

**В. Ю. Долматов^{1,*}, Г. К. Буркат², Д. В. Руденко¹,
И. А. Дьяков³**

¹Федеральное государственное унитарное предприятие
“Специальное конструкторско-технологическое бюро
“Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Тамбовский государственный технический университет
(ФГБОУ ВПО “ТГТУ”), Тамбов, Россия

*diamondcentre@mail.ru

Разработка процесса электрохимического осаждения никель-алмазного покрытия с модифицированными фосфором ДНА

*Использование модифицированных фосфором детонационных
наноалмазов при электрохимическом никелировании позволяет увеличить микротвердость покрытий до 660 кг/мм², износостойкость в 8 раз, коррозионную стойкость до 70 раз при использовании стандартного электролита никелирования.*

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, никель, детонационные наноалмазы, фосфор, модифицированные наноалмазы, микротвердость, износостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно применение детонационных наноалмазов (ДНА) в качестве упрочняющего и усиливающего компонента при совместном электрохимическом осаждении металла [1–3]. В производственной практике ДНА в основном используют для совместного осаждения с хромом [4]. В связи с неблагоприятной экологической составляющей этого процесса, наиболее перспективным считается замена хромирования на никелирование. Однако получить заметное улучшение никелевых покрытий с ДНА (по микротвердости и, главное, износостойкости) пока не удалось – максимальная микротвердость такого покрытия доходила до ~ 560 кг/мм², а износостойкость повышалась в среднем в 3–5 раза [5, 6].

Задачей настоящего исследования было достижение существенного повышения показателей микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости никель-алмазных покрытий за счет применения нового вида ДНА.

Поставленную цель решали путем использования модифицированных фосфором при детонационном синтезе ДНА и блескообразующей добавки RADO-57M в электролите простого состава из NiSO₄, NiCl₂ и H₃BO₃. Процесс проводили при температуре 25 °С и низкой (2–3 А/дм²) плотности катодного тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицированные детонационные наноалмазы (МДНА) получали при детонации заряда ВВ (смесь тротила и гексогена – 50/50, 2–10 % (по массе) NH₄H₂PO₄)

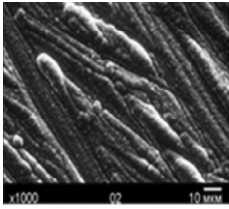
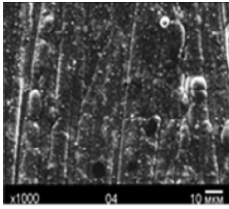
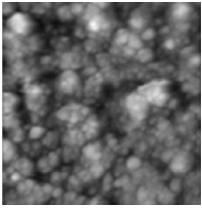
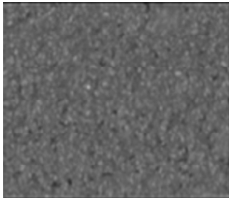
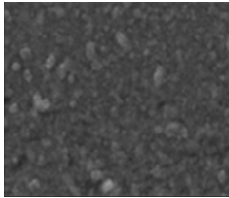
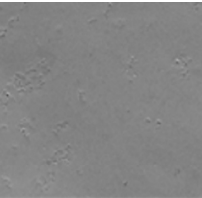
в бронировке (оболочке) водного раствора уротропина. Полученную после взрыва алмазосодержащую шихту очищали стандартным химическим способом до МДНА, содержащих от 0,06 до 0,21 % (по массе) фосфора. Все данные, полученные для МДНА при введении 2–10 % (по массе) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в заряд ВВ, дают практически идентичные результаты.

Для электрохимического никелирования использовали стандартный электролит следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 250–300, NiCl_2 – 35–55, H_3BO_3 – 30–45, МДНА – 2–7; RADO-57M – 4 мл. Процесс никелирования осуществляли при pH = 5 и температуре электролиза 25 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значимое влияние на физико-механические характеристики электрохимического композиционного никелевого покрытия оказывают главным образом модификации ДНА, их концентрация в электролите и плотность тока. Морфология поверхности, характеризуемая размерами зерен никелевого покрытия, существенно отличается для образцов с добавкой и без добавки МДНА (табл. 1). Поверхность чисто никелевых покрытий характеризуется наличием сравнительно крупных зерен. В покрытиях, полученных из электролитов с высоким содержанием МДНА, преобладают мелкие зерна.

Таблица 1. Свойства никелевого покрытия со стандартными ДНА и МДНА

Параметры	Покрытие		
	без добавок	с добавкой стандартных ДНА	с добавкой МДНА
Структура поверхности			
Структура микрошлифа			
Микротвердость, кг/мм ²	268	381	660
Износ, %	14	3,8	1,7

При введении МДНА получается наиболее мелкое зерно, микротвердость увеличивается в 2,5 раз, износ уменьшается в 8 раз.

Микротвердость осадков связана со структурой осадка. Твердость металлов не является физической постоянной, а зависит от прочности и пластичности покрытия, состава электролита, режима электролиза. Авторы исследовали влияние добавок МДНА и RADO-57M и плотности тока на значение микротвердости никелевого покрытия.

Присутствие в электролите никелирования модифицированной наноалмазной добавки влияет на структуру получаемого покрытия. Частицы добавки, внедря-

ясь в покрытие, нарушают его кристаллическую структуру и образуют в решетке дислокации, что приводит к изменению прочностных свойств металлов (табл. 2).

Таблица 2. Микротвердость никелевого покрытия в присутствии добавок МДНА и RADO-57M

Добавка		$i, A/dm^2$	H_v , ед. по Бринеллю
вид	количество, г/л		
МДНА (в заряде 6 % (по массе) $NH_4H_2PO_4$)	0	1,0	325,20
		1,5	318,50
		2,0	298,59
	0,5	2,5	303,86
		1,0	390,80
		1,5	401,82
		1,0	399,59
		1,5	422,82
		2,0	477,23
	2,0	1,0	475,79
		1,5	477,23
		1,0	467,23
		1,5	470,05
		2,0	489,07
		2,5	478,69
	5,0	1,0	472,91
		1,5	502,92
		2,0	499,80
		2,5	484,58
		1,0	579,92
		1,5	550,00
	7,0	2,0	557,26
		2,5	522,33
		1,0	458,89
1,5		478,69	
2,0		502,92	
2,5		458,89	
МДНА + RADO-57M	0	1,0	473,40
		1,5	477,57
		2,0	467,11
	(4,0 мл/л)	2,5	462,01
		1,0	608,15
		1,5	597,13
	5,0	2,0	622,13
		2,5	604,34
		1,0	653,09
	(4,0 мл/л)	1,5	659,59
		2,0	628,97
		2,5	639,37

Включенные в покрытие наноалмазные частицы являются микробарьерами на пути появления микротрещин, что также способствует упрочнению покрытия и увеличению микротвердости.

На рис. 1 видно, что решающее влияние на микротвердость никелевого покрытия имеет не плотность тока, а концентрация МДНА (с добавкой 4,0 мл/л RADO-57M). Наибольшей микротвердостью обладает покрытие, полученное при использовании 7,0 г/л МДНА (до 660,0 кг/мм²).

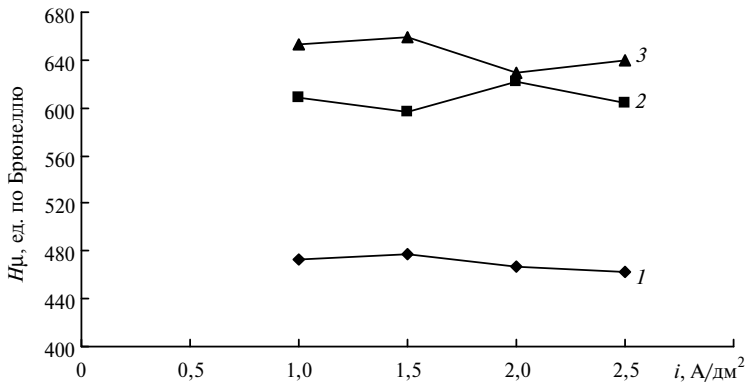


Рис. 1. Зависимость микротвердости никелевого покрытия от плотности тока при разной (0 (1), 5 (2), 7 (3) г/л) концентрации МДНА с добавкой RADO-57M (4,0 мл/л).

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что введение собственно добавки МДНА также оказывает существенное влияние на микротвердость покрытия. Кривые имеют максимум, соответствующий концентрации МДНА, равной 7,0 г/л, который можно объяснить следующим образом: увеличение концентрации наноалмазной добавки приводит к укрупнению ее частиц и выводу из приэлектродной области, при дальнейшем увеличении концентрации она действует уже как композиционная добавка, механически внедряющаяся в покрытие и вызывающая зарастание частиц ДНА никелем, что приводит к росту микротвердости.

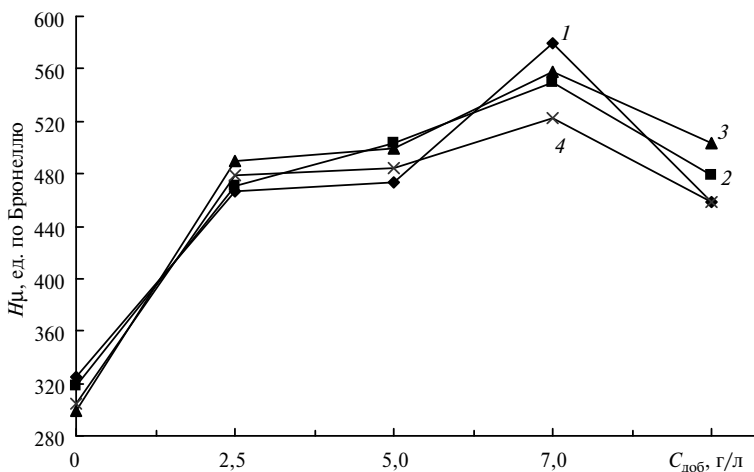


Рис. 2. Зависимость микротвердости никелевого покрытия от концентрации МДНА при разной (1 (1), 1,5 (2), 2,0 (3), 2,5 (4) А/дм²) плотности тока.

На рис. 3 представлена практически прямо-пропорциональная зависимость микротвердости покрытия от концентрации МДНА в электролите в присутствии RADO-57M, причем данные очень близкие при различных плотностях тока.

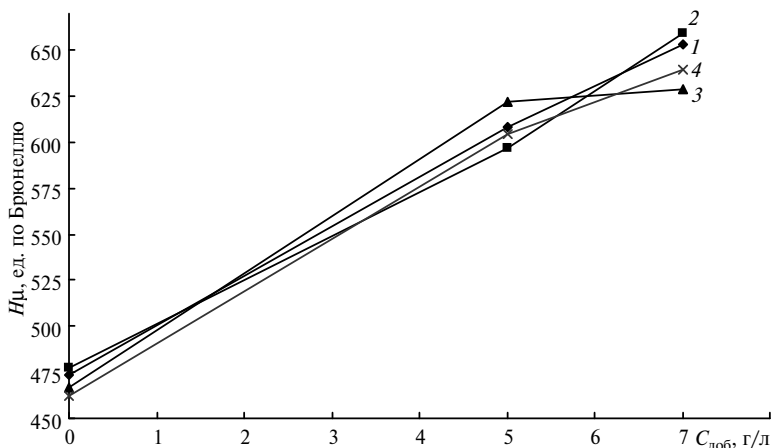


Рис. 3. Зависимость микротвердости никелевого покрытия от концентрации МДНА с добавкой RADO-57M (4,0 мл/л) при разной (1 (1), 1,5 (2), 2,0 (3), 2,5 (4) А/дм²) плотности тока.

Износ – это нежелательное изменение поверхности предмета вследствие отрыва от нее мельчайших частиц. Отрыв частиц может произойти по причинам чисто механического порядка, но часто, в особенности на металлических парах, одновременно с механическими нагрузками наблюдаются также и химические реакции между трущимися парами или с окружающей средой (атмосферой, смазкой).

Мерой износа обычно является убыль материала в результате испытания (истирание), определяемая взвешиванием (табл. 3).

Таблица 3. Результаты измерения износостойкости покрытия при добавлении МДНА и RADO-57M в электролит никелирования

Образец	Без МДНА	Количество МДНА, г/л			RADO-57M (4,0 мл/л)	Количество МДНА, г/л (с 4,0 мл/л RADO-57M)	
		2,0	5,0	7,0		5,0	7,0
Масса матрицы до никелирования, г	7,8005	7,3543	7,5098	6,8516	7,4793	6,8129	7,7395
Масса матрицы после никелирования, г	7,8085	7,3627	7,5176	6,8592	7,4872	6,8212	7,7477
Масса покрытия, г	0,0080	0,0084	0,0078	0,0076	0,0079	0,0083	0,0082
Масса матрицы после истирания, г	7,8070	7,3617	7,5170	6,8586	7,4866	6,8209	7,7475
Убыль массы, г	0,0015	0,001	0,0006	0,0006	0,0006	0,0003	0,0002
Убыль массы, %	18,75	11,90	7,69	7,89	7,59	3,61	2,44
Увеличение износостойкости, раз	1,0	1,6	2,4	2,4	2,47	5,2	8,0

На рис. 4 и 5 видно, что износ покрытия с модифицированной наноалмазной добавкой оказался существенно меньше, чем покрытия из электролита без добавок, что можно объяснить уменьшением размера зерна. Положительное влияние на износостойкость заметно и для покрытия из электролита с добавкой RADO-57M, что также объясняется уменьшением зерна покрытия в присутствии поверхностно-активных веществ, которыми являются МДНА и RADO-57M. При применении смесевой добавки износ падает до 8 раз.

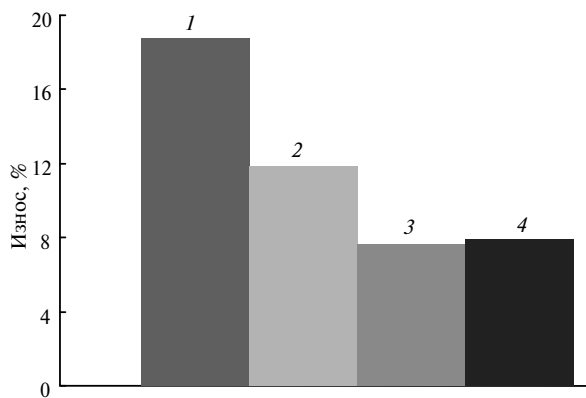


Рис. 4. Диаграмма износа образцов без добавки и с добавкой МДНА: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 7 (4) г/л.

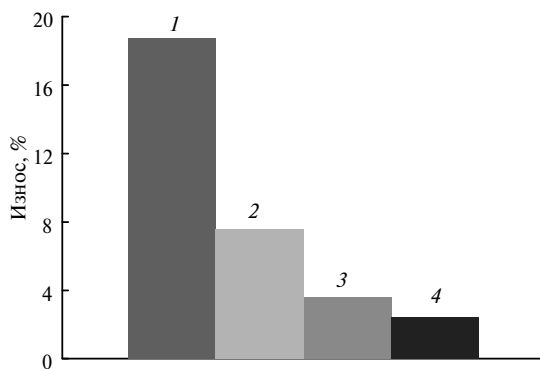


Рис. 5. Диаграмма износа образцов без добавки (1), с добавками RADO-57M (4,0 мл/л) (2), МДНА и RADO-57M (5 (3), 7 (4) г/л).

Покрытие никелем используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей. Никель обладает стойкостью на воздухе, в растворах щелочи и в некоторых кислотах. В паре с железом никель является катодом, так как имеет более электроположительный потенциал, чем железо. Никель может защищать сталь только механическим путем, следовательно, покрытие не должно иметь пор. Наноалмазные добавки, выступая в качестве поверхностно-активных веществ, снижают пористость никелевых покрытий.

Кроме того, на коррозионную стойкость композиционного электрохимического покрытия влияет содержание нанодисперсных частиц в покрытии.

Как видно из данных табл. 4, образцы, покрытые никелем из электролита с наноалмазной добавкой, показали существенно лучший результат, коррозионная стойкость повысилась при использовании только МДНА в 5–9 раз, а при использовании композиционной добавки МДНА + RADO-57M – в 35–70 раз.

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний

Образец	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Количество МДНА, г/л	0		0		2		5		7	
			(RADO-57M)				(RADO-57M)		(RADO-57M)	
Время нахождения в камере, ч [ГОСТ 9.040–74]	142	120	142	120	142	120	120	142	120	142
Изменение массы, г	0,024	0,010	0,096	0,090	0,016	0,012	0,004	0,006	< 0,001	0,002
Скорость изменения массы, 10^3 г/ч	0,965	0,480	0,798	0,733	0,110	0,092	0,034	0,041	0,014	0,015
Убыль массы, %	0,207	0,105	0,186	0,172	0,024	0,020	0,007	0,009	0,003	0,003

Достаточно высокую убыль массы образцов по коррозии с добавкой только RADO-57M можно объяснить частичным отслаиванием покрытия во время удаления продуктов коррозии, что может свидетельствовать о высоких внутренних напряжениях, которые получаются при использовании покрытия с комплексными блескообразующими добавками.

ВЫВОДЫ

Использование совместно МДНА с RADO-57M дает следующие эффекты:

- микротвердость покрытия увеличивается в 1,75 раза по сравнению с предшествующим лучшим результатом;
- низкий расход МДНА по сравнению с прототипом (и по всем предыдущим работам) – меньше в 6 раз;
- используется низкая ($2,5 \text{ A/дм}^2$) плотность тока – меньше в 2–6 раз, чем по другим работам [5, 6];
- отсутствует необходимость в сложной подготовке МДНА для введения в электролит – сразу после химической очистки суспензия МДНА вводится в электролит для нанесения покрытия;
- более простой и дешевый состав электролита;
- практически комнатная ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) температура нанесения покрытия – значительно снижается расход энергии;
- используется стандартный электролит никелирования.

Використання модифікованих фосфором детонаційних наноалмазів при електрохімічному нікелюванні дозволяє збільшити микротвердість покриттів до 660 кг/мм^2 , зносостійкість у 8 разів, корозійну стійкість до 70 разів при використанні стандартного електроліту нікелювання.

Ключові слова: електрохімічне осадження, нікель, детонаційні наноалмази, фосфор, модифіковані наноалмази, микротвердість, зносостійкість.

The use of DND modified with phosphorus in electrochemical nickel plating allows to increase microhardness of coatings up to 660 kg/mm², wear resistance – 8 times, corrosion resistance up to 70 times using standard nickel electrolyte.

Keywords: *electrochemical deposition, nickel, detonation nanodiamond, phosphorus, modified nanodiamonds, microhardness, wear resistance.*

1. А. с. 1694710, СССР, С 25D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома / А.И. Шебалин, В.Д. Губаревич, П.М. Брыляков, В.И. Беседин, Г.В. Сакович, А.Я. Черемисин, А.Н. Котов, С.А. Козловский, Н.Б. Альтшуллер; опубл. 30.11.91. БИ № 44. С. 91.
2. Долматов В.Ю., Буркат Г.К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий. *Сверхтв. материалы*. 2000. № 1. С. 84–95.
3. Долматов В.Ю., Буркат Г.К., Сабурбаев В.Ю., Салько А.Е., Веретенникова М.В. Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза. *Сверхтв. материалы*. 2001. № 2. С. 52–57.
4. 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.
5. Тимошков Ю.В., Губаревич Т.М., Ореховская Т.И., Молчан И.С., Курмашов В.И. Свойства композиционных никелевых покрытий с различными типами ультрадисперсных алмазных частиц. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1999. Т. VII, № 2. С. 20–26.
6. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. Получение и свойства композиционных никелевых покрытий с ультрадисперсными алмазами. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1999. Т. VII, № 3. С. 14–19.

Поступила 13.03.18

После доработки 30.11.18

Принята к публикации 13.03.18