

УДК 621.367. (035)

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

**E. Osawa** (г. Уэда, Нагано, Япония)

**Е. А. Орлова** (г. Санкт-Петербург, Россия)

### **Исследование свойств хром-алмазных покрытий на основе детонационных наноалмазов различных производителей**

*Представлена исследованная зависимость важнейших эксплуатационных параметров хром-наноалмазных покрытий от качества исследуемых детонационных наноалмазов и способа их диспергации в водной суспензии. Показано, что лучший результат по микротвердости покрытий в режиме твердого хромирования достигнут при использовании наноалмазов производства “Nano-Carbon Research Institute” (Япония), реально образующих дисперсию индивидуальных частиц (~ 4–5 нм) в воде, а лучшую износостойкость хром-наноалмазных покрытий обеспечивает использование детонационных наноалмазов производства ФГУП “СКТБ “Технолог” (Россия).*

**Ключевые слова:** хром-наноалмазные покрытия, детонационные наноалмазы, свойства, диспергация, микротвердость, износостойкость.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В начале 80-х годов XX века была обнаружена возможность детонационных наноалмазов (ДНА) с размером частиц 4–6 нм соосаждаться с металлами при их электрохимическом осаждении из электролитов, что приводит к образованию двухфазного электрохимического покрытия, состоящего из металлической матрицы и внедренных частиц ДНА [1–4].

Электрохимическое осаждение металлов, в том числе и с наночастицами, относится к наиболее технологичным и управляемым процессам. Наночастицы увеличивают прочностные характеристики покрытия за счет так называемого дисперсного упрочнения. Для этого используемое в качестве дисперсной фазы вещество не должно взаимодействовать с осажденным металлом, растворяться в нем до его температуры плавления, претерпевать фазовые переходы с изменением объема в условиях работы такого покрытия. ДНА отвечают этим условиям.

Широкое использование нашел способ хром-наноалмазного покрытия (ХНАП) лезвийного инструмента и различных деталей [4]. Однако ДНА различных производителей, а порой одного и того же производителя (разные сорта), значительно отличаются по свойствам. Это касается и кристаллической структуры ДНА [5–11], и структуры промежуточной, и внешней оболочки [12–16]. Поэтому важнейшим вопросом является возможность использования ДНА различных производителей (табл. 1) для получения качественных ХНАП.

Целью настоящей работы является исследование процесса электрохимического нанесения и качества ХНАП с наноалмазами различных производителей.

© Г. К. БУРКАТ, В. Ю. ДОЛМАТОВ, Е. ОСАВА, Е. А. ОРЛОВА, 2010

**Таблица 1. Вид и свойства используемых суспензий ДНА и АШ**

Тип (марка) ДНА, производитель	Концентрация ДНА в водном растворе		Количество несгораемых примесей в ДНА, % (по массе)	Обработка ДНА при внесении в воду	Примечание
	%	pH			
ДНА-ТАН (ТУ 3974-456-05121441—2008) ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия, синтез в водной бронировке	7	8	0,6	без обработки (находятся в воде по технологии получения)	
ДНА-OS (NanoAmondo) “NanoCarbon Research Institute Ltd”, Япония	3	4,64	1,5	УЗ*	Средний размер раздробленных частиц 4,5±0,7 нм
ДНА-М, ЗАО НПО “Син- та”, г. Минск, Республика Беларусь, “сухой синтез”	7,14	4,2	1,6	УЗ	
ДНА-Б, НПО “Алтай”, г. Бийск, Россия, “сухой синтез”	10	6,1	4,9	УЗ	
ДНА-Л, комбинат “Электрохимприбор”, г. Лесной, Россия, “сухой синтез”	7	—	1,9	кавитацион- ный дезинте- гратор	
АШ (ТУ 2166-353- 05121441—2008), ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия, синтез в водной бронировке	5,5	4,3	2,8	механическое перемешивание	

\* Ультразвуковая.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали часто применяемый (и для ДНА в том числе) стандартный электролит хромирования:  $\text{CrO}_3$  — 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 2,5 г/л, остальное — вода. Режимы нанесения ХНАП — твердое ( $45 \pm 1$  °С) и износостойкое ( $55 \pm 1$  °С) хромирование.

В некоторых экспериментах вместо ДНА применяли алмазосодержащую шихту (АШ), получаемую непосредственно после подрыва взрывчатых веществ (ВВ) и содержащую ~ 50 % ДНА.

Микротвердость покрытия измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (Россия) по отпечатку алмазной пирамиды [17, 18]. Погрешность измерения —  $\pm 6$  %.

Сравнительные испытания покрытий на истирание осуществляли на машине с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения [19]. Погрешность измерения —  $\pm 5$  %.

Коррозионные испытания проводили ускоренным методом с применением “Корродкот-пасты” [19].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частицы ДНА имеют не только сложное строение, но и разноименные заряды по плоскостям и граням [20]. Сильная агрегация первичных ДНА частиц является результатом когерентных межфазных кулоновских взаимодействий, возникающих из высоких поверхностных зарядов на гранях первичных частиц [21].

ДНА обладают сильными адсорбционными свойствами, достаточно высокой седиментационной устойчивостью суспензии в чистых растворителях, особенно в воде [4, 22]. В сильных электролитах ДНА быстро седиментируются, образуя рыхлый осадок, который поднимают во взвешенное состояние интенсивным механическим перемешиванием или барботажем сжатым газом. Интенсивная турбулизация электролита хромирования, конвекционные тепловые потоки и выделение газов (водорода и кислорода) также способствуют взвешиванию ДНА в электролите.

Перемещение взвешенных в электролите частиц ДНА в виде наноагрегатов и, возможно, небольшого количества индивидуальных частиц 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. Учитывая, что поверхность частиц ДНА представлена преимущественно кислородсодержащими функциональными группами типа  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $=\text{CO}$ , можно считать, что адсорбционное взаимодействие обусловлено частично и образованием водородных связей.

Таким образом, к катоду движется по суммарному заряду электроположительно заряженный сложный агрегат, возможно, значительно превышающий по размеру 100 нм. Однако при прохождении двойного электрического слоя, разность потенциалов в котором порой превышает 20000 В, такой агрегат 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.

Поскольку частицы ДНА очень малы, то достаточно плотное и равномерное распределение их в покрытии достигается при очень малом содержании — десятых долей процента. При введении ДНА в электрохимические покрытия повышается их микротвердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость, улучшается внешний вид, уменьшается пористость, повышается рассеивающая способность электролита. Основной причиной этого является уменьшение размеров доменов металла покрытия и плотное распределение их по поверхности матрицы. Это заключение подтверждается поляризационными кривыми, полученными при исследовании электролитов хромирования в присутствии ДНА. На рис. 1 представлены кривые разряда хрома в присутствии ДНА-ТАН. Влияние ДНА особенно заметно на процесс перехода  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ . В присутствии добавки площадка на кривых закономерно снижается при увеличении концентрации ДНА-ТАН, что говорит о затруднении процесса разряда, которое может быть объяснено адсорбцией добавки. Это вызывает измельчение доменов покрытия.

Из табл. 2 и рис. 2 следует, что наибольшие значения микротвердости ХНАП, полученные в режиме твердого хромирования, достигнуты при использовании ДНА-OS, абсолютные значения составили 12160 МПа (2,5 г/л, 70 А/дм<sup>2</sup>), 12340 МПа (5 г/л, 90 А/дм<sup>2</sup>), 12250 МПа (10 г/л, 70 А/дм<sup>2</sup>) и 12560 МПа (10 г/л, 90 А/дм<sup>2</sup>). В лучших случаях микротвердость возростала

на 35—36 %, при этом оптимальное количество ДНА-OS в электролите составило 2,5—10 г/л.

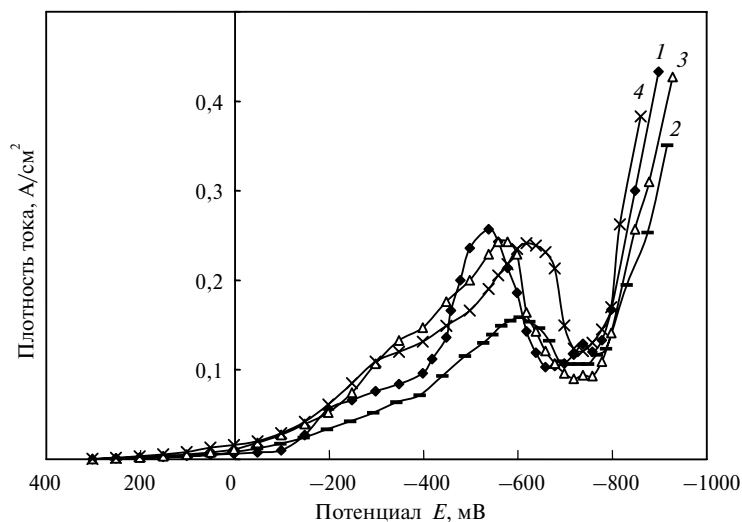


Рис. 1. Влияние ДНА на реакцию неполного восстановления хрома  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  на стальном электроде: без добавок (1) и с ДНА — 5 (2), 10 (3), 15 (4) г/л.

**Таблица 2. Микротвердость ХНАП в зависимости от используемых ДНА, режим твердого хромирования ( $45 \pm 1$  °С)**

Добавка	Концентрация, г/л	Катодная плотность тока, $\text{А/дм}^2$	Микротвердость, МПа
Без добавок	—	60	8798
		70	8985
		90	10192
ДНА-ТАН	5	60	10974
		70	11626
		90	11067
	10	60	11213
		70	11150
		90	11504
ДНА-OS	2,5	60	11895
		70	12158
		90	10970
	5	60	11177
		70	11835
		90	12338
	10	60	11582
		70	12247
		90	12561
15	60	10719	
	70	10404	
	90	9432	

Таблица 2. (Продолжение)

ДНА-М	5	60	10094
		70	10741
ДНА-Б	5	60	10059
		70	10475
ДНА-Л	5	60	10103
		70	10287
	10	60	9970
		70	10176
	15	60	10301
		70	10428

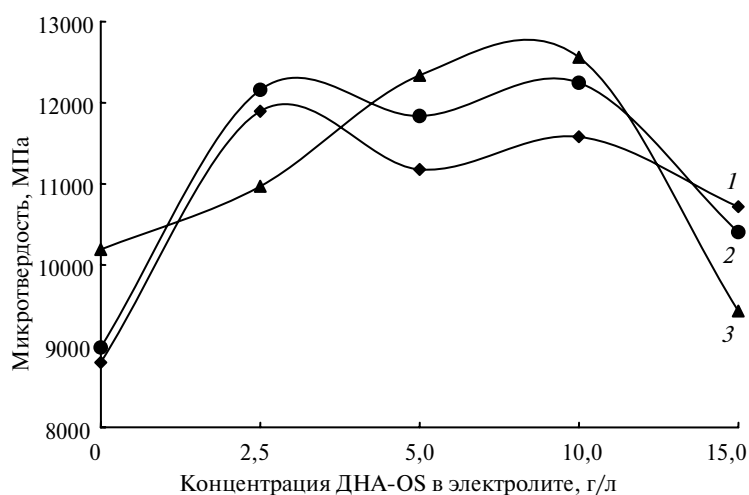


Рис. 2. Зависимость микротвердости ХНАП от концентрации ДНА-ОС в электролите твердого хромирования при катодной плотности тока 60 (1), 70 (2), 90 (3) А/дм<sup>2</sup> (см. табл. 2).

Затем по эффективности следует ДНА-ТАН (см. табл. 2 и рис. 3), в этом случае абсолютное значение микротвердости не превышало 11500 МПа (15 г/л, 70 А/дм<sup>2</sup>). Однако в данном случае наблюдается классическое ста-

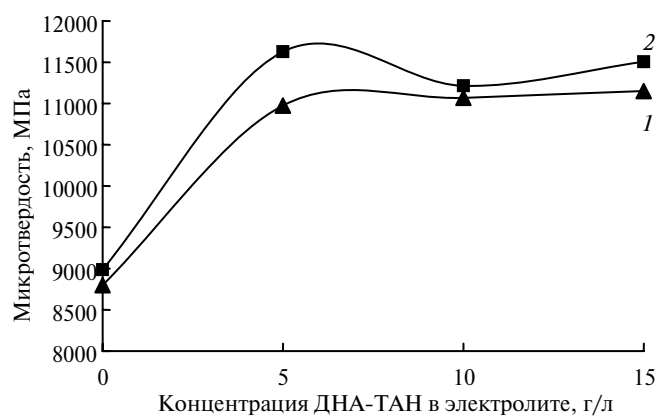


Рис. 3. Зависимость микротвердости ХНАП от концентрации ДНА-ТАН в электролите твердого хромирования при катодной плотности тока 60 (1), 70 (2) А/дм<sup>2</sup> (см. табл. 2).

бильное повышение микротвердости при возрастании содержания добавки ДНА-ТАН в электролите и при повышении плотности тока (с 60 до 70 А/дм<sup>2</sup>). Кроме того, повышение микротвердости вне зависимости от изменения параметров составляло 25—29 % по сравнению с хромовым покрытием (ХП) без добавок, полученным в тех же условиях.

Остальные ДНА (см. табл. 2, рис. 4, *a—в*) — ДНА-М, ДНА-Б, ДНА-Л дают близкие значения повышения микротвердости — на 13—19 % по сравнению с хромированием без добавок.

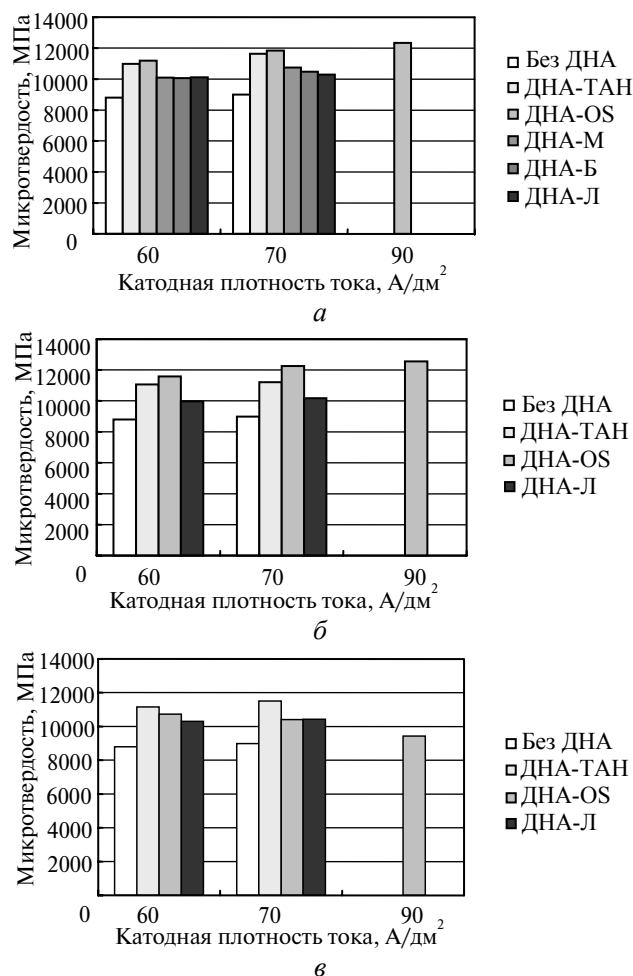


Рис. 4. Микротвердость ХНАП в зависимости от катодной плотности тока и добавки ДНА (5 (*a*), 10 (*б*), 15 (*в*) г/л) различных производителей; режим твердого хромирования (см. табл. 2).

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 ДНА-М, ДНА-Б и ДНА-Л не имеет значения ни производитель, ни качество исходного порошка ДНА, ни метод приготовления водной суспензии ДНА.

ДНА-ТАН не приготавливают из порошка наноалмаза, этот вид существует сразу как суспензия (так построена технология его получения) [23].

Из табл. 3 и рис. 5, *a–в* следует, что при хромировании в режиме износостойкого покрытия, напротив, наиболее эффективным оказалось использование в качестве добавки ДНА-ТАН — 11140 МПа ( $60 \text{ А/дм}^2$ ) и 11550 МПа ( $70 \text{ А/дм}^2$ ) при концентрации ДНА-ТАН 5 г/л (возрастание микротвердости на 17—21 %). При концентрации ДНА-ТАН 10 и 15 г/л возрастание микротвердости составляет 8—10 %, большая плотность тока дает и большую микротвердость.

**Таблица 3. Микротвердость ХНАП в зависимости от используемых ДНА, режим износостойкого хромирования ( $55 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Добавка	Концентрация, г/л	Катодная плотность тока, $\text{А/дм}^2$	Микротвердость, МПа
Без добавок	—	60	9458
		70	9540
ДНА-ТАН	5	60	11140
		70	11554
	10	60	10333
		70	10475
	15	60	10324
		70	10480
ДНА-ОС	2,5	60	9307
		70	9358
	5	60	10475
		70	10693
	10	60	9904
		70	10218
	15	60	8818
		70	10428



Рис. 5. Микротвердость ХНАП в зависимости от катодной плотности тока и добавки ДНА (5 (*a*), 10 (*б*), 15 (*в*) г/л) различных производителей; режим износостойкого хромирования (см. табл. 3).

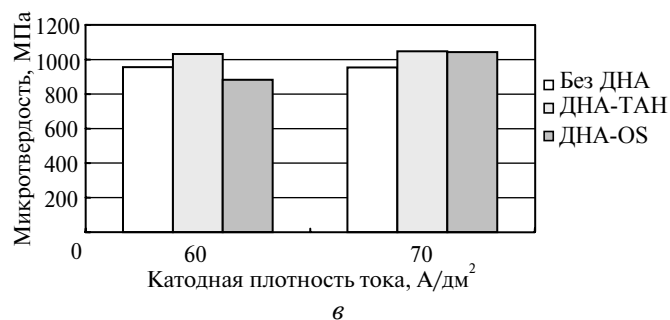


Рис. 5. (Продолжение).

Использование ДНА-ОС дает разные результаты — при концентрации этой добавки 5 г/л микротвердость возрастает на 10—12 % (оптимальное количество добавки), при больших концентрациях эффективность использования ДНА-ОС несколько меньше, что может быть связано с высокой температурой, при которой агломерация ДНА-ОС происходит быстрее.

Из табл. 4 и рис. 6, а—в видно, что в режиме смешанного хромирования ( $50 \pm 1$  °С,  $40$  А/дм<sup>2</sup>) при концентрации ДНА в электролите 5 г/л износостойкость ХНАП приблизительно одинакова для всех использованных добавок ДНА и выше износостойкости стандартного ХП без добавок в 1,5—1,8 раза (ДНА-ТАН несколько лучше остальных видов ДНА). При 10 г/л ДНА в электролите износостойкость ХНАП лучше для покрытий с ДНА-Л, а при 15 г/л ДНА — износостойкость покрытий опять же практически одинакова для всех добавок (увеличена в 2,2 раза). Таким образом, можно утверждать, что в режиме смешанного хромирования для износостойкости покрытий не имеет значения тип используемых ДНА, в том числе содержание несгораемых примесей и метод приготовления водной суспензии ДНА.

**Таблица 4. Износостойкость ХНАП в зависимости от используемых ДНА, режим износостойкого ( $55 \pm 1$  °С) и смешанного ( $50 \pm 1$  °С) хромирования при катодной плотности тока  $40$  А/дм<sup>2</sup>**

Добавка	Концентрация, г/л	Убыль массы, %, за 20 ч истирания при хромировании	
		смешанном	износостойком
Без добавок	—	4,8	6,2
ДНА-ТАН	5	2,6	2,2
	10	2,7	2,3
	15	2,1	2,0
ДНА-ОС	2,5	—	5,0
	5,0	—	2,5
	10	—	3,75
	15	—	3,6
ДНА-М	5	3,3	2,6
ДНА-Б	5	3,0	2,4
ДНА-Л	5	2,8	3,5
	10	1,8	2,3
	15	2,2	2,6



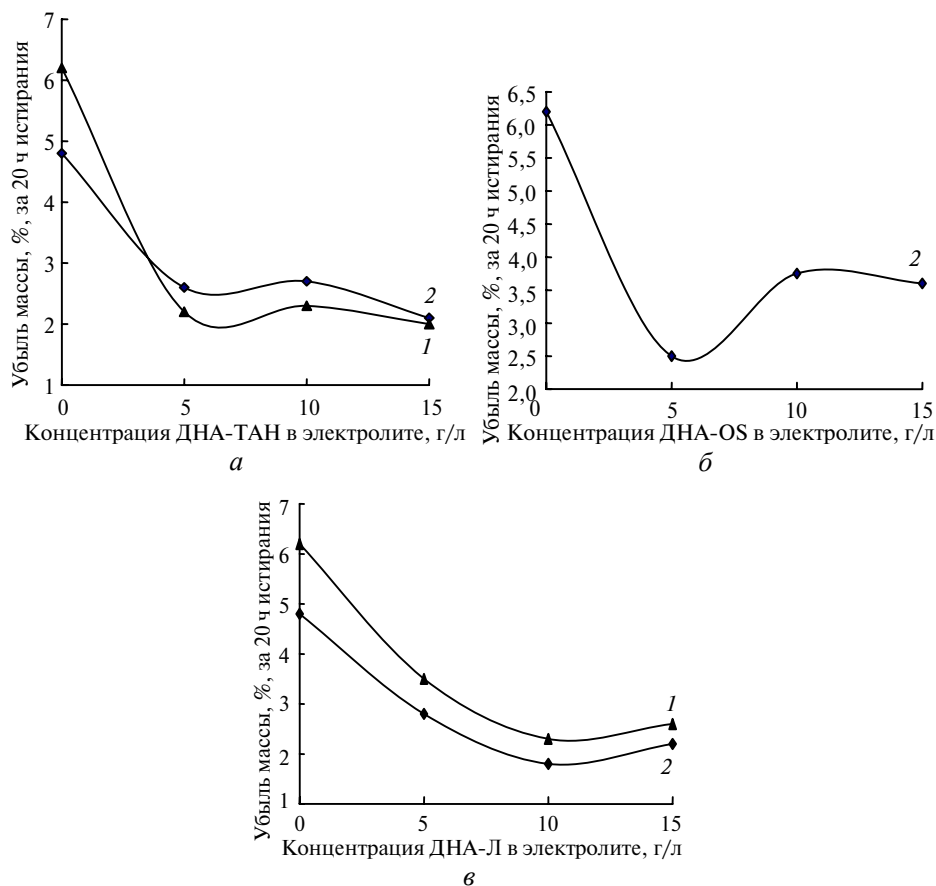


Рис. 6. Зависимость износостойкости ХНАП от концентрации ДНА-ТАН (а), ДНА-ОС (б) ДНА-Л (в) в электролите; режим износостойкого (1) и смешанного (2) хромирования; катодная плотность тока — 40 А/дм<sup>2</sup> (см. табл. 4).

В режиме нанесения износостойкого ХНАП при катодной плотности тока 40 А/дм<sup>2</sup> и концентрации ДНА 5 г/л износ ХНАП также практически одинаков (стойкость увеличилась в 2,4—2,8 раза). Добавка ДНА-ТАН несколько лучше остальных типов ДНА. При концентрации 10 г/л ДНА износостойкость покрытий высокая и одинаковая для покрытий, содержащих ДНА-ТАН и ДНА-Л (в 2,7 выше, чем у ХП без добавок), для покрытий с ДНА-ОС износостойкость ниже, но в 1,65 раза превосходит износостойкость ХП, полученного без добавок. При 15 г/л ДНА — износостойкость покрытий наибольшая при использовании ДНА-ТАН.

Из табл. 5 и рис. 7, а—в видно, что в режиме твердого хромирования при 40 А/дм<sup>2</sup> и использовании ДНА-ТАН износостойкость покрытий плавно нарастает с ростом концентрации наноалмазов в электролите и является наибольшей в сравнении с использованием алмазосодержащей шихты и ДНА-ОС. Износостойкость ХП при использовании ДНА-ОС при данных режимах лучше на 30—40 % износостойкости ХП без добавок.

При повышении плотности тока с 40 до 50 А/дм<sup>2</sup> износостойкость покрытия возрастает и становится приблизительно одинакова для ДНА-ТАН, АШ и ДНА-ОС. При этом все же лучшие результаты наблюдаются при использовании ДНА-ТАН (увеличение износостойкости покрытий в 2,2—2,4 раза), для АШ и ДНА-ОС они приблизительно одинаковы (увеличение в 1,4—2,1 раза).

**Таблица 5. Износостойкость ХНАП в зависимости от используемых ДНА и АШ (режим твердого ( $45\pm 1$  °С) и износостойкого ( $55\pm 1$  °С) хромирования)**

Добавка	Концентрация, г/л	Убыль массы, %, при хромировании		
		твердом		износостойком
		Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>		
		40	50	50
Без добавок	—	3,5	5,4	4,3
ДНА-ТАН	5	2,5	2,5	3,3
	10	2,1	2,2	2,3
	15	1,9	2,3	2,9
	АШ	1	3,2	3,25
АШ	2,5	2,4	2,55	2,4
	5	2,4	2,8	2,6
	10	2,5	3,2	2,7
	ДНА-OS	2,5	2,6	3,3
ДНА-OS	5,0	3,2	2,6	2,6
	10	3,5	3,3	3,1
	15	3,3	3,8	3,0

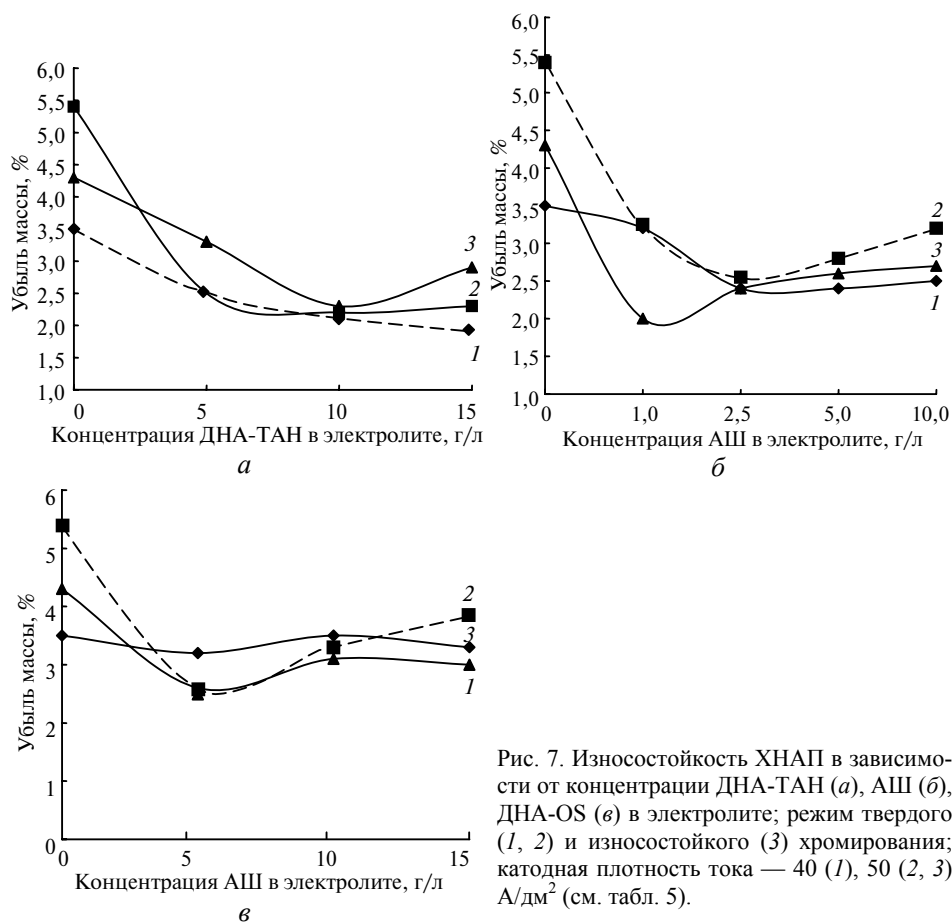


Рис. 7. Износостойкость ХНАП в зависимости от концентрации ДНА-ТАН (а), АШ (б), ДНА-OS (в) в электролите; режим твердого (1, 2) и износостойкого (3) хромирования; катодная плотность тока — 40 (1), 50 (2, 3) А/дм<sup>2</sup> (см. табл. 5).

Нанесение ХП в режиме износостойкого хромирования ( $50 \text{ А/дм}^2$ ) показало, что износостойкость покрытий при использовании всех трех добавок практически одинакова (увеличивается в 1,4—2,1 раза). Несколько лучшие результаты дает использование АШ.

Из табл. 6 и рис. 8 видно, что ХП, нанесенное при температуре  $58 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $20 \text{ А/дм}^2$  с использованием любой наноалмазной добавки, обладает лучшей коррозионной стойкостью (в 1,2—1,7 раз выше, чем обычное ХП без добавок). Однако уже при плотности тока в  $30 \text{ А/дм}^2$  положение резко меняется и ХП обладает большей коррозионной стойкостью, чем ХНАП. Из этого следует, что введение ДНА увеличивает трещиноватость ХП и количество пор, т. е. корродирующие агенты получают больший доступ к поверхности матрицы.

**Таблица 6. Защитная (антикоррозионная) способность ХНАП в зависимости от используемых ДНА при  $58 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$**

Добавка	Концентрация, г/л	Скорость коррозии ХНАП, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , при катодной плотности тока, $\text{А/дм}^2$	
		20	30
Без добавок	—	2,67	1,33
ДНА-ТАН	5	1,83	1,67
ДНА-М	5	1,65	3,3
ДНА-Б	5	2,0	2,2
ДНА-Л	5	1,67	2,17
	10	1,5	2,83
	15	2,17	1,5

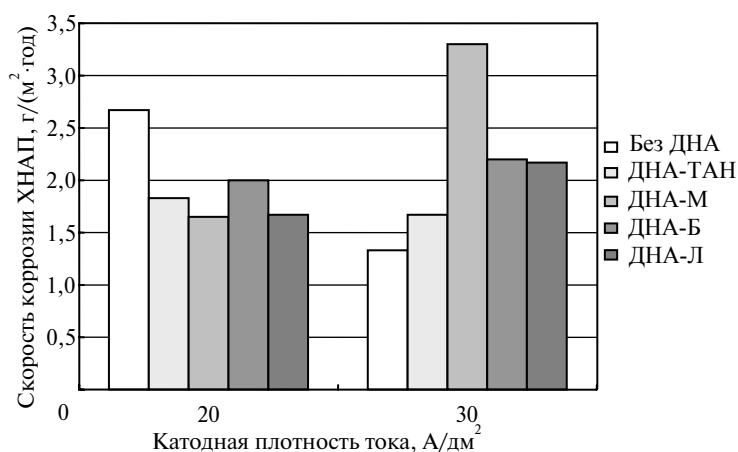


Рис. 8. Зависимость защитной (антикоррозионной) способности ХНАП от используемых ДНА концентрации 5 г/л (см. табл. 6).

Из табл. 7, рис. 9, 10 следует, что ведение ДНА-ОС в количестве 2,5 г/л в электролит твердого хромирования при  $40 \text{ А/дм}^2$  приводит к высокой коррозионной стойкости покрытия —  $0,84 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  (в 3,9 раз выше, чем у ХП без добавок). Однако увеличение этой добавки в электролите, напротив, приводит к повышенной коррозии по сравнению с ХП без добавок. Использование ДНА-ТАН обеспечивает лучшую антикоррозионную защиту, но не намного

(в 1,25 раза). При увеличении плотности тока с 40 до 70 А/дм<sup>2</sup> 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 возникновению дополнительных внутренних напряжений ХНАП и, как следствие, к возникновению дополнительных трещин и пор, а отсюда — к повышенной коррозии.

**Таблица 7. Защитная (антикоррозионная) способность ХНАП в зависимости от используемых ДНА и АШ, режим твердого (45±1 °С) и износостойкого хромирования (55±1 °С)**

Добавка	Концентрация, г/л	Скорость коррозии ХНАП, г/(м <sup>2</sup> ·год), при хромировании			
		твердом		износостойком	
		Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>			
		40	70	40	70
Без добавок		3,25	7,1	2,7	4,85
ДНА-ТАН	5	2,6	5,2	3,3	7,4
АШ	1	—	0,5	6,9	5,3
	2,5	—	3,0	3,1	8,0
	5	—	3,0	2,9	5,1
	10	—	8,0	5,1	8,7
ДНА-ОС	2,5	0,84	5,2	8,2	8,85
	5	3,5	4,7	5,0	5,0
	10	4,7	8,2	8,8	4,2
	15	3,4	8,0	6,0	7,8

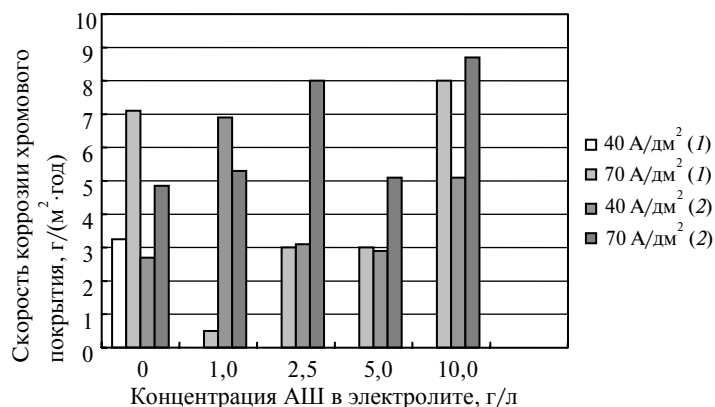


Рис. 9. Защитная (антикоррозионная) способность ХНАП в зависимости от концентрации АШ, режим твердого (1) и износостойкого (2) хромирования; катодная плотность тока — 40 и 70 А/дм<sup>2</sup>) (см. табл. 7).

Что касается износостойких ХНАП, то любое количество алмазосодержащих добавок при катодной плотности тока 40 и 70 А/дм<sup>2</sup> не улучшает коррозионную стойкость.

На рис. 11—13 показано влияние добавок ДНА-ОС и ДНА-ТАН на микроструктуру ХНАП. Микрошлифы ХНАП, полученных из электролита с добавками ДНА-ОС и ДНА-ТАН, показали, что использование ДНА-ОС приводит к

покрытию, имеющему наиболее мелкокристаллическую структуру и меньшее количество нарушений в виде сквозных трещин (см. рис. 13).

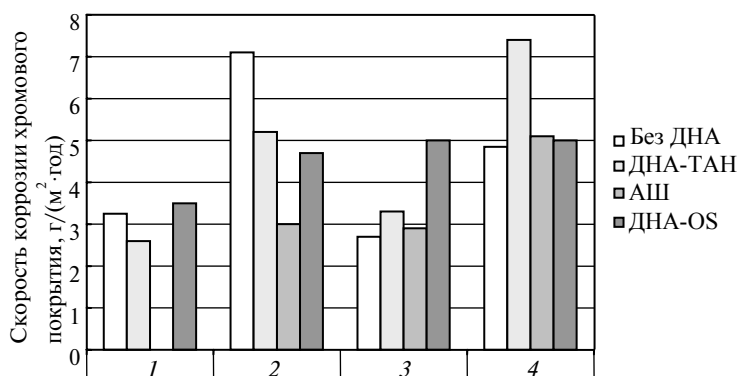


Рис. 10. Защитная (антикоррозионная) способность ХНАП в зависимости от используемых ДНА и АШ концентрации 5 г/л; режим твердого (1, 2) и износостойкого (3, 4) хромирования; катодная плотность тока — 40 (1, 3) и 70 (2, 4) А/дм<sup>2</sup> (см. табл. 7).

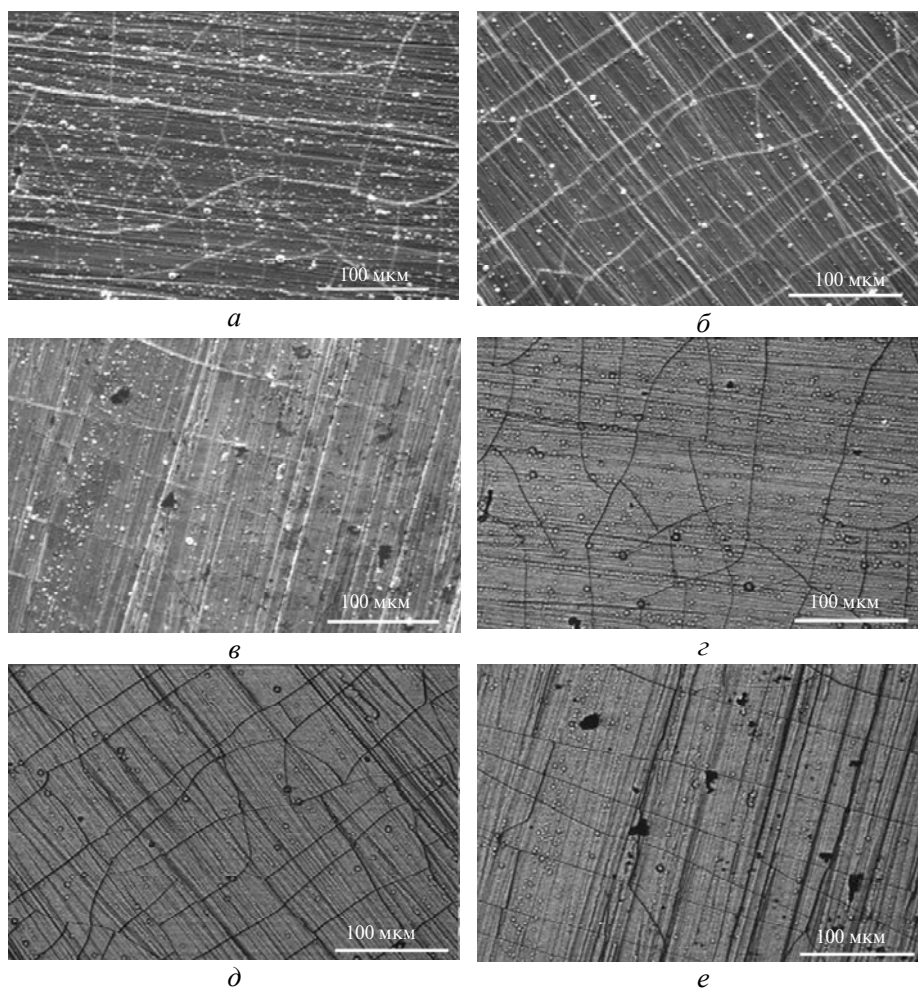


Рис. 11. Влияние добавок ДНА на микроструктуру хромовых покрытий, полученных при температуре 45 °С и катодной плотности тока 70 А/дм<sup>2</sup>: а, з — без добавок; б, д — ДНА-ОС (5 г/л); в, е — ДНА-ТАН (5 г/л); снято в различных спектрах; ×300 (а–е).

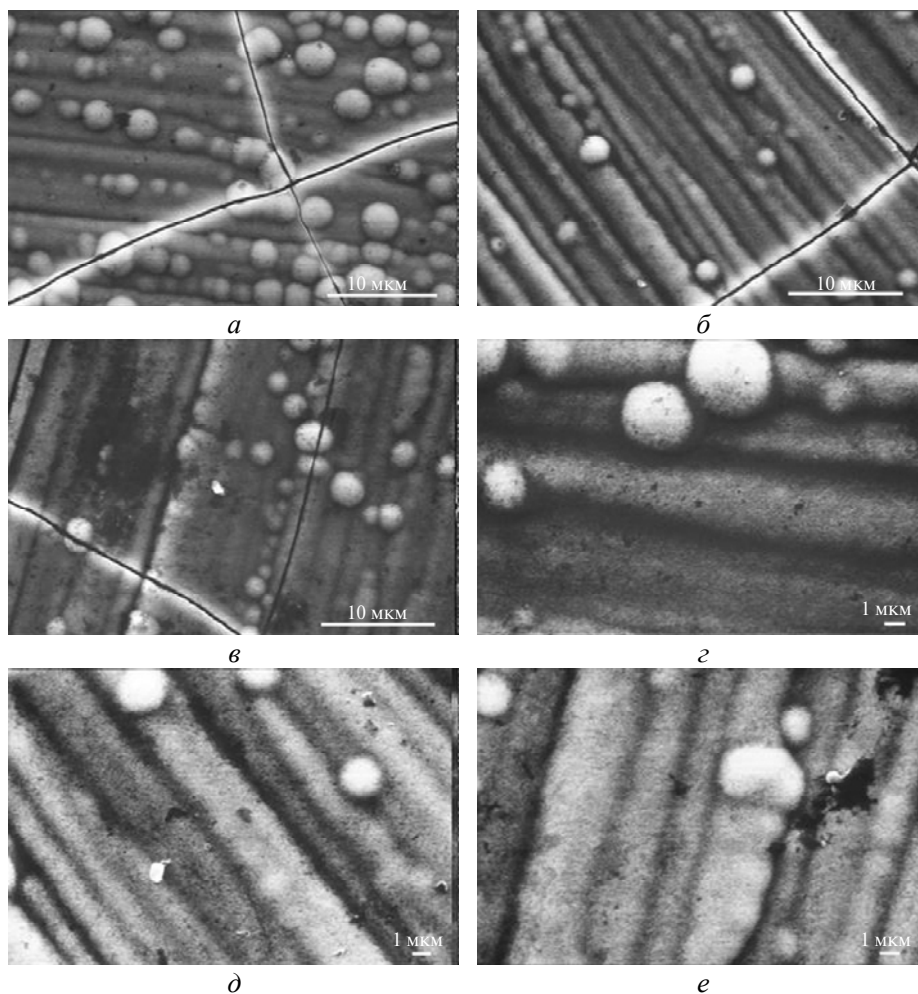


Рис. 12. Влияние добавок ДНА на микроструктуру хромовых покрытий, полученных при температуре 45 °С и катодной плотности тока 70 А/дм<sup>2</sup>: *a, c* — без добавок; *б, d* — ДНА-ОС (5 г/л); *в, e* — ДНА-ТАН (5 г/л);  $\times 3000$  (*a-d*),  $\times 6000$  (*e-f*).

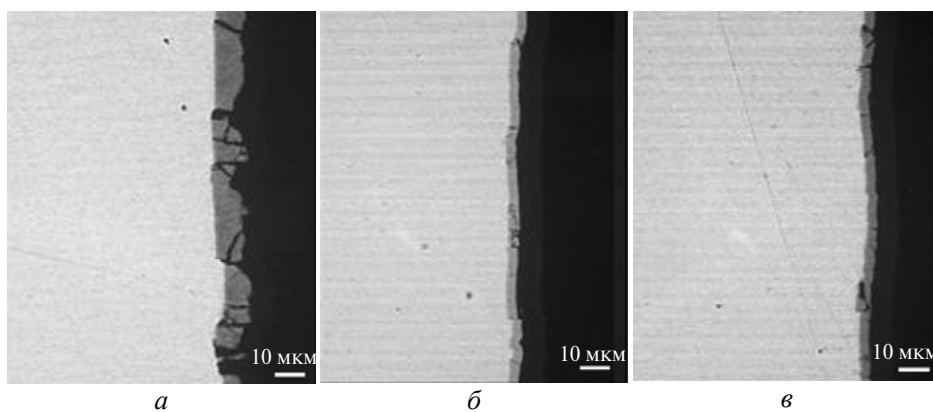


Рис. 13. Влияние добавок ДНА на микроструктуру хромовых покрытий, полученных при температуре 45 °С и катодной плотности тока 70 А/дм<sup>2</sup> (поперечные шлифы): *a, c* — без добавок; *б, d* — ДНА-ОС (5 г/л); *в, e* — ДНА-ТАН (5 г/л);  $\times 600$  (*a-b*),  $\times 3600$  (*c*),  $\times 10000$  (*d*),  $\times 3000$  (*e*).

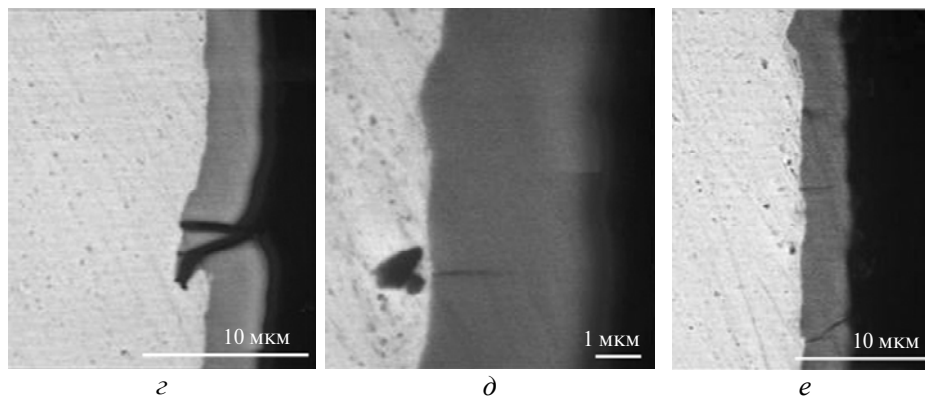


Рис. 13. (Продолжение).

### ВЫВОДЫ

Для твердого хромирования улучшение микротвердости по сравнению с чистым ХП получено при использовании ДНА-ОС — на 36 % (максимальное увеличение — ~ 12600 МПа), ДНА-ТАН — на 29 %, ДНА-М, ДНА-Б и ДНА-Л — на 13—19 %.

При плотности тока 40 А/дм<sup>2</sup> использование наноалмазных добавок приводит к повышению износостойкости покрытий, при этом максимальное повышение наблюдается при использовании ДНА-ТАН.

Только использование добавок ДНА-ТАН, АШ и ДНА-ОС увеличивает коррозионную стойкость при 40 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока 70 А/дм<sup>2</sup> коррозионная стойкость увеличивается в 1,4—2,4 раза для всех исследованных ДНА.

При износостойком хромировании лучшую микротвердость ХНАП придает использование ДНА-ТАН (~ 11500 МПа). При 40 А/дм<sup>2</sup> износостойкость покрытий со всеми исследованными ДНА близка (увеличена в 2,4—2,8 раза, по сравнению с ХП без добавок). Введение любых ДНА приводит к падению коррозионной стойкости ХНАП в 1,5—2 раза по сравнению с чисто хромовым покрытием.

*Представлено досліджену залежність найважливіших експлуатаційних параметрів хром-наноалмазних покриттів від якості досліджуваних детонаційних наноалмазів і способу їх диспергації у водній суспензії. Показано, що кращий результат по микротвердості покриттів у режимі твердого хромування досягнуто при використанні наноалмазів виробництва “NanoCarbon Research Institute”, Японія, які реально утворюють дисперсію індивідуальних часточок (~ 4—5 нм) у воді, а кращу зносостійкість хром-наноалмазних покриттів забезпечує використання детонаційних алмазів виробництва ФГУП “СКТБ “Технолог”, Росія.*

**Ключові слова:** хром-наноалмазні покриття, детонаційні наноалмази, властивості, диспергація, микротвердість, зносостійкість.

*The paper addresses the dependence of the key performance parameters of chromium–nanodiamond coatings on the quality of detonation nanodiamonds under study and on the method of their dispersion in an aqueous suspension. It is demonstrated that the best result in terms of the coating microhardness for the coatings prepared by the hard chromium plating method has been achieved with the nanodiamonds produced by NanoCarbon Research Institute (Japan), which indeed form a dispersion of individual particles (about 4–5 nm in size) in water. It is also found out that the best wear resistance are offered by the chromium–*

*nanodiamond coatings deposited using detonation nanodiamonds produced by FSUE SDTB "Tekhnolog" (Russian Federation).*

**Keywords:** *chromium–diamond coatings, detonation nanodiamonds, properties, dispersion, microhardness, wear resistance.*

1. А. с. 1694710 СССР, С 25 15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома / А. И. Шебалин, В. Д. Губаревич. — Заявл. 14.04.86; Оpubл. 30.11.91, Бюл. № 4.
2. Пат. 5-10695, Япония (А). Хромопокрывающий раствор / К. К. Seisakusho; Tokyo Daiyamondo Kogu. — Оpubл. 27.04.93 (19).
3. Долматов В. Ю., Буркат Г. К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных метал-алмазных гальванических покрытий // Сверхтв. материалы. — 2000. — № 1. — С. 84—95.
4. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. — СПб: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 344 с.
5. Dolmatov V. Yu., Yuriev G. S., Veretennikova M. V. SR Structure analysis of new detonation nanodiamonds and method of their production // Abst. Book Int. Conf. on Carbon: World Conference on Carbon, Nagano, Japan, 13—18 July, 2008. — P. 188.
6. Yurjev G. S., Dolmatov V. Yu., Kosov A. V. X-ray diffraction analysis of nanodiamonds: spatial structure computer models // Proc. 3rd Int. Symp. Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications, St. Petersburg, Russia, 1—4 July, 2008. — P. 149—151.
7. Dolmatov V. Yu., Yurjev G. S. Influence of the conditions of detonation synthesis on yield and quality of nanodiamonds // Abst. 3rd Int. Symp. Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications, St. Petersburg, Russia, 1—4 July, 2008. — P. 63.
8. Долматов В. Ю. Модифицированный способ получения детонационных наноалмазов и их реальный элементный состав // ЖПХ. — 2008. — **81**, вып. 10. — С. 1620—1627.
9. 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 применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины. — 2008. — Вып. 11. — С. 261—267.
10. Заявка на пат. 2008117751 РФ. Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов / В. Ю. Долматов, В. А. Марчуков, В. Г. Суцев, М. В. Веретенникова. — Заявл. 29.04.2008.
11. Dolmatov V. Yu. On the problem of elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds // J. Superhard Mater. — 2009. — N 3. — P. 26—33.
12. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного кластера // Физика твердого тела. — 1999. — **41**, вып. 4. — С. 740—743.
13. Богатырева Г. П., Волошин М. Н., Маринич М. А. и др. Поверхностные и электрофизические свойства наноалмаза детонационного синтеза // Сверхтв. материалы. — 1999. — № 6. — С. 42—46.
14. Кулакова И. И., Долматов В. Ю., Губаревич Т. М., Руденко А. П. Химические свойства ультрадисперсных детонационных алмазов // Там же. — 2000. — № 1. — С. 46—53.
15. 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.
16. Долматов В. Ю., Суцев 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.
17. ГОСТ 9450—76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
18. Федотов Н. П., Вячеславов П. М. Влияние наклепа на микротвердость гальванических покрытий // Научные труды ЛТИ им. Ленсовета. — 1959. — Вып. 53. — С. 3—5.
19. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий / Под ред. П. М. Вячеславова. — Л.: Машиностроение. — 1977. — С. 89.
20. Barnard A. S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals // S. Mater. Chem. — 2007. — N 17. — P. 4811—4819.
21. Barnard A. S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates // J. Mater. Chem. — 2008. — N 18. — P. 4038—4041.



22. Губаревич Т. М., Костюкова Н. М., Ларионова С. С., Полева Л. И. Абсорбционные свойства ультрадисперсных углеродных материалов // V Всесоюзное совещание по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Красноярск, 1991. — Т. 1. — С. 112—116.
23. Долматов В. Ю. Разработка рациональной технологии получения детонационных наноалмазов высокого качества // Журнал прикладной химии. — 2006. — 79, вып. 12. — С. 1937—1941.

ФГУП “СКТБ “Технолог”  
NanoCarbon Research Institute, AREC,  
Faculty of Fiber Science and Technology, Shinshu University

Поступила 21.10.09