

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

К.Ф. Ильиных, В.Н. Беляев, А.С. Жарков, А.В. Лобунец, И.С. Ларионова

*Исследовано влияние ультрадисперсных алмазов на формирование структуры и свойств никелевых электрохимических покрытий. Экспериментально подтверждено механоактивационное влияние ультрадисперсных алмазов на процесс осаждения покрытий.*

*Ключевые слова: никелевые покрытия, ультрадисперсные алмазы, механоактивация, структура, свойства.*

### Введение

Существует множество способов упрочнения поверхности деталей с целью увеличения ресурса работы деталей машин: химико-термическая обработка, ППД, различные методы нанесения покрытий. Одним из наиболее распространенных методов получения покрытий в промышленности - это электрохимический: цинкование, никелирование, хромирование и др. Значительная доля электрохимических покрытий приходится на никелирование, что обусловлено относительно высокой жаростойкостью, коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью формируемых покрытий [1].

Одним из методов улучшения характеристик электрохимических покрытий является введение ультрадисперсных алмазов (УДА) в электролиты. В середине 80-х годов, в период запуска промышленного производства УДА и разработки технологии нанесения кластерных хром-алмазных покрытий, учеными НПО «Алтай» была предложена гипотеза, о том, что УДА являются центрами кристаллизации электрохимических покрытий. Отсутствие УДА в покрытии объяснялось постепенным выдавливанием частиц растущей матрицей металла покрытия. Рядом ученых была предложена другая модель – во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам, создавая композиционное покрытие [2]. Причем частицы в электролитах коллоидноустойчивы и имеют размер 4-6 нм, что является не совсем верным, т.к. в присутствии солей сильных электролитов частицы коагулируют и выпадают в осадок, требуя введения процесса перемешивания электролита [3].

Проведенный литературный анализ показал, что одним из факторов влияющих на процесс кристаллизации из электролитов, является активация поверхности катода – механическая (царапание, деформация), световая, ультразвуковая и т.д. Исходя из чего, авторами предложена гипотеза о дополнительном механоактивационном влиянии частиц УДА на процесс кристаллизации: частица, обладая массой и скоростью, определяемой перемешиванием электролита, и воздействуя на поверхность катода, её активирует. Большое количество агломератов УДА в электролите обеспечивает множество центров кристаллизации и мелкозернистую структуру покрытий.

Также отсутствие практических рекомендаций для разработки технологических процессов осаждения никелевых электрохимических покрытий с заданными свойствами из электролитов с УДА определяет актуальность данной работы.

### Методы исследований

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из электролитов, содержащих УДА-В производства ОАО «ФНПЦ «Алтай» характеристики приведены в таблице 1. Для исследования процесса осаждения никелевых покрытий использовались сульфатный электролит (таблица 2). Растворы готовили из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а».

Для подтверждения механоактивационной модели получали покрытия при следующих условиях:

- 1) никелирование без перемешивания - I;
- 2) никелирование с перемешиванием - II;
- 3) никелирование с УДА без перемешивания - III;
- 4) никелирование с УДА и перемешиванием - IV.

Таблица 1 – Свойства УДА-В производства ОАО «ФНПЦ «Алтай»

Свойства	Значение	Метод измерения
Размер первичных частиц, нм	4 - 6	Рентгенофазовый анализ
Размер агрегатов, нм	10 - 1500	Сканирующий электронный микроскоп
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,0±0,1	Пикнометрия
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	260±30	Метод БЭТ
Содержание алмазной фазы, %, не менее	95,0	Химический анализ
Массовая доля несгораемых примесей в твердой фазе, %, не более	5,0	Метод сжигания
Химические примеси	O,N,H	Элементный анализ

Для получения зависимостей качества никелевых электрохимических покрытий (микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость, размер зерна) от режимов осаждения покрытия осаждали на стальные пластины 50×20×5 мм при  $i_K = 1-5$  А/дм<sup>2</sup>. Концентрация УДА в электролитах варьировалась в диапазоне 0–25 г/л.

Таблица 2 – Состав сульфатного электролита.

Компоненты	Содержание, г/л
Сульфат никеля	250
Хлорид никеля	50
Янтарная кислота	30

Металлографические исследования проводились методами растровой электронной микроскопии на приборах Carl Zeiss EVO50 XVP и JSM-840. Средний размер зерен покрытия определяли с помощью фрактального анализа фотографий структуры с использованием программы «Фрактал». Определение фазового состава покрытий проводили с помощью рентгенофазового анализа на  $\theta$ - $\theta$  дифрактометре ARL X'TRA с использованием медной рентгеновской трубки в

качестве источника рентгеновского излучения и дифрактометре марки XRD-600 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучения. Микротвердость покрытий измеряли на твердомере ПМТ-3 по ГОСТ 9450–76. Оценка износостойкости покрытий проводилась на машине трения СМТ-1 2070 по размеру лунки износа. Пара трения ролик– пластина (сталь–покрытие). Коррозионная стойкость определялась по методу «Корродкот» по ГОСТ 9.308-85.

### Результаты и обсуждение

*Морфология и состав никелевых покрытий.*

Для подтверждения выдвинутой гипотезы проводился анализ состава экспериментальных никелевых покрытий на дифрактометре. Анализ покрытий показал отсутствие алмазной фазы углерода (рисунок 1, таблица 3) в никелевой матрице, подтверждая вывод о том, что частицы УДА не являются центрами кристаллизации.

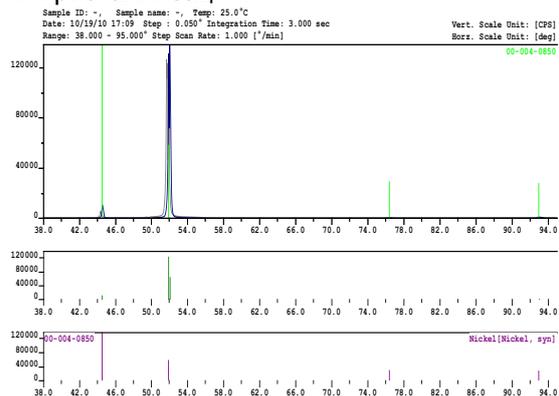


Рисунок 1 – Дифрактограмма сравнения Ni и Ni+УДА покрытий

Таблица 3 – Параметры кристаллической решетки никелевых покрытий

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметр решетки, Å	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Ni	Ni SG 225 cubic	100	a=3.5137	1.6
Ni+УДА	Ni SG 225 cubic	100	a=3.4907	1.5

Изображения структуры никелевых покрытий, осажденных из электролитов по

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

предложенной схеме (I-IV) показаны на рисунке 2. Проведенные исследования полученных покрытий при стационарном режиме и при перемешивании показали, что покрытия, без перемешивания, характеризуются наличием наиболее крупных кластеров разного размера с четко выраженными границами зерен. При перемешивании размер зерна уменьшается, что объясняется более быстрым подводом ионов к поверхности катода. Сравнение структуры покрытий полученных при перемешивании электролита и без перемешивания с УДА показали, что покрытия, без перемешивания, характеризуются наличием крупных кластеров разного размера при использовании ультрадисперсных частиц покрытия формируются более мелкозернистыми. При отсутствии движения частиц УДА, обеспечиваемого перемешиванием, структура покрытия формируется более крупнозернистой.

Полученные результаты подтверждают гипотезу о механоактивации поверхности катода частицами УДА, что обеспечивает большее количество центров кристаллизации.

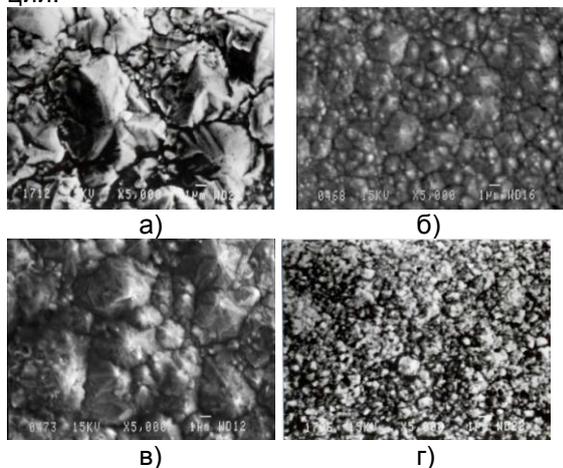


Рисунок 2 – Структура никелевых покрытий: а) I, б) II, в) III, г) IV.

### *Физико-механические и эксплуатационные свойства полученных покрытий.*

В результате проведенных экспериментальных исследований получены зависимости качества покрытий от режимов осаждения, представленные на рисунках 3-6.

С повышением концентрации УДА от 5 до 20 г/л размер зерен уменьшается от 6 мкм до 2 мкм (рисунок 3,4). Увеличение концентрации УДА более 20 г/л дальнейшего уменьшения зерна не дает.

Увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости подвода ионов, умень-

шая размер зерен покрытия. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению концентрации ионов в прикатодном слое. Введение УДА частично компенсирует негативное воздействие при увеличении плотности тока.

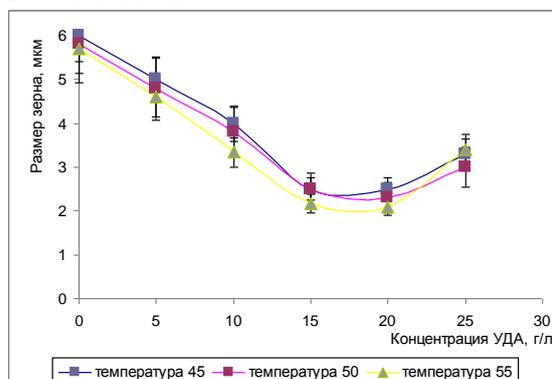


Рисунок 3 - Зависимость размера зерна от концентрации УДА в электролите при разных температурах.

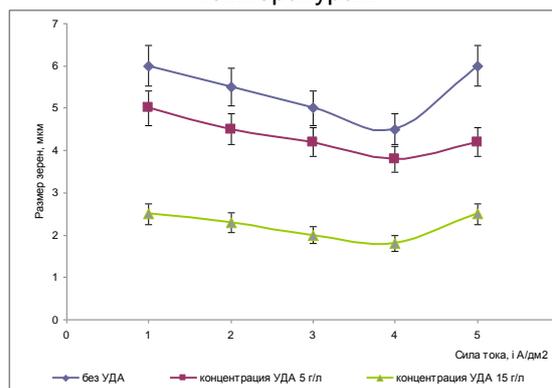


Рисунок 4 – Зависимость размера зерна от плотности тока при различных концентрациях УДА.

Введение УДА в электролит приводит к формированию мелкозернистых более плотноупакованных покрытий, определяя увеличение микротвердости (рисунок 5) и износостойкости (рисунок 6) никелевых покрытий.

Оценка коррозионной стойкости гальванических никелевых покрытий показала, что покрытия полученные на стационарном режиме, при перемешивании и при введении УДА, оцениваются в три, четыре и пять баллов соответственно, что можно объяснить формированием в присутствии УДА беспористых осадков.

Обработка полученных экспериментальных данных при помощи методов математической статистики позволила получить эмпирические зависимости и свойств электрохимических никелевых покрытий:

$$HV = 307,80 - 10,14[C_{\text{УДА}}] - 3,68[i_k] - 0,2[t] + 0,77[pH],$$

$$I_z = 0,2 + 3,46[C_{\text{УДА}}] - 1,91[i_k] - 1,66[t] + 0,47[\text{pH}],$$

$$K_c = 0,4 - 2,46[C_{\text{УДА}}] + 1,91[i_k] + 0,2[t] + 0,47[\text{pH}],$$

где  $M$  – микротвердость (МПа);

$I_z$  – износ (мм);

$K_c$  – коррозионная стойкость (%);

$t$  – температура электролита ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\text{pH}$  – кислотность электролита (pH);

$i$  – плотность тока ( $\text{A}/\text{дм}^2$ );

$C_{\text{УДА}}$  – концентрация УДА (г/л).

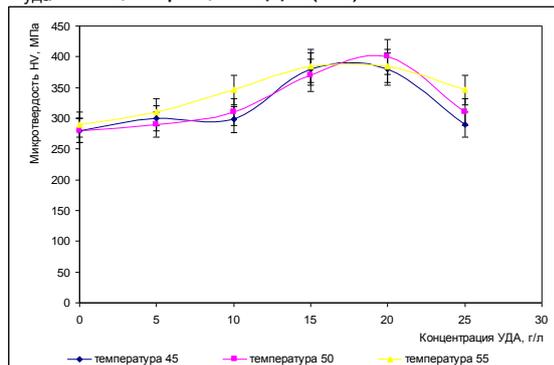


Рисунок 5 - Зависимость микротвердости покрытий от концентрации УДА в электролите при разных температурах

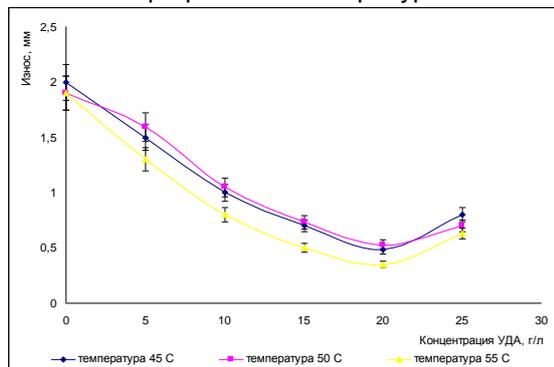


Рисунок 6 – Зависимость износа покрытий от концентрации УДА в электролите при различных температурах.

### Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждена предложенная гипотеза о механоактивационном влиянии частиц УДА на процесс кристаллизации электрохимических покрытий, что расширяет понимание процессов осаждения металлов из электролитов в присутствии второй фазы;

2. Получены эмпирические зависимости связывающие качество покрытий, осажденных в присутствии УДА, с режимами нанесения, которые позволяют получить никелевые электрохимические покрытия с заданными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / под ред. М.А. Шлугера – М.: Машиностроение, 1985 – Т. 1. 1985. – 240 с.

2. Долматов В. Ю., Буркат Г. К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основного класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 1. – С. 84–95.

3. Жарков А.С. и др. Исследование состава и физико-химических свойств алмазных гидрогелей // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66. - №3. – С.1–3.

**Ильиных К.Ф.**, ведущий инженер,  
**Беляев В.Н.**, к.т.н., доцент, начальник лаборатории;

**Лобунец А.В.**, инженер,

**Жарков А.С.**, чл.-корр. РАН, д.т.н., профессор, генеральный директор  
ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск,

**Ларионова И.С.**, директор ООО «ТЦ «Наноплан», г. Бийск

тел.: (3854)305861

E-mail: [lab.nanodiamond@rambler.ru](mailto:lab.nanodiamond@rambler.ru)