные эксперименты были проведены на классическом стандартном электролите хромирования ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л) при режимах износостойкого (54–56 °С) и твердого (45 – 48 °С) хромирования. Изменялись лишь вид и количество алмазной добавки в электролит: 1) без какой-либо добавки; 2) добавка НА; 3) добавка раздробленного до размера от 0 до 250 нм (средний размер частиц от 50 до 150 нм) классического кубического алмаза марки АСМ (Россия); 4) смешанная добавка НА и АСМ в различных соотношениях [8].

Наиболее практически значимыми являются катодные плотности тока величиной 50–60 А/дм<sup>2</sup>, так как именно эти плотности тока, как правило, используются в промышленности. Более высокие плотности тока, как правило, дают лучшие результаты по качеству покрытия при нанесении ХАП. Однако их редко используют в промышленности из-за высокой стоимости (большие расходы тока) и неудобства в работе (слишком сильное газовыделение, разбрызгивание электролита, трудности при поддержании необходимого размера температур).

В табл. 1 показана зависимость микротвердости хромового и Cr-НА-покрытий в зависимости от катодной плотности тока и концентрации НА в электролите, полученных в режиме износостойкого хромирования (54–56 °С).

Таблица 1. Зависимость микротвердости износостойких хромового и Cr-НА-покрытий от катодной плотности тока и количества НА в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 54 - 56$  °С)

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА в электролите, г/л						
	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0
	Микротвердость Cr-НА-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>						
30	553	798	844	903	921	906	973
40	821	986	1005	1049	1078	1100	1121
50	762	848	863	932	968	993	1112
60	818	840	891	925	963	989	996
70	882	923	960	1044	1071	1118	1505

Данные табл. 1 показывают закономерное возрастание микротвердости при увеличении концентрации НА в электролите (до 30 г/л) и увеличении плотности тока с 30 до 60 А/дм<sup>2</sup>. Однако, в последнем случае эта зависимость не носит прямолинейного характера и не столь очевидна. Тем не менее, при практически значимых плотностях тока (50 – 60 А/дм<sup>2</sup>) и концентрации НА в электролите (15 – 20 г/л) достигаемая микротвердость превосходит аналогичный показатель при тех же параметрах процесса (920 – 930 кг/мм<sup>2</sup>) на 3 – 6 %, приведенный в известных работах [2, 4].

В табл. 2 показана зависимость микротвердости хромовых и Cr-НА-покрытий в зависимости от катодной плотности тока и концентрации НА в электролите, полученных в режиме твердого хромирования (45 – 48 °С).

Данные табл. 2 также показывают закономерное возрастание микротвердости по мере увеличения концентрации НА. При этом при плотности тока до 120 А/дм<sup>2</sup> оптимальной концентрацией НА, при которой наблюдается максимальная микротвердость, является 20–30 г/л.

Таблица 2. Зависимость микротвердости твердого хромового и Cr-НА-покрытий от катодной плотности тока и количества НА в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3 - 250$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5$  г/л,  $t = 45 - 48$  °С)

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА в электролите, г/л							
	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0
	Микротвердость Cr-НА-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>							
50	816	892	963	1017	1033	1030	1009	969
60	858	926	973	1031	1065	1103	1101	1064
70	876	994	1026	1073	1102	1136	1089	1031
80	894	1008	1071	1142	1168	1582	1033	1076
90	920	996	1082	1126	1142	1631	1115	1058
100	961	1042	1091	1142	1163	1782	1163	1118
110	1054	1128	1173	1207	1229	1241	1211	1168
120	1100	1203	1241	1268	1320	1780	1402	1380
130	1168	1242	1286	1344	1426	1530	1541	1560

При плотности тока 80–130 А/дм<sup>2</sup> достигается микротвердость более 1300 кг/мм<sup>2</sup> (при концентрации НА 15–30 г/л и более). Однако, для промышленного применения желательно использовать плотность тока 50 – 60 А/дм<sup>2</sup>. Но и при этой плотности тока достигаемая микротвердость в режиме твердого хромирования уже значительно (на 10 %) превышает микротвердость согласно работам [2, 4], достигая величины 1065 кг/мм<sup>2</sup> при содержании НА в электролите 20 г/л.

В табл. 3 и 4 приведены данные о микротвердости хромового и Cr-НА-покрытий в режимах износостойкого (табл. 3) и твердого (табл. 4) хромирования в разбавленном электролите ( $\text{CrO}_3 - 170$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,7$  г/л). Анализ этих данных показывает, что наблюдается та же зависимость, что и в табл. 1 и 2.

Таблица 3. Зависимость микротвердости износостойких хромового и Cr-НА-покрытий от катодной плотности тока и количества НА в электролите ( $\text{CrO}_3 - 170$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,7$  г/л,  $t = 54 - 56$  °С)

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА в электролите, г/л		
	0,0	15,0	30,0
	Микротвердость Cr-НА-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>		
30	689	792	894
40	814	848	1026
50	849	915	992
60	883	1031	1168
70	986	1208	1244

Таблица 4. Зависимость микротвердости твердых хромового и Cr-НА-покрытий от катодной плотности тока и количества НА в электролите ( $\text{CrO}_3 - 170$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,7$  г/л,  $t = 45 - 48$  °С)

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА в электролите, г/л		
	0,0	15,0	30,0
	Микротвердость Cr-НА-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>		
50	–	894	–
60	–	921	–
70	–	974	–

Продолжение табл. 4

80	824	1112	961
90	905	1079	1100
100	932	1100	1268
110	973	1017	1426
120	1064	1334	1383
130	1185	1401	1490

В табл. 5 и 6 приведены данные микротвердости хром-алмазного покрытия (в данном случае используют алмазы статического синтеза (АСМ), раздробленные до размера 0–250 нм) в режимах износостойкого (табл. 5) и твердого (табл. 6) хромирования в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л).

Таблица 5. Зависимость микротвердости износостойкого хром-АСМ-покрытия от катодной плотности тока и количества АСМ в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 54\text{--}56^\circ\text{C}$ )

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество АСМ в электролите, г/л			
	0,0	2,0	5,0	10,0
	Микротвердость Cr-АСМ-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>			
30	733	821	953	784
40	921	929	1167	1025
50	762	827	963	1140
60	818	795	1124	1131

Таблица 6. Зависимость микротвердости твердого хром-АСМ-покрытия от катодной плотности тока и количества АСМ в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 45\text{--}48^\circ\text{C}$ )

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество АСМ в электролите, г/л			
	0,0	2,0	5,0	10,0
	Микротвердость Cr-АСМ-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>			
50	816	741	762	1017
60	858	932	908	921
70	876	770	883	1064
80	894	883	945	973
90	920	1031	992	1029
100	961	986	1099	1170
110	1054	1002	1034	1183
120	1146	1003	834	1054
130	1168	993	1021	1303

Из сопоставления табл. 5 и 1 видно, что микротвердость Cr-АСМ-покрытия при аналогичных условиях (одинаковые плотность тока и концентрация алмаза) больше, чем микротвердость Cr-НА-покрытия на существенную величину (12–26 %). Кроме того, оптимальное количество АСМ составляет значительно меньшую величину, чем в случае НА (5–10 г/л против 15–20 г/л для УДА). Однако, Cr-АСМ – покрытие обладает следующими существенными недостатками:

– При динамических нагрузках на покрытую деталь Cr-АСМ-покрытие частично отслаивается, обнажая основу, что выводит деталь из строя. Это происходит из-за низкой по-

верхностной активности классических алмазов и их слабой связи с поверхностью покрываемой детали. Кроме того, в отличие от НА кристаллики АСМ только механически захватываются растущими кристаллами хрома.

– АСМ, в отличие от НА, не оказывает положительного влияния на такую важнейшую характеристику электролита, как рассеивающая способность (т. е. на равномерность покрытия).

– При контакте контртела (сопряженной детали) наблюдается повышенный износ последнего из-за выступающих режущих кромок классического кристалла алмаза на поверхности Cr-АСМ-покрытия.

Из сопоставления табл. 6 и 2 видно, что в режиме твердого хромирования микротвердость Cr-АСМ-покрытия, напротив, как правило, существенно ниже, чем микротвердость Cr-НА-покрытия. Кроме того, помимо недостатков Cr-АСМ-покрытия, изложенных выше при анализе табл. 5, при большом массиве данных (см. табл. 6) видна плохая воспроизводимость результатов в случае использования АСМ. Это происходит из-за низкой поверхностной активности классических кубических алмазов.

Использование в электролите хромирования смесевой добавки НА и АСМ приводит к качественно иным результатам, чем при использовании НА и АСМ по отдельности. В табл. 7 приведена зависимость микротвердости Cr-НА-АСМ-покрытия, полученного в режиме износостойкого хромирования, от плотности тока, концентрации смесевой добавки и соотношения алмазов двух разных видов (НА и АСМ).

Таблица 7. Зависимость микротвердости износостойкого Cr-НА-АСМ-покрытия от катодной плотности тока, количества смесевой добавки в стандартном электролите и соотношения НА и АСМ ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 54\text{--}56^\circ\text{C}$ )

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА/АСМ в электролите, г/л								
	0	0,2025/0,025	2,5/2,0	2,5/5,0	5,0/5,0	2,5/10	2,5/15	10,0/10,0	40/10
Микротвердость Cr-НА-АСМ-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>									
30	733	758	834	1025	1040	1163	1109	1100	1290
40	921	941	973	1063	–	1191	1152	–	1362
50	762	860	1191	1302	1339	1404	1342	1368	1478
60	818	863	1029	1212	–	1382	1463	–	1563
70	882	–	–	1340	1392	1422	–	1505	–

Сопоставление данных табл. 7 (смесевая добавка – суммарный вес алмазов) с данными таблиц 1(НА) и 5(АСМ), полученными в одинаковых условиях, показывает, что микротвердость (особенно в практически значимой области 50–60 А/дм<sup>2</sup>) существенно увеличилась по сравнению с НА (на 20–50 %), а по сравнению с АСМ – на 8–24 %. При этом даже в режиме износостойкого хромирования при практически значимой (в то же время невысокой) плотности тока в 50–60 А/дм<sup>2</sup> микротвердость Cr-НА-АСМ-покрытия достигает значения 1300–1400 кг/мм<sup>2</sup> при небольших суммарных концентрациях алмазов (4,5–7,5 г/л).

В табл. 8 приведена зависимость микротвердости Cr-НА-АСМ-покрытия, осажденно-го в условиях твердого хромирования, от плотности тока, концентрации смесевой алмазной добавки и соотношения алмазов двух видов.

Таблица 8. Зависимость микротвердости твердого Cr-НА-АСМ-покрытия от катодной плотности тока, количества смесевой алмазной добавки в стандартном электролите и соотношения НА и АСМ ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 45\text{--}48^\circ\text{C}$ )

Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Количество НА/АСМ в электролите, г/л								
	0	0,1/9,9	2,5/5,0	5,0/2,5	5,0/5,0	2,5/10,0	10,0/5,0	10,0/10,0	29,7/0,3
Микротвердость Cr-НА-АСМ-покрытия, кг/мм <sup>2</sup>									
30	756	992	1214	1108	1073	–	1253	–	1103
40	793	989	1306	1123	1202	–	1314	–	1142
50	816	1033	1381	1303	1318	–	1388	–	1180
60	858	1029	1408	1342	1481	–	1427	–	1207
80	935	–	–	–	1368	1426	–	1538	–
100	1064	1244	1481	1466	1449	1782	1517	1825	1290
120	1100	1290	1422	1393	2103	2143	1502	2289	1431

Сопоставление данных таблиц 8 и 2 (НА) и 6 (АСМ), полученных в одинаковых условиях, показывает, что микротвердость, в том числе в практически значимой области плотностей тока 50-60 А/дм<sup>2</sup>, увеличилась по сравнению с НА – на 32 – 52 %, с АСМ – на 48 – 81 %. По сравнению с износостойким Cr-НА-АСМ-покрытием твердое Cr-НА-АСМ-покрытие имеет микротвердость выше на 6 – 53 % (см. табл. 7 и 8).

В табл. 9 представлена износостойкость хром-алмазных покрытий (толщина 20 мкм, время истирания 20 ч, измеренная по методу ЛТИ (Россия) [9] в зависимости от содержания алмазной добавки различного вида и нитрида титана на обычной стали (содержание углерода 0,2 %) и высоколегированной стали М42 (Республика Корея). Толщина покрытия из нитрида титана 3 – 5 мкм, время истирания 10 ч. Износ покрытия из нитрида титана катастрофичен, всего за 10 ч такое покрытие в большинстве образцов полностью истирается (до основы).

Таблица 9. Износостойкость хром-алмазных покрытий, измеренная по методу ЛТИ, в зависимости от содержания алмазной добавки в стандартном электролите ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л,  $t = 54\text{--}56^\circ\text{C}$ , толщина 20 мкм, время истирания 20 ч)

Количество алмазов в электролите, г/л			Износ, % (по массе)
Без добавок			15,5
НА	1	2	–
	2	2,5	4,8
	3	5,0	3,0
	4	10,0	3,15
	5	15,0	2,1
	6	30,0	1,3
	7	40,0	0,93
	8	50,0	0,85
АСМ	9	2,0	2,1
	10	5,0	1,5
	11	10,0	1,22
	12	15,0	0,91

НА/АСМ	13	2,5/2,0	1,4
	14	2,5/5,0	1,1
	15	2,5/10,0	0,83
	16	5,0/2,0	1,1
	17	5,0/5,0	1,2
	18	5,0/10,0	0,94
TiN (обычная сталь)*	19	–	19,1
TiN (сталь М42)*	20	–	16,0

\* – время истирания 10 часов

Из данных табл. 9 видно, что износ чистого хромового покрытия в условиях испытания значителен – 15,5 % (по массе) за 20 ч. истирания. Добавка в электролит даже чистых НА в количестве 5–30 г/л снижает износ покрытия в 5–10 раз. Еще более эффективно на сопротивление износу действует чистый АСМ, добавка которого в количестве 5–10 г/л в электролит уменьшает износ в 10–13 раз. Однако, наличие чистого АСМ в хромовом покрытии, как уже отмечалось, приводит к ослаблению адгезии хромового покрытия к матрице и, тем самым, отслаиванию покрытия при динамических нагрузках. Кроме того, ухудшается рассеивающая способность электролита (т. е. уменьшается равномерность нанесения покрытия на матрицу) и увеличивается износ контртела. Использование добавки смесевых алмазов (НА+АСМ) в электролит хромирования в среднем (по количеству добавляемых алмазов) уменьшает износ покрытия по сравнению с: чистым хромом в 13–18 раз, хром+НА – в 2,5–3,5 раза, хром+АСМ – на 10–45 %.

Из данных табл. 10 видно, что хромовое покрытие обладает значительной коррозионной стойкостью (в 3–6 раз выше) по сравнению с покрытием из нитрида титана (при той же толщине покрытия). При этом использование чистых НА в покрытии не оказывает влияния на коррозионную стойкость, а использование смесевых алмазов при условии, что их суммарная концентрация составляет не менее 10 г/л при их соотношении 50/50, увеличивает коррозионную стойкость покрытия по сравнению с хромовым и хром-НА-покрытием в 2–10 раз.

Таблица 10. Коррозионная стойкость хром-алмазных покрытий в зависимости от содержания алмазной добавки в стандартном электролите и от температурного режима (твердое (100 А/дм<sup>2</sup>) и износостойкое (50 А/дм<sup>2</sup>) хромирование) и покрытий из нитрида титана и чистого хрома\*

Количество алмазов в электролите, г/л		Потеря массы вследствие коррозии, % (по массе) x 10 <sup>3</sup>
Нитрид титана (без добавок)		19,0
Хром (без добавок, твердое хромирование)		6,7
Хром (без добавок, износостойкое хромирование)		3,2
Cr-НА тверд.	30,0	6,6
Cr-НА износост.	30,0	2,1
Cr-НА-АСМ тверд.	2,5/5,0	8,2
Cr-НА-АСМ износост.	2,5/5,0	5,5
Cr-НА-АСМ тверд.	2,5/10,0	8,2
Cr-НА-АСМ износост.	2,0/10,0	6,3
Cr-НА-АСМ тверд.	5,0/5,0	0,8
Cr-НА-АСМ износост.	5,0/5,0	2,1
Cr-НА-АСМ тверд.	10,0/10,0	0
Cr-НА-АСМ износост.	10,0/10,0	1,0

\*Толщина всех покрытий 3-5 мкм [9]

Применение смесевых алмазов устраняет все недостатки отдельного использования алмазов и существенно увеличивает все позитивно значимые параметры работы изделия с таким покрытием причем при относительно небольшом суммарном весе добавки, что существенно улучшает также и экономические параметры процесса

Так, добавка смеси алмазов (см. табл. 9, п. 13.) (суммарный вес 4,5 г/л) приводит к такому же износу покрытия, как АСМ в количестве 5 г/л (см. табл. 9, п. 10), т. е. 1,5 % и в 2 раза меньше, чем при использовании НА в количестве 5 г/л (см. табл. 9, п. 3). Кроме того, микротвердость покрытия при таком смесевом алмазе составляет уже ~ 1200 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 6) вместо ~ 900 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 1) при НА и ~ 1000–1100 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 5) при АСМ.

Добавка в электролит смеси алмазов (см. табл. 9, пп. 14, 16.) с суммарной концентрацией 7,0 – 7,5 г/л приводит к получению покрытия, обладающего износостойкостью в 3 раза выше, чем при использовании НА тех же концентраций и на 20–30 % выше износостойкости при использовании чистых АСМ. При этом микротвердость такого покрытия составляет уже ~1300 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 6) вместо ~ 930 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 1) при НА и ~1135 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 5) при АСМ.

Из данных табл. 9 следует, что увеличение веса одного вида алмазов по сравнению с другими в пределах общего веса добавки на износостойкости практически не сказывается (см. табл. 9, пп. 14, 15, 16, 17, 18).

Еще более значимые результаты получаются при общем содержании алмазов в электролите 12,5 г/л (см. табл. 9, п. 15). Износ такого покрытия в ~ 3,5 раза ниже, чем при использовании НА (10–15 г/л) (см. табл. 9, пп. 4,5) и на ~30% ниже, чем при использовании чистых АСМ (см. табл. 9, пп. 11, 12.). Микротвердость полученного покрытия составляет уже ~ 1400 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 6), при этом при использовании НА только ~ 970 кг/мм<sup>2</sup> (см. табл. 1).

### **Рентгенофазный анализ**

Методом рентгенофазного анализа было исследовано 4 варианта хромового покрытия: 1) из чистого хрома; 2) Cr+АШ; 3) Cr+НА; 4) Cr+НА-АСМ.

В результате установлено:

- а) карбидов хрома в покрытии не обнаружено;
- б) присутствие углерода зафиксировано в образцах 2 – 4).
- в) покрытие наследует текстуру подложки (стальной лист) в образце 1;
- г) максимальная плотность покрытия хромом наблюдается в образце 3.

### **Выводы**

Полученный синергический эффект от применения двух разных видов алмаза (как по свойствам, так и по размеру частиц) обусловлен:

1. Оптимальным соотношением среднего размера АСМ (100–150 нм) и среднего размера первичных неразрушаемых агрегатов НА (20–60 нм), что позволило создать более плотную упаковку алмазных частиц в хромовом покрытии, чем каждого из алмазов в отдельности, т. е. происходит увеличение микротвердости.

2. Более крупные частицы химически (и электрохимически) пассивного АСМ окружены в электролите химически и адсорбционно-активными частицами НА, имеющими положительный заряд поверхности в данных условиях. Поэтому осаждение частиц АСМ в присутствии НА носит более упорядоченный и равномерный характер, что способствует, кроме того, увеличению рассеивающей способности электролита (равномерности хромового покрытия по толщине).

3. Наличие более мелких и адсорбционно-активных частиц НА способствует увеличению адгезии хром-алмазного покрытия к матрице. Кроме того, наличие НА в покрытии также способствует улучшению и когезионных свойств. Такое покрытие обладает не только

хорошей износостойкостью и высокой микротвердостью, но и выдерживает высокие динамические нагрузки при эксплуатации изделия с хром-алмазным покрытием.

4. Наличие НА позволяет зарастить выступающие режущие кромки АСМ на поверхности детали, и износа контртела практически не происходит.

5. Не происходит образования карбида хрома при осаждении хрома с НА (АШ)

### Литература

1. А. с. 1694710 СССР А1, С 25 D 15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома / А.И.Шебалин, В. Д. Губаревич, П. М. Брыляков и др. – Оpubл. 1991, Бюл. № 44.
2. Пат. 2096535 РФ, С1, 6 С25D 15/00. Способ электрохимического нанесения хром-алмазных покрытий / А. В. Корытников, Е. В. Никитин, О. Н. Бреусов и др. – Оpubл. 20.11.1997, Бюл. № 32.
3. Архипов А. И., Смогунов В. В. Серийная технология кластерной гальванотехники // Технический прогресс в атомной промышленности, серия «Организация производства и прогрессивная технология в приборостроении». – 1990. – вып. 12. – С. 15 – 17.
4. Пат. 2156838 РФ, С1, 7 С25D 15/00. Способ получения композиционных металло-алмазных покрытий / Е. В. Никитин, Л. А. Поляков, Н. А. Калугин. – Оpubл. 27.09.2000, Бюл. № 27.
5. Долматов В. Ю., Фуджимура Т., Буркат Г. К., Орлова Е. А. Получение износостойких хромовых покрытий с применением наноалмазов различной природы // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 6. – С. 16 – 21.
6. Долматов В. Ю. К вопросу о строении кластера детонационного наноалмаза // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 1. – С. 28–32.
7. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. - Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
8. Pat. appl. 10 – 2005-0037999 South Korea of May, 06, 2005. Composite chrome-diamond coating, coating layer and manufacturing method thereof / G. K. Burkat, V. Y. Dolmatov, S. K. Jo, B. S. Suh, M. T. Kwon, E. A. Orlova
9. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1977 – 140 с.

*Поступила 30.05.2006 г.*