

УДК 666.233

В. Ю. Долматов*, **Г. К. Буркат** (г. Санкт-Петербург, РФ)

V. Myllymäki, A. Vehanen (Vantaa, Финляндия)

*DiamondCentre@mail.ru

Электрохимическое хром-алмазное покрытие

Приведены основные закономерности и результаты нанесения электрохимических хром-алмазных покрытий с детонационными наноалмазами различных типов и наноалмазами статического синтеза. Исследована кинетика процесса, состояние наноалмазов в универсальном электролите хромирования, показано влияние наноалмазов на микро- и макроструктуру, физико-механические свойства хром-алмазных покрытий, морфологию поверхности покрытий, возможность использования модифицированной алмазосодержащей шихты. Проведено сопоставительное хромирование с детонационными наноалмазами различных производителей, достигнута микротвердость 1400 кг/мм², износостойкость возросла в 6 раз, коррозионная стойкость увеличена более чем в 8 раз.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, алмазосодержащая шихта, наноалмазы статического синтеза, электрохимия, хром-алмазное покрытие, универсальный электролит хромирования, свойства поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение ресурса техники и снижение затрат на ее эксплуатацию относятся к приоритетным направлениям развития современного машиностроения. Потери из-за износа узлов трения машин в развитых странах оцениваются в 1,3–1,6 % ВВП, а ежегодные затраты на их восстановление, например, в США и странах ЕЭС превышают 200 млрд. долларов, в России составляют около 30 млрд. долларов [1–3].

Нанесение электрохимических покрытий занимает особое место в ряду методов инженерии поверхности благодаря широким функциональным возможностям наносимых покрытий (износостойкие, антифрикционные, коррозионностойкие, декоративные). При этом электрохимическое осаждение металлов относится к наиболее технологичным и управляемым процессам.

Хромовые покрытия, по сравнению с другими функциональными электрохимическими покрытиями, наиболее часто применяются на практике благодаря сочетанию в них высокой твердости, износ- и коррозионной стойкости, привлекательных декоративных качеств [4, 5].

Несмотря на то, что процесс хромирования небезопасен с точки зрения экологии, по прогнозам специалистов в ближайшее время ежегодная потребность в гальваническом хроме будет постоянно возрастать и, например в Германии, составит ~ 20 000 т [6]. Попытки заменить процесс электрохимического хромирования на иные процессы в развитых странах успехом не увенчались. Так, в Японии после запрета на применение в промышленности

шестивалентного хрома для электрохимических покрытий пришлось снова к нему вернуться.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе детонационных нанодIAMAZOV (ДНА) являются примером высокоэффективного влияния малых включений наночастиц на микроструктуру и макросвойства материала. Впервые способ получения хром-алмазных покрытий с использованием ДНА был описан в [7].

НанодIAMAZOV увеличивают прочностные характеристики покрытия за счет так называемого дисперсного упрочнения.

Во время осаждения взвешенные частицы ДНА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря электростатическим и адсорбционным силам. Учитывая, что у частиц ДНА поверхность покрыта преимущественно кислородсодержащими функциональными группами типа $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$, $=\text{CO}$ и т. п., можно считать, что адсорбционное взаимодействие обусловлено, скорее всего, образованием водородных связей. Методами ОЖЕ и ИК-спектроскопии установлено, что ДНА в виде индивидуальных частиц, а чаще в виде агломератов, внедряются в осаждаемую металлическую пленку [8].

В электролите гальванической ванны ДНА должны быть достаточно сильно диспергированы и находиться во взвешенном состоянии. Для этого в электролит вводят не сухие ДНА, а их водную суспензию. Технология получения ДНА организована во ФГУП «СКТБ «Технолог» таким образом, что ДНА всегда находятся в водной среде. Поддерживанию ДНА во взвешенном состоянии при электрохимическом осаждении металла помогают газовыделение и тепловая конвекция в процессе получения металл-алмазных КЭП.

При введении ДНА в электрохимические покрытия существенно повышаются их микротвердость, износостойкость, антикоррозионность, улучшается внешний вид, уменьшается пористость, существенно снижается коэффициент трения. Основной причиной этого является уменьшение размеров доменов металла покрытия. Поскольку частицы ДНА очень малы, то достаточно плотное и равномерное распределение их в покрытии достигается при очень малом (десятые доли процента) содержании ДНА.

Большинство исследователей не сообщает ни о марках применяемых ДНА, ни о способах их активации, в то время как методы получения, очистки и модификации нанодIAMAZOV оказывают определяющее влияние на протекание процессов соосаждения хром-алмазного покрытия и формирование его свойств.

В технологиях гальванического цикла суспензионные формы алмазных добавок имеют преимущества перед порошковыми благодаря свободнодисперсному состоянию частиц. В растворах электролитов происходит коагуляция частиц ДНА, что ухудшает условия электроосаждения покрытий. Одним из возможных путей решения данной проблемы является изменение знака и величины электрокинетического потенциала частиц ДНА посредством химического модифицирования поверхности. Очевидно, что различные гальванические технологии нуждаются в различных модификациях ДНА. Для каждого конкретного случая необходимо, чтобы алмазная добавка отвечала следующим требованиям:

- совместимость со всеми компонентами электролита;
- коллоидная стабильность электролита в процессе электролиза;
- химическая стабильность в процессе осаждения покрытий;

– эффективное улучшение свойств покрытия при низких концентрациях ДНА в электролите;

– возможность регенерации ДНА из отработанных электролитов и промывных вод.

С физико-химической точки зрения большинство этих требований сводятся к таким характеристикам ДНА, как знак и величина электрокинетического потенциала частиц ДНА, ионообменные свойства, способность к адсорбции ионов электролитов.

В настоящее время более 80 % промышленно выпускаемых ДНА в ФГУП “СКТБ “Технолог” используется для нанесения хром-алмазных покрытий.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА

Наиболее широкое применение при хромировании по-прежнему находят сернокислые растворы, главным недостатком которых являются:

– низкий выход хрома по току;

– высокая чувствительность процесса к изменениям условий электролиза;

– низкая рассеивающая способность;

– значительные внутренние напряжения в получаемых покрытиях и большая пористость наиболее твердых и износостойких покрытий.

Процесс осаждения хрома происходит в условиях совместно протекающих трех процессов:

– неполное восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния $\text{Cr}^{6+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$;

– выделение водорода $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}, \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$;

– выделение металлического хрома $\text{Cr}^{6+} + 6\text{e} \rightarrow \text{Cr}^0$.

На разных металлах реакция неполного восстановления хрома протекает с различной скоростью. Известно, что электроосаждение хрома сопровождается образованием на катоде коллоидного слоя (гелеобразной пленки), который формируется лишь при включенном токе и в присутствии постороннего аниона, роль которого выполняет SO_4^{2-} . При выключении тока эта пленка разрушается. В отсутствие коллоидной пленки хром не осаждается. На скорость выделения хрома материал катода влияния не оказывает.

Поляризационные кривые, построенные по значениям потенциала на стальном электроде, показали, что введение детонационной алмазосодержащей шихты (АШ) (полупродукт синтеза ДНА) и ДНА в электролит хромирования приводит к незначительному смещению потенциала восстановления хромат-ионов в сторону отрицательных значений, при этом с увеличением концентрации добавок АШ и ДНА происходит уменьшение скорости восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Величина предельного тока реакции неполного восстановления хромат-ионов снижается [9].

Такое влияние добавок на процесс неполного восстановления хромат-ионов связано, возможно, с очень высокой химической активностью и большей адсорбционной способностью АШ и ДНА, что приводит к замедлению реакции восстановления ионов хрома (+6) до трехвалентного состояния. Анализ поляризационных кривых позволяет предположить, что при образовании приэлектродной коллоидной пленки частицы АШ и ДНА включаются в ее состав и оказывают влияние на ее формирование и уплотнение, а также в определенных концентрациях могут выступать в роли поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Введение АШ в стандартный электролит хромирования практически не влияет на катодную поляризацию, наблюдается незначительный сдвиг в

электроположительную область относительно кривой, полученной в стандартном электролите хромирования без добавок (сдвиг поляризации составляет до 30 мВ).

При добавлении ДНА в электролит хромирования катодные кривые сдвигаются в электроотрицательную сторону. Причем, чем выше концентрация ДНА в растворе, тем больше сдвиг поляризации. Так, при плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ сдвиг поляризации относительно кривой для электролита без добавок составляет 60 мВ для кривой раствора электролита с 5 г/л ДНА. Вероятнее всего, это связано с внедрением частиц наноалмазов в коллоидную пленку на катоде и усложнением структуры металлоколлоидного комплекса. При этом происходит торможение катодного выделения хрома, а с увеличением концентрации ДНА до 20 г/л, вероятно, происходит разрушение металлоколлоидного комплекса.

Менее выраженное влияние АШ на катодные процессы по сравнению с влиянием ДНА обусловлено тем, что в АШ содержится ~ 50 % наноалмазов и ~ 50 % неалмазного углерода. Это свидетельствует о том, что именно наноалмазы оказывают основное действие.

Кривые, соответствующие выделению водорода, построенные для электролитов с АШ, сдвигаются в электроотрицательную сторону. Происходит затруднение разряда ионов водорода на поверхности электрода, на которой адсорбировались частицы АШ. Повышение концентрации АШ до 5 г/л приводит к деполяризации потенциала выделения водорода, возможно, что с повышением концентрации АШ неалмазный углерод вытесняет ДНА с поверхности. Такое влияние концентрации АШ согласуется с расчетными значениями ψ' -потенциала (наибольшее значение ψ' -потенциала соответствует концентрации 2,5 г/л АШ) [9].

Кривые выделения водорода в растворах хромовой кислоты с ДНА также сдвигаются в электроотрицательную сторону. Причем, чем больше концентрация ДНА в растворе, тем больший сдвиг кривых относительно кривой для раствора без добавок. АШ и ДНА не влияют на наклоны парциальных кривых выделения водорода, а следовательно, механизм разряда ионов гидроксония не меняется (замедленная стадия разряда с последующим быстрым удалением атомарного водорода).

В [9] установлено, что основное влияние на увеличение выхода хрома по току оказывают плотность тока и температура электролита, в меньшей степени – концентрация вводимых добавок. При сравнении с универсальным электролитом выход по току при введении добавок АШ и ДНА увеличивается всего на 1–3 %. Повышение выхода по току, по-видимому, связано с уплотнением коллоидного слоя в результате накопления в нем частиц вводимых добавок, что приводит к увеличению перенапряжения выделения водорода, следовательно, способствует увеличению выхода хрома по току. Зависимости выхода хрома по току от парциальной плотности тока показывают, что добавки ДНА и АШ практически не изменяют угол наклона, что также свидетельствует о неизменности механизма реакции выделения хрома.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов (каким является водная суспензия ДНА) зависит от плотности поверхностного электрического заряда, толщины двойного электрического слоя (ДЭС), возникновения диффузионных прослоек жидкости в результате сольватации (гидратации) ионов на поверхности, интенсивности взаимодействия частиц со средой, величины электрокинетического потенциала (ЭКП) или ξ -потенциала, рН. Понижение этих параметров под воздействием электрического, магнитного или электро-

магнитного полей, введения в раствор электролитов и других воздействий, приводит к увеличению размеров частиц и коагуляции.

В [10] исследовано влияние компонентов универсального электролита хромирования на состояние ДНА, находящегося длительное время в ванне.

Основным компонентом используемого в данной работе электролита является хромовый ангидрид, который в воде образует смесь хромовых кислот (H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$). Таким образом, хром входит в состав анионов.

Для определения влияния компонентов хромового электролита на свойства ДНА было взято три образца одной и той же партии, один из которых (образец 1) находился в хромовом электролите без осаждения покрытия, второй (образец 2) – в постоянно работающей ванне, третий (образец 3) находился в течение такого же периода в дистиллированной воде. После пребывания ДНА в хромовом электролите в течение года зольность образца 2 из работающей ванны составила 53,4 % при исходной < 2 %, а образца 1 из “нерабочего” хромового электролита – 4,5 %, зольность образца 3 не изменилась. Элементный состав зольных осадков определяли рентгенофлуоресцентным методом (табл. 1). Хроматы, оксиды, сульфаты и другие производные свинца и сурьмы являются главными продуктами электрохимической коррозии анодов. Железо попадает в электролит в основном при анодной активации деталей. Производные кремния накапливаются в ванне хромирования из-за переноса силиката натрия из ванны обезжиривания при недостаточной промывке деталей. Источником титана являются, по-видимому, некоторые элементы технологической оснастки и титановый корпус ванны, которые в условиях наведенных электрических полей могут медленно корродировать в среде хромовых кислот. Кальций загрязняет электролит при использовании в процессе недостаточно очищенной воды (жесткой воды). Помимо указанных элементов, в шламах обнаружены также Na, Al, Ni, P, V, Mo, Cu. Эти примеси не являются специфическими для хромирования, их происхождение аналогично описанным выше.

Таблица 1. Состав зольного остатка

Образец	Концентрация, % (по массе)								
	PbO ₂	CrO ₃	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₄	SiO ₂	TiO ₂	CaO	др.
1	–	65,5	–	2,1	2,2	0,5	0,5	0,6	28,6
2	68,3	18,4	6,4	4,9	–	0,9	–	1,5	0,3
3	–	–	–	0,5	–	1,1	–	–	98,4

В процессе хромирования происходит интенсивное газовыделение по глубине ванны, и в межэлектродном пространстве при катодных плотностях тока $i_k = 45–65$ А/дм² концентрация ДНА соответствует расчетной для получения качественных покрытий. В то же время при длительной эксплуатации ванны (порядка 12 месяцев) происходит некоторое уменьшение (на ~ 15 %) концентрации ДНА в межэлектродном пространстве за счет его выработки (осаждения с хромом) и ухода в шлам. Установлено, что при длительном нахождении наноалмаза в электролите хромирования наблюдается значительное снижение адсорбционной способности ДНА, в частности, в течение 12 месяцев адсорбционная активность уменьшается с 0,97 до 0,57 мг-экв/г. Наряду с этим из-за адсорбции на поверхности алмаза примесей происходит ухудшение седиментационной устойчивости электролита с ДНА. Для повышения седиментационной устойчивости композиционного электролита хро-

мирования разработан способ подготовки наноалмаза, предусматривающий его введение в электролит в составе водной суспензии ДНА с концентрацией $C_a = 5-8\%$ (по массе), предварительной активированной посредством механической обработки в гидродинамическом диспергаторе кавитационного действия с энергией активации 10–15 кДж/г сухого порошка ДНА.

Установлена возможность очистки ДНА после длительного срока эксплуатации композиционного хромового электролита и разработан способ выделения и регенерации наноалмаза из шламов хромирования, включающий седиментационное отделение твердых примесей и загрязнений, химическую очистку наноалмазов, предусматривающую многократную кислотно-щелочную обработку с дальнейшей отмывкой дистиллированной водой, и позволяющий получать ДНА с остаточным содержанием несгораемых примесей 1–3 % и выходом готового продукта 85–90 % от расчетного.

ВЛИЯНИЕ АШ И ДНА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Произведенные расчеты параметров решетки и плотности получаемых хромовых покрытий позволяют предположить, что покрытия кристаллизуются в двух решетках: кубической и гексагональной (с преобладанием кубической). Искажения кристаллической решетки в покрытиях с добавками значительно больше, чем без них, что позволяет сделать вывод о включении используемых добавок в покрытия.

Проведенные исследования методом растровой микроскопии показали, что АШ и ДНА оказывают различное действие на микроструктуру хромовых покрытий [8]. Так, хромовые покрытия, полученные из растворов с немодифицированной АШ при температуре 50 °С и катодной плотности тока 50 А/дм², имеют более густую сетку трещин, чем покрытие, полученное из стандартного электролита хромирования при тех же параметрах процесса. ДНА, напротив, способствуют получению покрытий с минимальным количеством микротрещин, что, в свою очередь, должно положительно сказаться и на защитной способности хромового покрытия.

Обе добавки способствуют получению мелкокристаллических покрытий. На поверхности осадков наблюдаются характерные наросты (микросфероиды), они хорошо видны на фотоснимках, полученных при увеличении от 3 000 до 6 000 крат. При введении АШ (2,5–5,0 г/л) и ДНА (5–15 г/л) количество этих микросфероидов на поверхности покрытия снижается, но при концентрации ДНА равной 20 г/л их становится значительно больше, чем даже на чистом хроме. По данным электронно-зондового анализа в микросфероидах содержится металлического хрома значительно меньше, чем на плоских участках, что позволяет предположить, что эти микросфероиды есть ни что иное, как участки скопления газа, растворенного в осадке (водород, кислород, азот).

Для покрытий, полученных из электролита без добавок, характерна неравномерная, слоистая (рыхлая) структура. При введении ДНА в электролит структура осадков получается более однородной и плотной. При этом ДНА оказывают положительное влияние на структуру покрытия до 15 г/л, а с повышением концентрации до 20 г/л структура покрытия приближается к структуре покрытия, полученного в электролите без добавок, т. е. становится более рыхлой и неравномерной.

Многочисленные исследования, проведенные ранее, показали, что максимум микротвердости хромовых покрытий, полученных из стандартного элек-

тролита хромирования, приходится на область температур 45–55 °С и катодной плотности тока 30–100 А/дм². Поэтому для изучения влияния добавок АШ и ДНА был выбран интервал температур от 45 до 55 °С и катодной плотности тока от 30 до 70 А/дм².

При введении в электролит добавки АШ микротвердость хрома возрастает с увеличением концентрации АШ в электролите до ~ 5 г/л, затем практически не меняется во всем диапазоне плотностей тока, в котором были проведены исследования. Вероятнее всего, при содержании 5 г/л АШ происходит насыщение приэлектродного слоя частицами, и дальнейшее увеличение концентрации АШ до 10 г/л не приводит к повышению микротвердости покрытий. Таким образом, увеличение концентрации АШ свыше 5 г/л не целесообразно. При температурах 45 и 55 °С зависимость микротвердости от концентрации АШ изменяется одинаково во всем диапазоне плотностей тока.

ДНА не столь однозначно влияют на микротвердость хромовых покрытий. Причем здесь имеет место и влияние температуры на микротвердость хромовых покрытий, полученных из электролитов с ДНА. Как видно из рис. 1, зависимость микротвердости хромового покрытия от концентрации ДНА в электролите проходит через максимумы. Такое волнообразное изменение микротвердости хромовых покрытий при температуре 50 °С в присутствии ДНА можно связать с изменением структуры хромового покрытия.

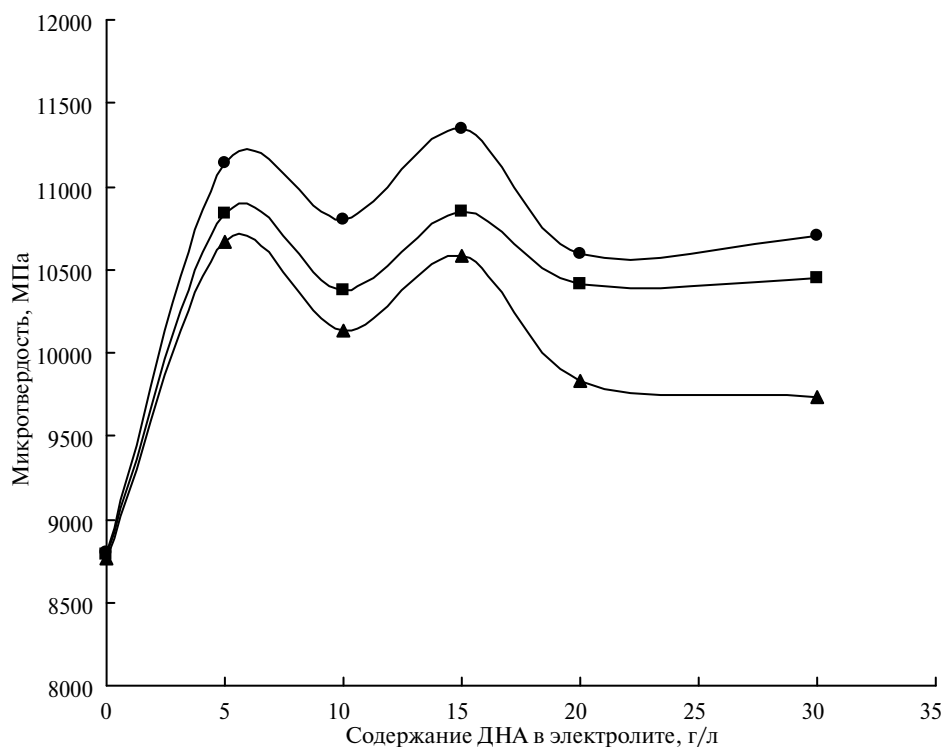


Рис. 1. Влияние концентрации ДНА на микротвердость хромовых покрытий, полученных при температуре 50±1 °С и различных плотностях тока: 70 (●), 50 (■), 30 (▲) А/дм².

В [10] также приходят к выводу, что максимальное достижение микротвердости при использовании стандартных ДНА (очистка азотной кислотой при повышенной температуре и давлении [11]) может быть достигнуто при концентрации ДНА в универсальном хромовом электролите ~ 5 г/л.

При анализе снимков поверхности образцов с добавками ДНА, полученных с помощью растрового микроскопа, видно, что структура покрытия значительно изменяется: уплотняется поверхность, идет сильное измельчение зерна, при 20 г/л ДНА в электролите происходит увеличение кристаллической шероховатости. При этом микротвердость покрытий, полученных при температуре 45 °С, увеличивается лишь до достижения концентрации ДНА в электролите 5 и 15 г/л. Дальнейшее увеличение их концентрации в электролите не приводит к увеличению микротвердости покрытия.

АШ меньше влияет на микротвердость хромовых покрытий, чем ДНА. Введение в электролит хромирования АШ позволяет увеличить микротвердость хромовых покрытий на 20–25 %, а ДНА – на 25–30 % по сравнению с микротвердостью хрома, полученного из стандартного электролита.

Термообработка покрытий при температуре 200 °С в течение 2 ч приводит к незначительному снижению микротвердости хромовых покрытий.

Еще одной важной характеристикой хромовых покрытий является износостойкость. В табл. 2 и 3 приведены данные по влиянию АШ и ДНА на износостойкость хромовых покрытий, полученных при различных режимах. Как видно, наилучшую износостойкость имеют покрытия, полученные из электролитов, содержащих 2,5–5 г/л АШ и 10–20 г/л ДНА.

Таблица 2. Влияние содержания АШ в электролите на износостойкость хромовых покрытий, полученных при различных режимах хромирования

Добавка АШ, г/л	Потеря массы, % (по массе), при температуре, °С					
	45±1		50±1		55±1	
	$i_k, A/дм^2$					
	40	50	40	50	40	50
Без добавок	3,5	5,4	4,8	5,0	6,2	4,3
1	3,2	3,25	3,1	3,5	3,1	2,0
2,5	2,4	2,55	2,6	2,0	3,0	2,4
5	2,4	2,8	2,2	1,9	2,4	2,6
10	2,5	3,2	2,9	2,0	2,8	2,7

Таблица 3. Влияние содержания ДНА в электролите на износостойкость хромовых покрытий, полученных при различных режимах хромирования

Добавка ДНА, г/л	Потеря массы, % (по массе), при температуре, °С					
	45±1		50±1		55±1	
	$i_k, A/дм^2$					
	40	50	40	50	40	50
Без добавок	3,5	5,4	4,8	5,0	6,2	4,3
5	2,5	2,5	2,6	3,1	2,2	3,3
10	2,1	2,2	2,7	2,1	2,3	2,3
15	1,9	2,3	2,1	2,2	2,0	2,9
20	2,2	1,2	2,6	2,3	2,0	2,6
30	2,1	2,0	2,2	2,3	2,3	1,3

Увеличение износостойкости хромовых покрытий, полученных из электролитов, содержащих АШ и ДНА, очевидно, связано с меньшим растворением газов в покрытиях, что должно снижать внутренние напряжения в по-

крытиях, а также с благоприятным влиянием добавок на изменение структуры покрытий.

ВЛИЯНИЕ ДНА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМ-АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

В [12] описаны комплексные исследования структуры, морфологии и свойств однородных и композитных гальванических покрытий на основе хрома для выявления роли ДНА в формировании пленок. Были исследованы образцы хромовых покрытий с введением детонационных наноалмазов и без них. Контактная атомно-силовая микроскопия (к-АСМ) представляет собой один из режимов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), который позволяет получать трехмерное изображение рельефа поверхности с субнанометровым пространственным разрешением. Это изображение имеет смысл дифференциального топографического контраста и позволяют более отчетливо выявить особенности рельефа поверхности. Полуконтактная атомно-силовая микроскопия (пк-АСМ) представляет собой еще один режим СЗМ, позволяющий получать детальные трехмерные изображения рельефа поверхности. Метод заключается в регистрации сил межатомного взаимодействия между исследуемой поверхностью и зондом, закрепленным на конце кантилевера, колеблющимся на своей резонансной частоте.

Проведенные детальные исследования морфологии поверхности гальванопокрытий методом пк-АСМ (рис. 2 и 3) показали, что добавление наноалмазов качественно изменяет форму поверхности. Согласно полученным результатам, пленка без наноалмазов относительно гладкая, но содержит большое количество ямок неправильной формы глубиной до 3 мкм (см. рис. 2).

Морфология гальванопокрытия хрома существенно изменяется при добавлении ДНА. Поверхность не содержит характерных ямок, равномерно шероховатая, глубина шероховатости на полученных изображениях значительно меньше 1 мкм.

Гальванопокрытие чистого хрома состоит из регулярных рядов плотноупакованных кристаллитов со средними поперечными размерами более 150 нм и формой близкой к прямоугольной. В гальванических покрытиях хрома с ДНА удалось наблюдать области кристаллитов средними размерами менее 50 нм. Таким образом, добавление ДНА приводит к увеличению микротвердости гальванопокрытия хрома на 16 %. Вместе с тем, наблюдается существенное улучшение пространственной однородности микротвердости, что в сочетании с исчезновением дефектов поверхности (бесформенных ямок), позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое повышение износостойкости гальванопокрытий при введении ДНА.

Измельчение кристаллитов и улучшение однородности гальванопокрытия при введении ДНА проявляется и в экспериментально установленном повышении плотности и коррозионной стойкости. Практически полное отсутствие ДНА на поверхности гальванопокрытия позволяет предположить, что они находятся на подложке и играют роль зародышей на начальной стадии роста гальванопокрытия, что приводит к образованию наноразмерных кристаллитов и обеспечивает однородность покрытий.

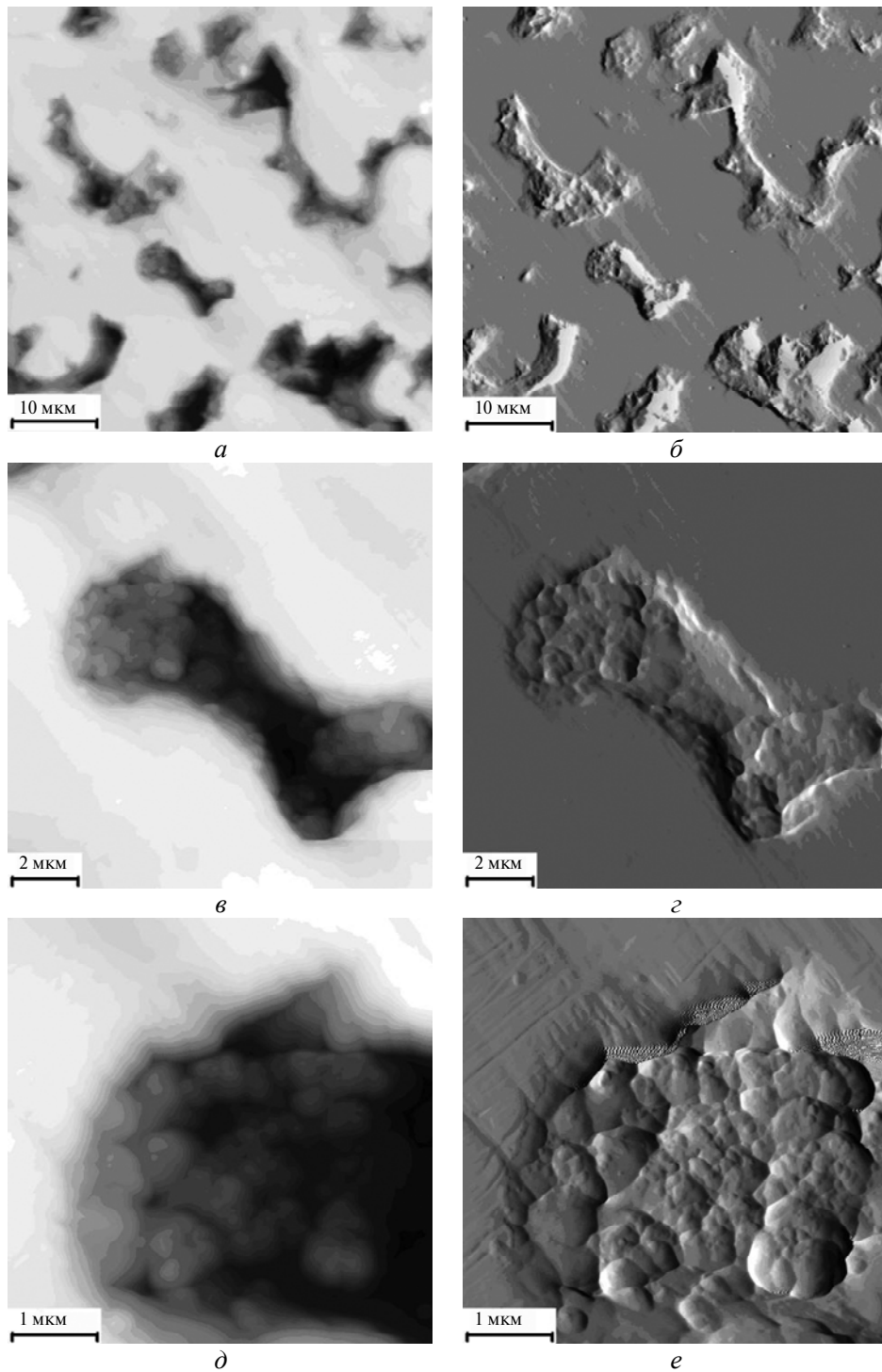


Рис. 2. Морфология поверхности гальванопокрытия хрома (без ДНА); изображения получены методом пк-АСМ: микрорельеф поверхности (*a*, *в*, *д*); отклонения амплитуды колебаний кантилевера (*б*, *г*, *е*); шероховатость поверхности – 2860 (*a*), 2130 (*в*), 1290 (*д*) нм.

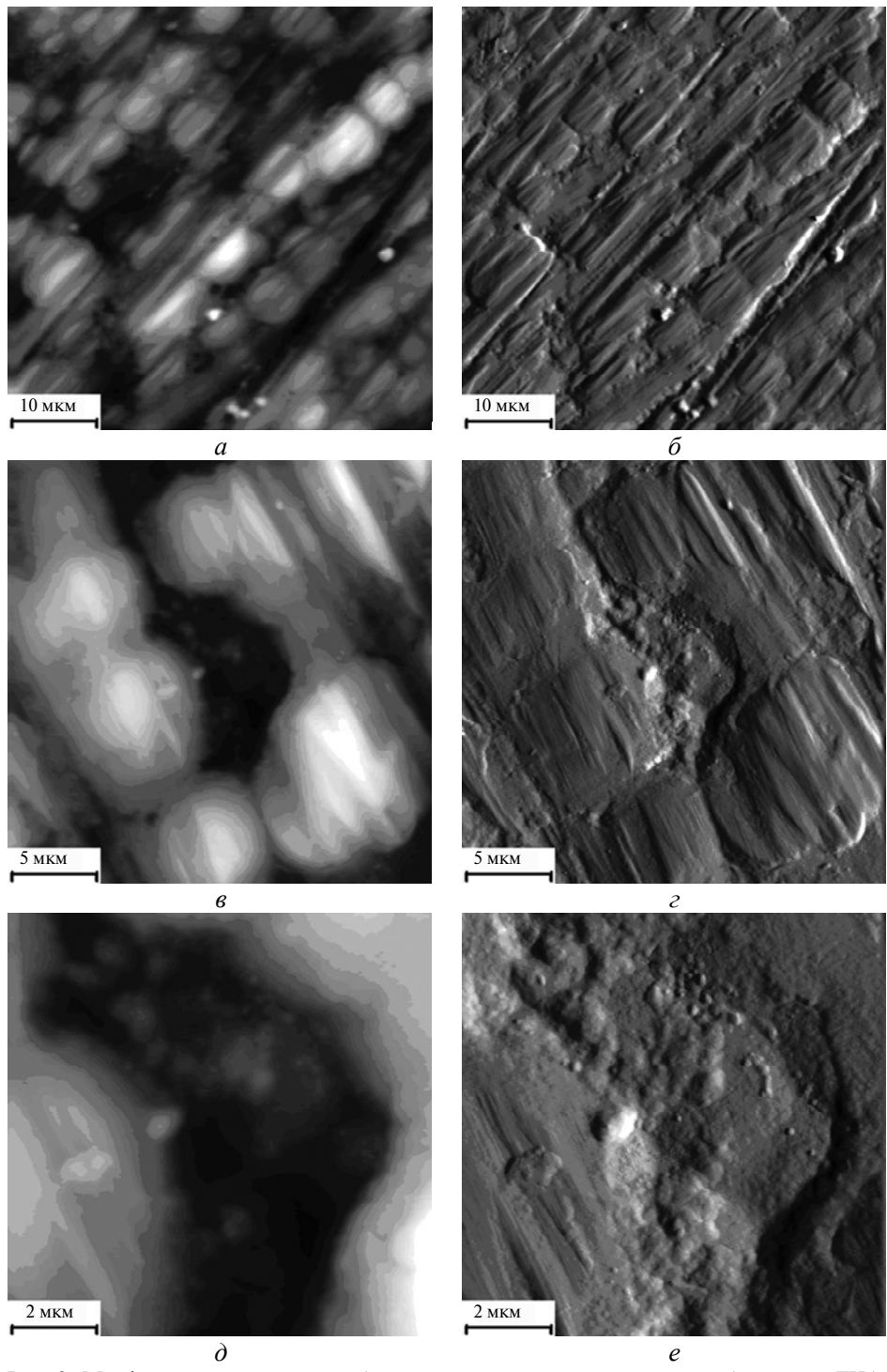


Рис. 3. Морфология поверхности образца гальванопокрытия хрома с добавлением ДНА; изображения получены методами пк-АСМ (*a*, *б*) и к-АСМ (*в*, *г*, *д*, *е*): рельеф поверхности (*a*, *в*, *д*); отклонения амплитуды колебаний кантилевера (*б*); изменение наклона кантилевера (*г*, *е*); шероховатость поверхности – 890 (*a*), 890 (*в*), 840 (*д*) нм.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХРОМ-НАНОАЛМАЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ

При обработке АШ азотной кислотой при нагревании до убыли массы исходной АШ, равной 5–50 % (по массе), получают модифицированную алмазосодержащую шихту (МАШ) [13]. МАШ по способу получения является, в определенной степени, промежуточным продуктом между АШ и конечным продуктом – ДНА. Однако, на самом деле, МАШ резко отличается от АШ и ДНА по адсорбционным и ионообменным свойствам.

МАШ не является механической смесью алмазного и неалмазного углерода, это сложное образование, в центре частицы которого находится алмазное ядро диаметром 4–6 нм, окруженное со всех сторон неалмазным рентгеноаморфным углеродом, а легкоокисляемый углерод окисляется до газообразных продуктов при обработке АШ азотной кислотой.

Кислород в МАШ локализован преимущественно на поверхности углеродных частиц и входит в состав разнообразных функциональных групп кислотного типа. Следствием высокой насыщенности МАШ кислородсодержащими группами является ее повышенная адсорбционная и ионообменная активность.

В табл. 4 представлены структурные характеристики алмазосодержащих материалов. Из данных табл. 4 следует, что МАШ имеет меньшие удельную поверхность, объем пор и средний диаметр пор по сравнению как с исходной АШ, так и с ДНА. Данное отличие базируется на том, что МАШ содержит ДНА в определенной пропорции с трудноокисляемыми рентгеноаморфными формами углерода.

Таблица 4. Свойства поверхности и текстура порошков алмазосодержащих материалов

Характеристика	АШ	МАШ	ДНА
Удельная поверхность, м ² /г	420	199	304
Объем пор, см ³ /г	1,3	0,48	0,8
Средний диаметр пор, нм	11,1	8,20	10,6

На рис. 4 показана зависимость величины удельной адсорбции от содержания неалмазного углерода в алмазосодержащем материале [13]. Видно, что удельная адсорбция ионов из растворов электролитов для МАШ в 3–4 раза выше, чем для ДНА и в ~ 10 раз выше, чем для АШ.

Оставшийся после частичного окисления неалмазный углерод (периферия частицы ДНА) составляет 8–40 % (по массе).

В [14] основные эксперименты по получению хром-алмазных покрытий были проведены на классическом стандартном электролите хромирования (CrO₃ – 250 г/л, H₂SO₄ – 2,5 г/л) в температурных режимах хромирования 44–46 и 49–51 °С. Наиболее практически значимыми являются катодные плотности тока величиной 50–60 А/дм², так как именно эти плотности тока, как правило, используются в промышленности.

Для покрытия использовали, в основном, стальные образцы марки Ст 20. Хромовые покрытия наносили на матовую основу (без предварительного полирования). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 Г (не ранее, чем через 30 ч после осаждения покрытия). Термообработку (для удаления поглощенного водорода) проводили при температуре 170–220 °С в течение 2,5 ч.

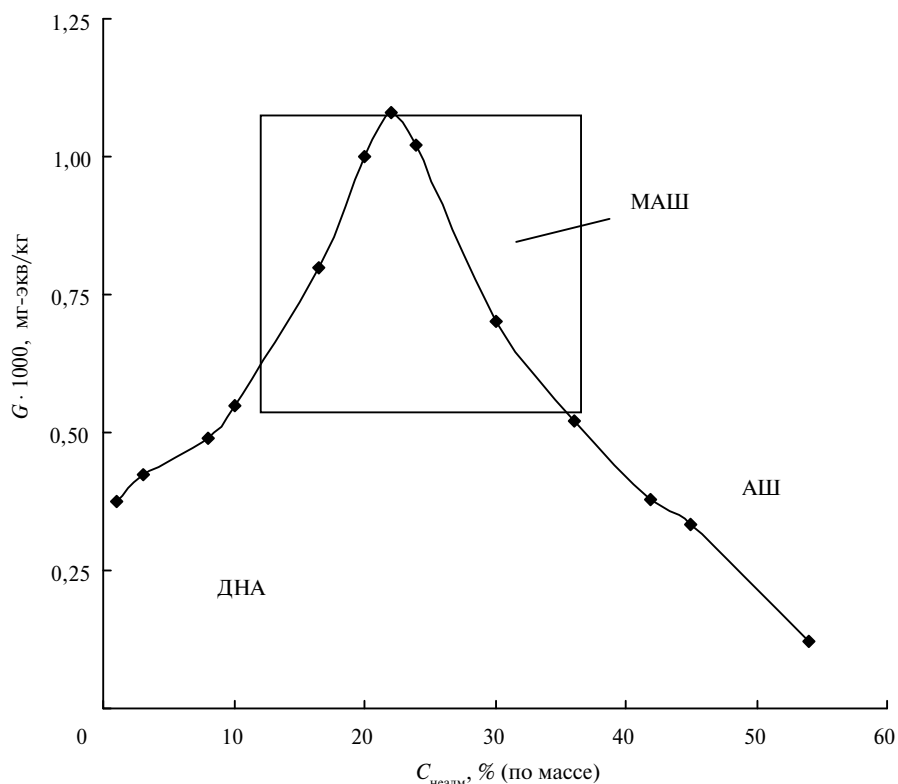


Рис. 4. Зависимость удельной адсорбции от содержания неалмазного углерода в алмазосодержащем материале (рН = 11).

При нанесении чисто хромового покрытия с ростом катодной плотности тока внешний вид покрытий ухудшается, но микротвердость покрытий возрастает. Максимально достигнутая микротвердость покрытия не превышает 1080 кг/мм^2 (до термообработки) и 933 кг/мм^2 (после термообработки). Уменьшение микротвердости после термообработки составляет 10–15 %.

Введение МАШ в электролит всего лишь в количестве 1 г/л приводит при значимых ($\geq 50 \text{ А/дм}^2$) плотностях тока к росту микротвердости по сравнению с чистым хромовым покрытием на 6–8 % до термообработки (максимальная микротвердость – $\sim 1170 \text{ кг/мм}^2$) и на 2–17 % после термообработки (максимальная микротвердость – 1094 кг/мм^2).

Внешний вид покрытия улучшился, при малых плотностях тока появилось блестящее покрытие, а при более высоких плотностях покрытие не матовое, как у чистого хромового покрытия, а глянцевое, к тому же равномерно нанесенное по всей площади покрываемого изделия.

Введение 2,5 г/л МАШ (что соответствует 1,5–2,0 г/л ДНА) приводит к увеличению микротвердости до 1230 кг/мм^2 , после термообработки – до 1135 кг/мм^2 . Внешний вид покрытий лучше, чем у чистого хромового покрытия, однако, при высоких ($\geq 80 \text{ А/дм}^2$) плотностях тока по краям образцов покрытие становится матовым.

Введение 5 г/л МАШ (что соответствует 3–4 г/л ДНА) в зависимости от плотности тока приводит к увеличению микротвердости по сравнению с чистым хромовым покрытием до 1350 кг/мм^2 (после термообработки – до 1200 кг/мм^2). Внешний вид покрытия лучше, чем при нанесении чистого хромового покрытия.

Введение 10 г/л МАШ (что соответствует 6–8 г/л ДНА) в зависимости от плотности тока приводит к увеличению микротвердости до 1400 кГ/мм² (после термообработки – до ~ 1250 кГ/мм²). Внешний вид покрытия лучше, чем при нанесении чистого хромового покрытия.

Чем выше концентрация МАШ, тем хуже внешний вид покрытия (но лучше, чем при чисто хромовом покрытии). В условиях нанесения твердого покрытия (45±1 °С) блестящее покрытие можно нанести при содержании МАШ в электролитах 1–2,5 г/л. С повышением плотности тока в одинаковых условиях нанесения покрытия его внешний вид ухудшается, но микротвердость увеличивается.

При содержании в электролите МАШ 2,5 г/л в области более высоких (от 60 до 120 А/дм²) плотностей тока микротвердость увеличивается на 13–16 % по сравнению с микротвердостью хрома, полученного в электролите без добавок. Дальнейшее повышение (до 5–10 г/л) содержания МАШ в электролите оказывает более заметное влияние на микротвердость хромовых покрытий: микротвердость увеличивается на 15–25 % также в области больших (от 60 до 120 А/дм²) плотностей тока.

Коррозионные испытания проводили ускоренным методом с применением корродот-пасты [15]. Степень коррозии оценивается по внешнему виду и по убыли массы. На испытания ставили образцы, покрытые в стандартном электролите при температуре 44–46 °С в диапазоне плотностей тока от 30 до 120 А/дм² на разные (4–5 и 10–12 мкм) толщины с различным содержанием МАШ и без нее (табл. 5).

Из данных табл. 5 следует, что все полученные хром-алмазные покрытия из электролита, содержащего МАШ, имеют более высокую защитную способность. При этом независимо от толщины покрытия наиболее эффективным оказалось использование МАШ в количестве 5 г/л. В случае более тонкого покрытия (4–5 мкм) защитная способность возрастает в 2–33 раза, а при увеличении толщины покрытия в 2–2,5 раза (до 10–12 мкм) защитная способность возрастает не столь значительно – в 1,6–3,0 раза.

Испытание на износостойкость образцов с чистым хромовым и хром-алмазным покрытиями проводили на машине, где образцы истирались о плоско-параллельные стальные пластины с твердым хромовым покрытием, при нагрузке 130 Г на каждый образец [14]. Испытания проводили в течение 20 ч, толщина покрытия составляла 3–5 мкм. Установлено, что износостойкость хром-алмазного покрытия оказалась больше чистого хромового в 1,4–2,6 раза (на 40–160 %).

Таким образом, при использовании дешевой МАШ хром-алмазное покрытие обладает новым комплексом свойств: наряду с высокой микротвердостью – до 1400 кГ/мм² (вместо 900–930 кГ/мм² для аналогов без добавок) и износостойкостью – в 1,4–2,6 раза выше, чем у обычного хромового покрытия, полученное покрытие обладает и высокой коррозионной стойкостью. Обычно хромовое покрытие (без добавок) имеет высокую трещиноватость, и различные добавки практически мало влияют на эту характеристику. При использовании АШ или ДНА коррозионная стойкость хромового покрытия может увеличиться на сравнительно незначительную (10–25 %) величину. Использование же добавки МАШ, напротив, привело к существенному (в 2–33 раза) увеличению коррозионной стойкости. Кроме того, достижение такого эффекта происходит при небольшом количестве добавляемой МАШ – 1–10 г/л (~ 0,5–5 г/л ДНА). Использование МАШ улучшает и внешний вид покрытия.

Таблица 5. Защитная способность хром-алмазных покрытий в зависимости от содержания МАШ в стандартном электролите, катодной плотности тока и толщины покрытия (44–46 °С)

$i_k, \text{A/дм}^2$	Потеря массы, г/м ² в год, при добавке МАШ в электролит, г/л				
	хромовое покрытие без МАШ	1,0	2,5	5,0	10,0
Толщина покрытия 4–5 мкм					
30	10,4	7,2	4,0 (2,6)	5,0 (2,1)	8,9
40	8,0	6,0	7,2	4,0 (2,0)	7,7
50	4,1	3,8	3,7	1,6 (2,6)	3,8
60	11,3	8,0	5,1	2,0 (5,7)	8,3
70	8,0	5,4	3,3	2,1 (3,8)	5,8
80	6,7	1,9	5,2	0,2 (33,5)	2,7
100	2,6	1,9	2,2	0,2 (13)	2,3
120	4,8	1,4	0,7 (6,9)	0,2 (24)	3,5
Толщина покрытия 10–12 мкм					
30	7,0	3,8	4,7	2,3 (3,0)	6,2
40	15,8	10,5	2,3 (6,9)	6,9	7,6
50	6,7	6,1	2,2 (3,0)	5,4	5,0
60	7,1	6,0	5,6	5,0 (1,4)	6,0
70	5,8	4,4	3,9	4,1 (1,4)	5,5
80	6,0	5,6	5,7	2,5 (2,4)	5,8
100	9,7	1,8 (5,4)	6,6	3,8	2,3
120	4,1	1,6 (2,6)	3,1	1,6 (2,6)	3,8

Примечание. В скобках указано во сколько раз возрастает защитная способность хром-алмазного покрытия по сравнению с чисто хромовым покрытием, полученным в аналогичных условиях.

СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ С ДНА ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

ДНА различных производителей, а порой одного и того же производителя (разные сорта), значительно отличаются по свойствам друг от друга. Это касается и кристаллической структуры ДНА [16–22], и структуры промежуточной, и внешней оболочки [23–27]. Поэтому важнейшим вопросом является определение возможности использования ДНА различных производителей для получения качественных хром-алмазных покрытий [28]. Для исследования авторы также использовали стандартный электролит хромирования: CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л, остальное – вода. Режимы нанесения хром-алмазных покрытий – твердое (45 ± 1 °С) и износостойкое (55 ± 1 °С) хромирование. В некоторых экспериментах вместо ДНА применяли АШ с содержанием ДНА ~ 50 %.

В [28] были использованы следующие виды ДНА и АШ: ДНА-ТАН (ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия); ДНА-OS (Nano-Amondo, NanoCarbon Research Institute Ltd, Япония); ДНА-М (ЗАО НПО “Синта”, г. Минск, Республика Беларусь); ДНА-Б (НПО “Алтай”, г. Бийск, Россия); ДНА-Л (комбинат “Электрохимприбор”, г. Лесной, Россия), АШ

(ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия). Также в [28] изложены свойства, способ синтеза и логика выбора данных продуктов.

Сравнительные испытания покрытий на истирание производили на машине с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения [15]. Погрешность измерения – $\pm 5\%$. Коррозионные испытания проводили ускоренным методом с применением корродкот-пасты [15].

Частицы ДНА имеют не только сложное строение, но и разноименные заряды по граням [29]. Сильная агрегация первичных частиц ДНА является результатом когерентных межфазных кулоновских взаимодействий, возникающих из-за высоких поверхностных зарядов на гранях первичных частиц [30].

Перемещение взвешенных в электролите частиц ДНА к катоду носит сложный характер. Каждая частица ДНА (в агрегате или в индивидуальном состоянии) обладает многослойной сольватной оболочкой, которая частично вытеснена ионами электролита за счет электростатических и адсорбционных сил.

Таким образом, к катоду движется по суммарному заряду электроположительно-заряженный сложный агломерат, возможно, значительно превышающий по размеру 100 нм. Однако при прохождении двойного электрического слоя, разность потенциалов в котором порой превышает 20000 В, такой агломерат распадается на ионы, содержащие хром и собственно частицы ДНА. При этом ионы разряжаются, и хром уже в электронейтральном виде встраивается в кристаллическую решетку образующегося хромового покрытия, а частицы ДНА внедряются между доменами металлического хрома.

Наибольшие значения микротвердости хром-алмазных покрытий, полученные в режиме твердого хромирования (45 ± 1 °С), достигнуты при использовании ДНА-ОС. В лучших случаях микротвердость возрастала на 35–36 %, при этом оптимальное количество ДНА-ОС в электролите составило от 2,5 до 10 г/л. Затем по эффективности воздействия следует ДНА-ТАН, в этом случае абсолютное значение микротвердости не превышало 11500 МПа (15 г/л, 70 А/дм²). Повышение микротвердости вне зависимости от изменения параметров составляло 25–29 % по сравнению с хромовым покрытием без добавок, полученным в тех же условиях. Добавка остальных ДНА – ДНА-М, ДНА-Б, ДНА-Л дают близкие значения повышения микротвердости – на 13–19 % по сравнению с хромированием без добавок.

Таким образом, водная суспензия ДНА, полученная из порошка исходных наноалмазов, дает самые высокие результаты только в случае специально приготовленных высококачественных (и пока дорогих) ДНА-ОС. Для остальных ДНА – ДНА-М, ДНА-Б и ДНА-Л не имеет значение ни производитель, ни качество исходного порошка ДНА, ни метод приготовления водной суспензии ДНА. ДНА-ТАН не приготавливают из порошка наноалмаза, этот вид существует сразу в виде водных суспензий и получают ее обработкой водной суспензии очищенных ДНА по методу [11] аммиаком при высокой температуре и давлении [21].

При хромировании в режиме износостойкого покрытия (55 ± 1 °С), напротив, наиболее эффективным оказалось использование в качестве добавки ДНА-ТАН, микротвердость возросла на 21 % до 11500 МПа (70 А/дм²) при концентрации ДНА-ТАН 5 г/л. При концентрации ДНА-ТАН 10 и 15 г/л возрастание микротвердости составляет 8–10 %, большая плотность тока дает и большую микротвердость.

В режиме нанесения износостойких хром-алмазных покрытий (55 ± 1 °С, 40 А/дм^2) при концентрации ДНА 5 г/л (рис. 5) их износ практически одинаков (износостойкость увеличилась в 2,4–2,8 раза). ДНА-ТАН немного лучше остальных типов ДНА. При 10 г/л ДНА – износостойкость высокая и одинаковая у ДНА-ТАН и ДНА-Л (в 2,7 выше, чем у хромового покрытия без добавок), у ДНА-ОС износостойкость ниже, но в 1,65 раз превосходит износостойкость хромового покрытия, полученного без добавок. При 15 г/л ДНА – износостойкость наибольшая при применении ДНА-ТАН.

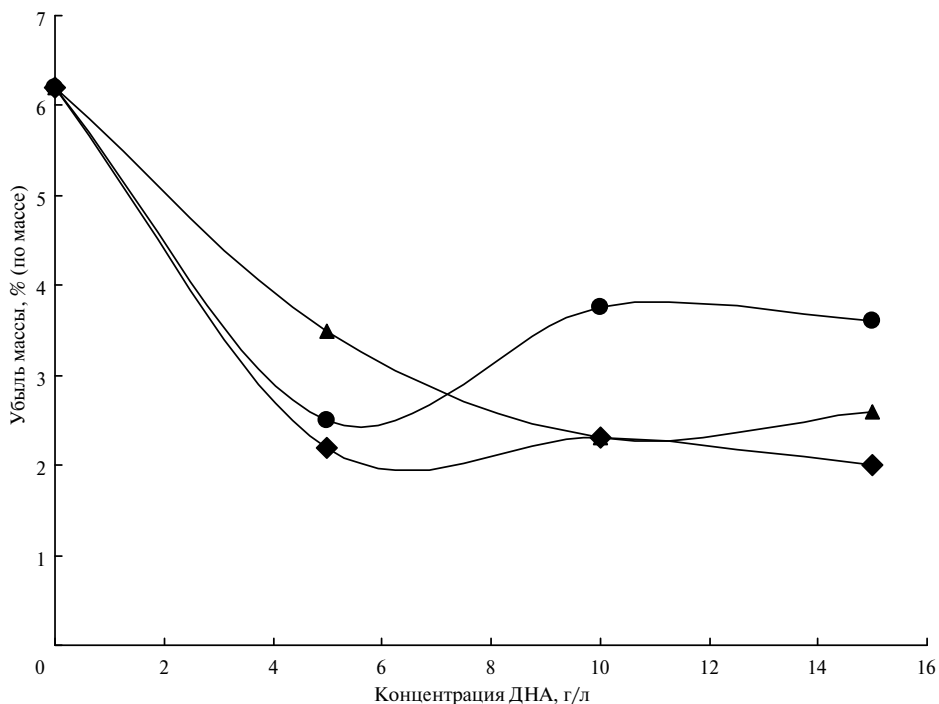


Рис. 5. Износостойкость хром-алмазных покрытий в зависимости от концентрации ДНА различных производителей при режиме износостойкого хромирования (55 ± 1 °С, 40 А/дм^2): ДНА-ТАН (♦), ДНА-ОС (●), ДНА-Л (▲); время истирания – 20 ч.

В режиме твердого хромирования (45 ± 1 °С, 40 А/дм^2) при использовании ДНА-ТАН износостойкость плавно нарастает с ростом концентрации нанодiamondов в электролите и является наибольшей в сравнении с использованием АШ и ДНА-ОС [28]. Износостойкость хромового покрытия при использовании ДНА-ОС при данных режимах лучше на 30–40 % износостойкости хромового покрытия без добавок.

Введение ДНА-ОС в количестве 2,5 г/л в электролит твердого хромирования (45 ± 1 °С, 40 А/дм^2) приводит к высокой коррозионной стойкости покрытия – $0,84 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}$, в 3,9 раз выше, чем у хромового покрытия без добавок [28]. Однако увеличение этой добавки в электролите, напротив, приводит к повышенной коррозии по сравнению с хромовым покрытием без добавок. Использование ДНА-ТАН обеспечивает лучшую антикоррозионную защиту (в 1,25 раза). При увеличении плотности тока с 40 до 70 А/дм^2 , коррозионная защита матрицы хромом улучшается для любого типа алмазосодержащей добавки (ДНА-ТАН, АШ и ДНА-ОС), но только до содержания последней 5 г/л. Повышение содержания этих добавок свыше 5 г/л приводит к возник-

новению дополнительных внутренних напряжений хром-алмазных покрытий и, как следствие, к возникновению дополнительных трещин и пор, а отсюда – к повышенной коррозии.

Микрошлифы хром-алмазных покрытий, полученные из электролита с добавками ДНА-ОС и ДНА-ТАН, показали, что использование ДНА-ОС приводит к созданию покрытия, имеющего наиболее мелкокристаллическую структуру и меньшее количество нарушений в виде сквозных трещин.

ХРОМИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕВЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО И СТАТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В [31, 32] впервые был приведен способ получения хром-алмазных покрытий в присутствии смесевых добавок – ДНА и наноалмазов статического синтеза (АСМ), раздробленных до размеров 0–150 нм, средний размер – 27 нм. Однако в этих работах был зафиксирован факт улучшения износостойкости на небольшом количестве образцов.

В [33] проведено в сопоставимых условиях большое число экспериментов как отдельно с ДНА и АСМ, так и со смесью наноалмазов (ДНА + АСМ).

Для ванн хромирования использовали стандартный хромовый электролит (CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л). Также были исследованы режимы твердого (температура электролиза – 45–48 °С, катодная плотность – 80–120 А/дм²), износостойкого (температура электролиза – 54–56 °С, катодная плотность – 30–70 А/дм²) и декоративного (температура электролиза – 50–52 °С, катодная плотность – 30–70 А/дм²) хромирования.

Образцы из стали разных марок (пластинки, диски, параллелепипеды, а также промышленные фрезы) покрывали хромовыми и хром-наноалмазными покрытиями толщиной 20–25 мкм (для исследования микротвердости), 2–3 мкм (для исследования износостойкости), 3–5 мкм (для исследования коррозионной стойкости).

Твердое и износостойкое покрытия были нанесены на образцы из чистого хрома при использовании различного соотношении добавок ДНА/АСМ при $i_k = 30$ –70 А/дм² (износостойкое хромирование) и $i_k = 50$ –130 А/дм² (твердое хромирование).

Учитывая различия в свойствах ДНА и АСМ, следовало ожидать различия и в свойствах получаемых при их добавлении хром-алмазных покрытий.

Исследована микротвердость хром-алмазных покрытий с использованием АСМ, раздробленных до размеров 0–150 нм (средний размер – 27 нм) в режимах износостойкого и твердого хромирования в стандартном электролите (CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л). Полученные результаты показали, что микротвердость Cr-АСМ-покрытия при аналогичных условиях (одинаковые плотность тока и концентрация наноалмаза) больше, чем микротвердость Cr-ДНА-покрытия на 12–26 % величину. Кроме того, оптимальное количество АСМ составляет меньшую величину, чем в случае ДНА (5–10 г/л для АСМ и 15–20 г/л для ДНА). Однако Cr-АСМ-покрытие обладает следующими существенными недостатками:

– при динамических нагрузках на деталь, покрытую Cr-АСМ, покрытие частично отслаивается, обнажая основу, что выводит деталь из строя. Это происходит из-за низкой поверхностной активности классических алмазов и их слабой связи с поверхностью покрываемой детали. Кроме того, в отличие от ДНА, кристаллиты АСМ только механически захватываются растущими кристаллами хрома;

– АСМ, в отличие от ДНА, не влияют положительно на такую важнейшую характеристику электролита как рассеивающая способность (т. е. на равномерность покрытия);

– при контакте с контртелом (сопряженной деталью) наблюдается повышенный износ последнего из-за выступающих режущих кромок кристаллов классического алмаза на поверхности Сг–АСМ-покрытия.

Было показано, что в режиме твердого хромирования микротвердость Сг–АСМ-покрытия, напротив, как правило, существенно ниже, чем микротвердость Сг–ДНА-покрытия. Кроме того, при большом массиве данных видна плохая воспроизводимость результатов в случае использования АСМ. Это происходит из-за низкой поверхностной активности алмазов статического синтеза.

Использование в электролите хромирования смесевой добавки ДНА и АСМ приводит к качественно иным результатам, чем при использовании ДНА и АСМ по отдельности. В табл. 6 приведена зависимость микротвердости Сг–ДНА–АСМ-покрытия, полученного в режиме износостойкого хромирования, от плотности тока, концентрации смесевой добавки и соотношения алмазов двух разных видов – ДНА и АСМ. Показано, что микротвердость (особенно в практически значимой области плотности тока – 50–60 А/дм²) существенно увеличилась по сравнению с ДНА на 20–50 %, с АСМ – на 8–24 %. При этом даже в режиме износостойкого хромирования при практически значимой (в то же время невысокой) плотности тока (50–60 А/дм²) микротвердость Сг–ДНА–АСМ-покрытия достигает величины 1300–1400 кг/мм² при небольшой (4,5–7,5 г/л) суммарной концентрации алмазов.

Таблица 6. Зависимость микротвердости износостойкого Сг–ДНА–АСМ-покрытия от катодной плотности тока, количества ДНА/АСМ в стандартном электролите и соотношения ДНА и АСМ (55±1 °С)

i_k , А/дм ²	Микротвердость Сг–ДНА–АСМ-покрытия, кг/мм ² , при содержании ДНА/АСМ в электролите, г/л								
	0	0,25/0,25	2,5/2,0	2,5/5,0	5,0/5,0	2,5/10	2,5/15	10,0/10,0	40/10
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	–

В табл. 7 приведена зависимость микротвердости Сг–ДНА–АСМ-покрытия, осажденного в условиях твердого хромирования, от плотности тока, концентрации смесевой алмазной добавки и соотношения алмазов двух видов. Показано, что микротвердость, в том числе в практически значимой области плотностей тока – 50–60 А/дм², увеличилась по сравнению с ДНА на 32–52 %, с АСМ – на 48–81 %. По сравнению с износостойким Сг–ДНА–АСМ-покрытием твердое Сг–ДНА–АСМ-покрытие имеет микротвердость выше на 6–53 % (см. табл. 6 и 7).

В табл. 8 представлена износостойкость хром-наноалмазных покрытий, полученная по методу [15], в зависимости от содержания различных алмазных добавок. Для сравнения приведен износ покрытия из нитрида титана на обычной стали (содержание углерода – 0,2 %) и высоколегированной стали М42 (Ю. Корея). Толщина покрытия из нитрида титана – 3–5 мкм, время ис-

тирования – 10 ч. Износ покрытия из нитрида титана катастрофичен, всего за 10 ч такое покрытие в большинстве образцов полностью истирается (до основы). Из данных табл. 8 видно, что износ чистого хромового покрытия в условиях испытания велик – 15,5 % (по массе) за 20 ч истирания. Добавка в электролит даже чистых ДНА в количестве 5–30 г/л снижает износ покрытия в 5–10 раз. Еще более эффективно на сопротивление износу влияют чистые АСМ, добавка которых в количестве 5–10 г/л в электролит уменьшает износ в 10–13 раз. Однако наличие чистых АСМ в хромовом покрытии, как уже отмечалось, приводит к ослаблению адгезии хромового покрытия к матрице и, тем самым, к 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 наноалмазов (ДНА + АСМ) в электролит хромирования в среднем (по количеству добавки) уменьшает износ покрытия по сравнению с чистым хромом в 13–18 раз; хром + ДНА – в 2,5–3,5 раза, АСМ – на 10–45 %.

Таблица 7. Зависимость микротвердости твердого Cr–ДНА–АСМ-покрытия от катодной плотности тока, количества смесевой алмазной добавки в стандартном электролите и соотношения ДНА и АСМ (45–48 °С)

$i_k, \text{A/дм}^2$	Микротвердость Cr–ДНА–АСМ-покрытия, кг/мм ² , при содержании ДНА/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
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

Данные табл. 9 демонстрируют, что хромовое покрытие обладает значительной (в 3–6 раз выше) коррозионной стойкостью по сравнению с покрытием из нитрида титана (при той же толщине покрытия). При этом использование чистых ДНА в покрытии мало сказывается на коррозионной стойкости, а использование смесевых наноалмазов 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–ДНА-покрытием в 2–10 раз.

Использование смесевых наноалмазных добавок устраняет все недостатки их отдельного использования 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, при добавке смеси наноалмазов в количестве 4,5 г/л (образец 13, см. табл. 8) износ покрытия такой же, как при добавке 5 г/л АСМ (образец 10, см. табл. 8), и в 2 раза меньше, чем при использовании ДНА в количестве 5 г/л (образец 3, см. табл. 8). Кроме того, микротвердость покрытия в присутствии такой смеси наноалмазов со-

ставляет ~ 1200 кГ/мм² вместо ~ 900 кГ/мм² для ДНА и ~ 1000–1100 кГ/мм² для АСМ.

Таблица 8. Зависимость износостойкости хром-алмазных покрытий от содержания алмазной добавки в стандартном электролите (55±1 °С, толщина покрытия – 20 мкм, время истирания – 20 ч)

Образец	Алмазная добавка	Количество алмазов в электролите, г/л	Износ, % (по массе)	
	Без добавок	0	15,5	
1	ДНА	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	
9	АСМ	2,0	2,1	
10		5,0	1,5	
11		10,0	1,22	
12		15,0	0,91	
13		ДНА/АСМ	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		
19	TiN (обычная сталь)		19,1	
20	TiN (сталь М42)		16,0	

Примечание. Для сравнения приведены данные по износостойкости покрытия TiN, время истирания – 10 ч.

Добавка в электролит смеси наноалмазов (образцы 14 и 16, см. табл. 8) с суммарной концентрацией 7,0–7,5 г/л приводит к получению покрытия, обладающего износостойкостью в 3 раза выше, чем при использовании ДНА в тех же концентрациях и на 20–30 % выше износостойкости покрытий при использовании чистых АСМ. При этом микротвердость такого покрытия составляет ~ 1300 кГ/мм² вместо ~ 930 кГ/мм² для ДНА и ~ 1135 кГ/мм² для АСМ.

Из данных табл. 8 следует, что избыток одного вида наноалмазов над другим в пределах общей массы добавки на износостойкости практически не сказывается (образцы 14 и 16, образцы 15, 17 и 18).

Еще более значимое влияние обнаруживается при общем содержании наноалмазов в электролите 12,5 г/л (образец 15, см. табл. 8). Износ такого покрытия в ~ 3,5 раза ниже, чем при использовании только ДНА (10–15 г/л) (образцы 4 и 5, см. табл. 8) и на ~ 30 % ниже, чем при использовании только

АСМ (образцы 11 и 12, см. табл. 8). Микротвердость полученного покрытия составляет ~ 1400 кГ/мм², а при использовании ДНА – только ~ 970 кГ/мм².

Таблица 9. Зависимость коррозионной стойкости хром-алмазных покрытий от содержания наноалмазной добавки в стандартном электролите и температурного режима (твердое (100 А/дм²) и износостойкое (50 А/дм²) хромирование)

Покрытие	Вид хромирования	Количество наноалмазов в электролите, г/л	Потеря массы вследствие коррозии, $\times 10^3$ % (по массе)
Сг–ДНА	твердое	30,0	6,6
	износостойкое	30,0	2,1
Сг–ДНА–АСМ	твердое	2,5/5,0	8,2
	износостойкое	2,5/5,0	5,5
Сг–ДНА–АСМ	твердое	2,5/10,0	8,2
	износостойкое	2,0/10,0	6,3
Сг–ДНА–АСМ	твердое	5,0/5,0	0,8
	износостойкое	5,0/5,0	2,1
Сг–ДНА–АСМ	твердое	10,0/10,0	0
	износостойкое	10,0/10,0	1,0
Сг (без добавок)	твердое	–	6,7
	износостойкое		3,2
TiN (без добавок)			

Примечание. Толщина всех покрытий – 3–5 мкм, корродкот-испытание [15]. Для сравнения приведена коррозионная стойкость покрытий из чистого хрома и нитрида титана.

СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ С НАНОАЛМАЗАМИ РАЗЛИЧНОГО ВИДА

В табл. 10 представлены данные по сопоставительному хромированию с наноалмазами различного вида. Лучшие результаты при твердом хромировании получены при использовании смесевых алмазов (5 г/л ДНА + 5 г/л АСМ).

ВЫВОДЫ

Характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хром-алмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит алмазосодержащего компонента, его концентрации и гидродинамического режима осаждения и обуславливает отличие в процессах структурообразования и механизме роста хром-алмазных покрытий. При этом показано, что введение в электролит хромирования ДНА смещает потенциал появления катодного тока в область отрицательных значений. Усиление катодной поляризации при введении ДНА в электролит обусловлено протеканием активной адсорбции анионов осаждаемого хрома на поверхность катода. Использование ДНА не изменяет механизм выделения хрома. Это объясняется действием ДНА как поверхностно-активного вещества, что хорошо согласуется с расчетными значениями ψ' -потенциала и энергии активации.

При исследовании адсорбционных свойств ДНА выявлено значительное снижение их адсорбционной активности при длительном нахождении в элект-

тролите хромирования (в течение 12 месяцев от 0,97 до 0,57 мг-экв/г) и взаимодействие компонентов электролита с поверхностью наноалмаза, что сопровождается ухудшением седиментационной устойчивости наноалмазной дисперсной фазы электролита и существенном уменьшении количества центров кристаллизации (нуклеации) на начальных стадиях электроосаждения.

Таблица 10. Качество хромирования в стандартном электролите при 50 А/дм² при различных условиях

Параметр	Без добавок	ДНА-ТАН, 15 г/л	МАШ, 5 г/л	ДНА + АСМ, г/л	
				5 + 5	10 + 10
50 °С, износостойкое покрытие					
Микротвердость, кГ/мм ²	824	1080	1000	900	1135
Износостойкость, отн. ед.	1	↑ в 2,3 раза	↑ в 1,7 раза	↑ в 4,0 раза	↑ в 3,0 раза
Коррозионная стойкость, отн. ед. (корродкот-метод)	1	↑ в 1,4 раза	↑ в 1,4 раза	↑ в 3,1 раза	↑ в 3,2 раза
45 °С, твердое покрытие					
Микротвердость, кГ/мм ²	890	1115	980	1318	1420
Износостойкость, отн. ед.	1	↑ в 4,5 раза	↑ в 3,8 раза	↑ в 4,4 раза	↑ в 5,9 раза
Коррозионная стойкость, отн. ед. (корродкот-метод)	1	↑ в 1,4 раза	↑ в 1,25 раза	↑ в 8,4 раза*	Коррозия не обнаружена*

* При 100 А/дм².

Структура хромовых покрытий, полученных из электролитов, содержащих АШ и ДНА, отличается мелкозернистостью. ДНА способствуют получению покрытий с минимальным количеством микротрещин и повышенной коррозионной стойкостью. При введении ДНА в электролит структура осадка получается более однородной и плотной.

Введение ДНА в электролит увеличивает микротвердость на 25–30 % по сравнению с микротвердостью хрома, полученного из стандартного электролита, износостойкость покрытий увеличивается в 2–3 раза.

Практически полное отсутствие ДНА на поверхности хром-алмазного покрытия позволяет предположить, что они находятся на подложке и играют роль зародышей на начальной стадии роста хромового покрытия.

Использование дешевой модифицированной АШ вместо обычной АШ и ДНА позволяет получить хром-алмазное покрытие с микротвердостью до 1400 кГ/мм², износостойкостью в 1,4–2,6 раза выше, чем у обычного хромового покрытия и высокой коррозионной стойкостью (более, чем в 2 раза), улучшается внешний вид покрытия.

Сопоставительное хромирование с ДНА различных производителей показало, что наиболее эффективной наноалмазной добавкой в электролит по комплексу показателей хром-алмазного покрытия являются ДНА-ТАН, полученные в ФГУП “СКТБ “Технолог” обработкой водной суспензии стандартных ДНА аммиаком при высокой температуре и давлении.

При совместном использовании ДНА и наноалмазов статического синтеза получен синергический эффект при хромировании: микротвердость увеличена до 1400 кГ/мм², износостойкость возросла в 6 раз, коррозионная стойкость увеличена более чем в 8 раз.

Работа выполнена ФГУП “СКТБ “Технолог” при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Исследования и разработки по

приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы (Соглашение о предоставлении субсидий № 14.579.21.0001, RFMEF157914X0001)”.

Наведено основні закономірності та результати нанесення електрохімічних хром-алмазних покриттів з детонаційними наноалмазами різних типів і наноалмазами статичного синтезу. Досліджено кінетику процесу, стан наноалмазів в універсальному електроліті хромування, показано вплив наноалмазів на мікро- і макроструктуру, фізико-механічні властивості хром-алмазних покриттів, морфологію поверхні покриттів, можливість використання модифікованої алмазовмісної шихти. Проведено порівняльне хромування з детонаційними наноалмазами різних виробників, досягнуто мікротвердість 140 кГ/мм², зносостійкість зросла в 6 разів, корозійна стійкість збільшена більш ніж у 8 разів.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, алмазовмісна шихта, наноалмази статичного синтезу, електрохімія, хром-алмазне покриття, універсальний електроліт хромування, властивості поверхні.

In the given work basic regularities and results of deposition of electrochemical chrome-diamond coatings with detonation nanodiamonds of different sorts and static synthesis nanodiamonds have been presented. Kinetics of the process and state of nanodiamonds in universal chrome-plating electrolyte have been investigated; an influence of the nanodiamonds on micro- and macro structure, physical-mechanical properties of chrome-diamond coatings, morphology of coating surface, and usability of modified diamond-containing blend have been demonstrated, chrome-plating processes based of detonation nanodiamonds of different producers have been compared. Microhardness of 1400 kG/mm² has been reached, wear-resistance 6-fold increased, corrosion rose more than 8 time.

Keywords: detonation nanodiamonds, diamond-containing blend, static synthesis nanodiamonds, electrochemistry, chrome-diamond coating, universal chrome-plating electrolyte, surface properties.

1. Фатхудинов Р. А. Организация производства. – М.: ИНФРА-М, 2001. – 304 с.
2. Сорокин Г. М. Проблемы технического обновления различных отраслей машиностроения // Трение и износ. – 2001. – 22, № 3. – С. 322–331.
3. Гаркунов Д. Н. Триботехника (износ и безызносность). – М.: МСХА, 2001. – 616 с.
4. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование. – М.: Глобус, 2007. – 192 с.
5. Богорад Л. Я. Хромирование. – Л.: Машиностроение, 1984. – 97 с.
6. Peschek G. Verschleißschutztechnologien // Galvanotechnik. – 2005. – N 8. – S. 1844–1846.
7. А. с. 1694710 СССР, МКИ C25D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома / А. И. Шебалин, В. Д. Губаревич, П. М. Брыляков и др. – Заявл. 14.04.1986; Опубл. 30.11.1991, Бюл. № 44.
8. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб: НПО “Профессионал”, 2011. – 536 с.
9. Орлова Е. А. Электроосаждение хрома в присутствии наноуглеродных материалов: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2007. – 19 с.
10. Штемплук Р. Г. Технология нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов: Дис. ... канд. техн. наук. – Минск, 2013. – 160 с.
11. Пат. 2109683 РФ, C01B31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сушев, В. А. Марчуков. – Заявл. 05.03.1996; Опубл. 27.04.1998.
12. Шур В. Я. Определение содержания, размеров и распределения алмазов в гальваническом металл-алмазном покрытии // Отчет о НИР. – Уральский гос. ун-т им. А. М. Горького, 2009. – 45 с.
13. Пат. 2046094 РФ, C01B31/04, C01B31/06. Синтетический углеродный алмазосодержащий материал / Т. М. Губаревич, В. Ю. Долматов. – Заявл. 26.05.1993; Опубл. 20.10.1995.
14. Пат. 2404294 РФ, C25D15/00. Композиционное металл-алмазное покрытие, способ его получения, электролит, алмазосодержащая добавка электролита и способ ее получения / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, Е. А. Орлова, Е. В. Рыжов. – Заявл. 29.11.2007; Опубл. 20.11.2010.

15. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88 с.
16. Юрьев Г. С., Долматов В. Ю. Рентгеноструктурный анализ наноалмазов с использованием синхротронного излучения и компьютерного моделирования // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 326–332.
17. Yurjev G. S., Dolmatov V. Yu., Kosov A. V. X-ray diffraction analysis of nanodiamonds: spatial structure computer models // Proc. of 3rd Int. Symp. Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications, St. Petersburg, Russia, July 1–4, 2008. – P. 149–151.
18. Долматов В. Ю., Юрьев Г. С., Мюллюмаки В., Королев К. М. Почему детонационные наноалмазы маленькие // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 21–28.
19. Долматов В. Ю. Модифицированный способ получения детонационных наноалмазов и их реальный элементный состав // Журнал прикладной химии. – 2008. – **81**, вып. 10. – С. 1620–1627.
20. Юрьев Г. С., Долматов В. Ю., Косов А. В. Рентгеноструктурный анализ детонационных наноалмазов с использованием синхротронного излучения: определение параметров кристаллической решетки, размера нанокристаллов и компьютерное моделирование структуры // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 261–267.
21. Пат. 2384524 РФ, 01В31/06, В82В1/00. Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов / В. Ю. Долматов, В. А. Марчуков, В. Г. Сушев, М. В. Веретенникова. – Заявл. 29.04.2008; Опубл. 20.03.2010.
22. Долматов В. Ю. К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 3. – С. 26–33.
23. Алексанский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. – 1999. – **41**, вып. 4. – С. 740–743.
24. Богатырева Г. П., Волошин В. И., Маринич М. А. и др. Поверхностные и электрофизические свойства наноалмаза детонационного синтеза // Сверхтв. материалы. – 1999. – № 6. – С. 42–46.
25. Кулакова И. И., Долматов В. Ю., Губаревич Т. М., Руденко А. П. Химические свойства ультрадисперсных детонационных алмазов // Там же. – 2000. – № 1. – С. 46–53.
26. Shames A. I., Panich A. M., Osawa M. et al. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // J. Phys. Chem. Sol. – 2002. – **63**, N 11. – P. 1993–2001.
27. Долматов В. Ю., Сушев В. Г., Фуджимура Т., Веретенникова М. В. Природа кластерных наноалмазов детонационного синтеза и физико-химические аспекты технологии их азотнокислой очистки // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 1. – С. 23–29.
28. Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Osawa E., Орлова Е. А. Исследование свойств хромалмазных покрытий на основе детонационных наноалмазов различных производителей // Там же. – 2010. – № 2. – С. 43–59.
29. Barnard A. S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals // J. Mater. Chem. – 2007. – N 17. – P. 4811–4819.
30. Barnard A. S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates // J. Mater. Chem. – 2008. – N 18. – P. 4038–4041.
31. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
32. 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.
33. Dolmatov V. Yu. Applications of detonation nanodiamond: // Ultrananocrystalline Diamond, Synthesis, Properties, and Applications / Eds. O. A. Shenderova, D. M. Gruen. – Norwich, New York, USA: William Andrew Publishing, 2006. – Chapter 14. – P. 477–527.

ФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический ун-т), Россия
 Carbodeon Ltd. Оу, Финляндия

Поступила 08.10.14