

**В. Ю. Долматов<sup>1,\*</sup>, Д. В. Руденко<sup>1</sup>, Г. К. Буркат<sup>2</sup>,  
А. С. Александрова<sup>2</sup>, А. Я. Вуль<sup>3</sup>, А. Е. Алексенский<sup>3</sup>,  
А. С. Козлов<sup>1</sup>, V. Myllymäki<sup>4</sup>, A. Vehanen<sup>4</sup>, И. А. Дьяков<sup>5</sup>,  
А. О. Дорохов<sup>6</sup>, М. Н. Киселев<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро  
«Технолог» г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Carbodeon Ltd. Oy, Vantaa, Финляндия

<sup>5</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
г. Тамбов, Россия

<sup>6</sup>АО «Завод «Пластмасс», г. Копейск, Россия

\*diamondcentre@mail.ru

## **Исследование процесса электрохимического осаждения золота в лимоннокислом и фосфорнокислом электролите в присутствии модифицированных детонационных наноалмазов**

*Использование модифицированных детонационных наноалмазов в самых распространенных электролитах золочения (лимоннокислый и фосфорнокислый) позволяет увеличить микротвердость в ~ 1,2 раза и износостойкость – от 3,6 раз до износостойкости практически не истираемого покрытия, при этом сохраняя рецептуры электролита, температуру и плотность тока, которые характерны для базового технологического процесса. Толщину покрытия рекомендуется снизить в 2–3 раза.*

**Ключевые слова:** электрохимия, золото, лимоннокислый электролит, фосфорнокислый электролит, модифицированные детонационные наноалмазы, фосфор, монокристаллиты наноалмазов.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Использование детонационных алмазов (ДНА) в технологиях гальванопокрытия является иллюстрацией их успешного применения. Композитные электрохимические покрытия (КЭП) с ДНА имеют высокую твердость, прочность и стойкость к износу, коррозии и атмосферным воздействиям. Эти свойства обусловлены изменениями структуры КЭП, вызванными включением наночастиц в диапазоне от 0,1 до 1,0 %. Предполагается, что КЭП с равномерно распределенными неагрегированными алмазными частицами могут иметь оптимальную структуру и свойства. Практическое значение имеют как поведение частиц ДНА в электролитах,

так и взаимодействие поверхности наноалмаза с осажденным матричным металлом.

Влияние поверхностных свойств ДНА на совместное осаждение металлов и характеристики покрытия приведено в [1, 2]. Было изучено влияние поверхностного заряда наночастиц при совместном осаждении с золотом в [3], где показано, что алмаз хорошо осаждается с золотом, если частицы и электрод противоположно заряжены.

В настоящей работе авторы изучили совместное осаждение золота и ДНА различных модификаций. Образцы ДНА, выбранные для сравнительных испытаний, отличались своими характеристиками, так как были получены при различных условиях синтеза и раздроблены до монокристаллитов различными методами: проф. Osawa (Япония) и Вуля-Алексенского (Физико-технический институт им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

Кислотные электролиты золочения представляют собой очень удобные модельные системы для анализа поведения алмаза в гальванических растворах, поскольку они не содержат многозарядные ионы, оказывающие сильное коагуляционное воздействие на алмазные частицы или функциональные органические добавки, которые могут адсорбироваться на поверхности алмаза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение композитных золотых покрытий, содержащих частицы ДНА, проводили из базовых электролитов, состав которых приведен в табл. 1. Эти электролиты (лимоннокислый и фосфорнокислый), наиболее широко используемые в отечественной промышленности, относятся к группе нетоксичных, нейтральных (рН 5,0–6,0) электролитов. Покрытия, осаждаемые в этих электролитах, существенно отличаются по физико-механическим характеристикам. “Мягкие” золотые покрытия ( $H = 60\text{--}80$  кгс/мм<sup>2</sup>) получают в фосфорнокислом электролите, более твердые ( $H = 150\text{--}180$  кгс/мм<sup>2</sup>) – в лимоннокислом электролите при добавлении соли кобальта.

**Таблица 1. Составы используемых электролитов золочения**

Компонент электролита	Количество компонента электролита, г/л	
	лимоннокислого	фосфорнокислого
K[Au(CN) <sub>2</sub> ]	2–8	8
КОН	25	–
Лимонная кислота	80	–
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	–	60
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	–	30
Детонационные наноалмазы	0,2–2,0	0,2–5,0
Co SO <sub>4</sub>	0,5–2,0	–
Условия осаждения		
Температура, °С		
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,3–0,7	0,4–0,1
рН	4,5–5	5–7

Концентрация ДНА составляла от 0,2 до 5,0 г/л. Покрытие было нанесено на полированную латунную пластину. Аноды представляли собой платинированные титановые пластины.

В качестве базового электролита был выбран лимоннокислый электролит золочения как наиболее распространенный в промышленности благодаря высоким физико-химическим свойствам получаемых золотых покрытий, простоте приготовления и эксплуатации. Золото в данном растворе присутствует в виде цианистого комплекса  $K[Au(CN)_2]$ . Для улучшения внешнего вида, блеска и характеристик покрытия в электролит в небольших количествах вводится сернокислый кобальт (0,5–2,0 г/л). Электролиты позволяют варьировать концентрацию соли золота в интервале 2,5–16 г/л, концентрацию лимонной кислоты в пределах 60–100 г/л для поддержания pH 4,5–5,0. По режимам электролиза и учету потерь золота за счет уноса в операциях промывки наиболее широко используются электролиты с концентрацией золота 4 г/л.

Использовали следующие составы электролитов, уточненные в результате предварительных работ:

1. Лимоннокислый электролит:  $K[Au(CN)_2]$  – 4,0 г/л (по металлу); лимонная кислота – 80 г/л; гидроксид калия – до pH 5,0; сульфат кобальта (II) – 0,5 г/л (по металлу); температура – 20–25 °С; катодная плотность тока – 0,3–0,7 А/дм<sup>2</sup>.

2. Фосфорнокислый электролит:  $K[Au(CN)_2]$  – 8,0 г/л;  $K_2HPO_4$  – 60 г/л;  $NH_4H_2PO_4$  – 30 г/л; pH 5,0–7,0; температура – 50–80 °С; катодная плотность тока – 0,4–1,0 А/дм<sup>2</sup>.

ДНА, модифицированные бором и фосфором, получали подрывом заряда тротила и гексогена (50/50) с добавкой 5 % (по массе) (сверх 100 %) органических солей бора и фосфора во взрывной камере “Альфа-2М” емкостью 2,14 м<sup>3</sup>. Заряд был помещен в бронировку (оболочку) из 5 %-ного раствора уротропина в дистиллированной воде [4].

Соотношение массы взрывчатого вещества (ВВ) и воды (H<sub>2</sub>O) составляло 1:10.

Очистку полученной после подрыва зарядов ВВ алмазной шихты (АШ) осуществляли 57 %-ной HNO<sub>3</sub> при давлении ~100 атм и температуре ~230 °С [5].

Соосаждение ДНА с золотом включает взаимодействие их частиц с катодом, естественное движение и регулярные столкновения частиц ДНА с металлической матрицей. Наноалмазные частицы могут включаться в покрытие в виде больших агрегатов и, также в виде отдельных частиц в зависимости от их коллоидного состояния в электролите и на границе раздела катод-электролит. Скорость осаждения из электролита с суспензией ДНА пропорциональна концентрации частиц в нем. В области низких концентраций ДНА образование агрегатов частиц минимально, а КЭП включают в большинстве своем индивидуальные частицы.

В табл. 2 приведены свойства используемых ДНА.

В основе измерения микротвердости лежит метод статического вдавливания алмазной пирамидки (по Виккерсу) под малой (от 0,02 до 2,0 Н) нагрузкой в исследуемое покрытие.

В данном случае была выбрана нагрузка на алмазную пирамиду равная 100 г (1 Н). Измерения проводили согласно ГОСТ 9.450–76. Полученный ромбический отпечаток наблюдали под микроскопом, а его диагональ измеряли с помощью окуляра микрометра. Среднее значение диагонали отпечатка брали из 8–12 замеров на каждом образце.

Для измерения микротвердости на стальную основу наносили покрытия толщиной 20 мкм, что превышает минимальную толщину гальванических

осадков в случае, если основа мягче покрытия. Среднее значение микротвердости получали на основании пяти экспериментов. Величина погрешности измерений составила  $\pm 6\%$ .

**Таблица 2. Свойства ДНА**

Характеристика ДНА	Вид ДНА							
	ДНА-ТАН	ДНА-СТП*	ДНА-27-Б*	ДНА-32-Б*	ДНА-36-Б*	ДНА-Osawa	ДНА-Иоффе-1	ДНА-Иоффе-2
Модифицирующий элемент	–	–	бор	фосфор	бор	–	–	бор
Содержание несгораемых примесей, % (по массе)	0,61	0,94	0,30	0,62	0,55	0,86	0,05	0,05
Количество модифицированного элемента, % (по массе)	–	–	0,0514	0,1151	0,0736	–	–	0,0041
$\xi$ -потенциал, мВ (рН 2–8)	–31	–28	–33	–30	–29	–43	–50	–50

Примечание. ДНА-ТАН – стандартные ДНА, обработанные с аммиаком при температуре 230 °С и давлении 40 атм; ДНА-СТП – стандартные ДНА; ДНА-27-Б – в заряд ТГ 50/50 добавлен 5 % (по массе) натрия тетрафенилбората; ДНА-32-Б – в заряд ТГ 50/50 добавлен 5 % (по массе) трифенилфосфина; ДНА-36-Б – в заряд ТГ 50/50 добавлен 5 % (по массе) калия тетрафенилбората; ДНА-Osawa – ДНА-СТП, раздроблен проф. Osawa (Япония) до размера < 10 нм [6]; ДНА-Иоффе-1 – ДНА-СТП, раздроблен в ФТИ им. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия) до размера ~ 5 нм (методом Вуля-Алексенского) [7]; ДНА-Иоффе-2 – ДНА-27-Б, раздроблен в ФТИ им. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия) до размера ~ 5 нм (методом Вуля-Алексенского).

\*ДНА перед введением в электролит были диспергированы в воде в кавитационном диспергаторе (разработка к.т.н. Пименова Ю.А., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)).

Сравнительные испытания покрытий на истирание проводили на машине с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения [8]. Трущаяся пара представляет собой стальной диск диаметром 15 мм с нанесенным на него испытываемым покрытием толщиной 5 мкм, который трется по плоскопараллельной стальной пластине, покрытой твердым хромом. Все эксперименты проводили в течение 20–22 ч при постоянной нагрузке 136 г на каждый образец. Одновременно определяли износостойкость трех образцов. Износостойкость оценивали по потере массы образцов после истирания. Среднее значение износостойкости для каждого вида покрытия получали на основании трех-пяти экспериментов. Погрешность измерений составила  $\pm 5\%$ .

Выход золота по току (равно как и другого металла) определяется по закону Фарадея. На катоде в кислых электролитах золочения протекает три процесса – собственно, выделение золота, выделение водорода и восстановление трехвалентного золота до одновалентного. Выход по току (затраты тока на осаждение металлического золота от общего количества затраченного электричества) не велик (~ 50–60 %), весь остаточный ток идет на упомянутые побочные процессы. Соответственно, единицы измерения выхода металла по току в данном случае – проценты. Измерения проводят гравиметриче-

ским методом – взвешиванием образца до и после электролиза и отношением привеса к теоретически возможному.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для характеристики электролитов был исследован выход по току для обоих электролитов с различными наноалмазными добавками. Выход по току из лимоннокислого электролита находится в пределах 40–60 % и получают более твердые (относительно золочения без добавок) покрытия [9]. В фосфорнокислом электролите выход по току приближается к 90 % [10], но твердость покрытий меньше. Для улучшения качества покрытия в фосфорнокислый электролит была введена добавка соединения таллия в количестве  $6 \cdot 10^{-6}$  г/л. Без такой добавки фосфорнокислый электролит работает только при повышенной (70 °С) температуре. Данные, полученные для выхода по току в фосфорнокислом электролите с добавкой ДНА-Июффе-2 (бор), представлены в табл. 3.

**Таблица 3. Выход по току золота в фосфорнокислом электролите золочения с добавками ДНА при температуре 55–60 °С**

Добавка электролита	Концентрация добавки, г/л	Выход по току золота, %, при плотности тока $i$ , мА/см <sup>2</sup>				
		2	3	5	7	10
ДНА-Июффе-2	0	–	87	94	93	91
	0,2	–	93	92	–	–
	0,5	–	97	88	–	–
	1,0	–	90	78	–	–
ДНА-ТАН	0	88	86	84	–	–
	0,2	–	89	94	95	–
	0,5	85	88	88	–	–
	1,0	–	87	91	–	–
ДНА-Osawa	0,5	–	83	–	–	–
	1,0	–	87	87	–	–
	2,0	–	90	91,4	–	–

Закономерно, что при увеличении температуры выход по току увеличивается. Концентрация всех исследованных добавок ДНА на выход по току практически не влияет.

Влияние наноалмазных добавок ДНА-ТАН на выход по току в лимоннокислом электролите представлено в табл. 4.

Как видно из данных табл. 3 и 4 добавки ДНА различных видов практически не влияют на выход по току в обоих электролитах, но не ухудшают их работу.

Микротвердость золотых покрытий, полученных в фосфорнокислом электролите, представлена в табл. 5.

Наноалмазные добавки, применяемые в фосфорнокислом электролите при увеличении температуры до 50–55 °С, практически не оказывают влияние на микротвердость (см. табл. 5), за исключением ДНА-Osawa и ДНА-Июффе-2 (бор). При концентрации ДНА 2 г/л микротвердость покрытия повышается на 20–25 % при всех используемых при получении покрытий температурах.

**Таблица 4. Выход по току золота в лимоннокислом электролите золочения с добавками ДНА**

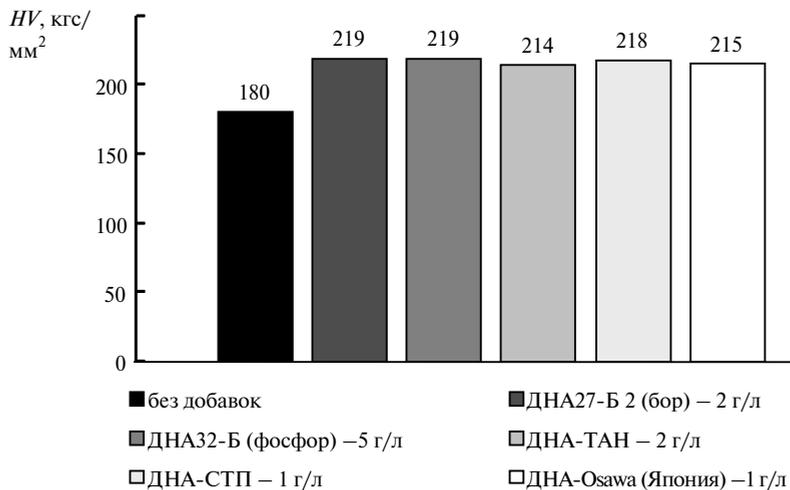
Добавка электролита	Концентрация добавки, г/л	Выход по току золота, % при плотности тока $i$ , mA/cm <sup>2</sup>						
		1	2	2,5	3	5	7	10
ДНА-ТАН	0	–	29	–	35	42	37	38
	0,2	–	–	–	45	46	42	–
	0,5	–	–	–	–	44	–	–
	2,0	18	43	–	44	42	–	–
ДНА-Osawa	0,5	–	–	–	38	35	–	–
	1,0	–	40	31	35	38	39	–
	2,0	–	–	–	33	40	41	–
ДНА-27-Б (бор)	1,0	–	–	–	44	42	–	41
	2,0	–	–	–	43	46	46	–
ДНА-32-Б (фосфор)	0,25	–	–	–	46	–	–	–
ДНА-Osawa	0,5	–	–	–	41	44	–	–
	1,0	–	–	–	44	–	–	–
	2,0	–	–	–	45	–	–	–
ДНА-Иоффе-1 (СТ)	0,5	–	39	–	31	35	–	–
	1,0	–	34	–	28	41	–	–
ДНА-Osawa	2,0	–	21	–	32	41	–	–

**Таблица 5. Микротвердость золотых покрытий, полученных в фосфорнокислом электролите с добавками ДНА**

Добавка электролита	Концентрация добавки, г/л	Микротвердость покрытий, кгс/мм <sup>2</sup> , при температуре, °С									
		20–25					50–60				
		при плотности тока $i$ , mA/cm <sup>2</sup>									
		2	3	5	7	10	2	3	5	7	10
Без добавки	0	158	159	159	190	–	–	–	83	95	–
ДНА-ТАН	0,2	–	–	–	–	–	–	–	–	110	–
	0,5	–	–	–	–	–	120	111	108	–	–
	1,0	158	154	176	179	–	–	–	115	122	–
ДНА-Osawa	1,0	–	–	–	–	–	–	128	111	–	–
	2,0	–	–	–	–	–	–	151	151	–	–
Добавка ДНА-Иоффе-2	0,5	–	180	177	173	–	–	–	–	–	–
	1,0	–	137	156	–	–	–	–	–	–	–
	2,0	–	197	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,5	–	140	154	168	171	–	–	–	–	–
	4,0	–	167	158	–	–	–	–	–	–	–
	5,0	–	167	140	182	–	–	–	–	–	–
	0,5	–	130	135	–	–	–	94	95	–	–

Образцы, покрытые золотом при комнатной температуре с добавками ДНА-ТАН и ДНА-Иоффе-2 (бор), имеют микротвердость 190–200 кгс/мм<sup>2</sup>, что соответствует значениям микротвердости золотых покрытий, полученных в лимоннокислом электролите.

При концентрации наноалмазов 1–2 г/л микротвердость покрытий повышается на 50–60 % по сравнению с микротвердостью покрытий без добавок (рисунок).



Микротвердость золотых покрытий, полученных в присутствии ДНА различных модификаций при плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup>.

Такие различия влияния указанных добавок наноалмазов на микротвердость покрытий, возможно, связаны с технологическими особенностями их получения. Частицы ДНА-Osawa и ДНА-Иоффе-2 (бор) имеют существенно меньший размер и более устойчивы к агломерации по сравнению с другими добавками. В связи с этим данные частицы в большей концентрации попадают в покрытие и как поверхностно-активное вещество, и как композиционная добавка. Остальные добавки из-за агломерации быстро выводятся из приэлектродного слоя, особенно при повышенной (70 °С) температуре.

В табл. 6 приведены результаты исследования микротвердости покрытий Au-ДНА в лимоннокислом электролите золочения.

Микротвердость золотых покрытий, полученных в лимоннокислом электролите с различными наноалмазными добавками (ДНА-ТАН, ДНА-27Б, ДНА-32Б, ДНА-36Б, добавками с уменьшенными (4–7 нм) наноалмазными частицами – ДНА-Osawa, ДНА-Иоффе-1 (СТ), ДНА-Иоффе-2 (бор)) выше, чем микротвердость покрытий, полученных в фосфорнокислом электролите.

Покрытия, полученные в лимоннокислом электролите, имеют на ~ 50 % выше микротвердость, что объясняется введением в лимоннокислый электролит для улучшения качества покрытия соединения CoSO<sub>4</sub>, которое включается в кристаллическую решетку золота с образованием твердого раствора, и это увеличивает микротвердость (в присутствии наноалмазов микротвердость покрытий увеличивается еще на 30 кгс/мм<sup>2</sup>).

**Таблица 6. Микротвердость золотых покрытий, полученных в лимоннокислом электролите с добавками ДНА при температуре 20–25 °С**

Добавка электролита	Концентрация добавки, г/л	Микротвердость покрытий, кгс/мм <sup>2</sup> , при плотности тока $i$ , mA/cm <sup>2</sup>					
		2	2,5	3	5	7	10
Без добавки	0	184	–	180	188	178	164
ДНА-27-Б (бор)	1,0	–	–	197	188	–	195
	2,0	–	–	219	195	192	–
ДНА-32-Б (фосфор)	0,25	–	–	193	–	–	–
	0,5	–	–	219	186	–	–
	1,0	–	–	177	–	–	–
	2,0	–	–	206	–	–	–
ДНА-Osawa (Au – 4 г/л)	0,5	–	–	220	149	156	–
	1,0	211	215	200	194	168	–
ДНА-Osawa (Au – 8 г/л)	2,0	209	–	–	178	157	–
	2,0	216	–	154	157	149	–
ДНА-ИОФФЕ-1 (СТ)	0,5	197	–	185	175	–	–
	1,0	218	–	192	175	–	–
	2,0	209	–	193	184	–	–
ДНА-36-Б (бор)	0,2	–	–	213	185	–	–
	0,5	–	–	185	168	–	–
	1,0	–	–	197	184	–	–
	2,0	–	–	196	177	–	–

Из всех введенных добавок наибольшее увеличение микротвердости при оптимальной плотности тока происходит при введении добавки ДНА-Osawa – от 180 до 220 кгс/мм<sup>2</sup> (см. табл. 6), приблизительно на 15 %. Это связано с тем, что в приэлектродной области происходит конкурирующая адсорбция между  $Au^+ \rightarrow Au^{+3}$ , адсорбирующей способностью также обладает лиганд лимонной кислоты. В связи с этим наноалмазным добавкам энергетически сложно попасть в двойной электрический слой на осаждаемой поверхности и внедриться в покрытие. Выделяющийся на катоде водород сдвигает рН прикатоде области в большую сторону, возникают гидраты  $Co^{+3}$  и  $Au^{+3}$ , которые захватываются наноалмазными добавками и также выводят их из приэлектродного слоя.

Важной характеристикой золотых покрытий является износостойкость. Из анализа данных, представленных в табл. 7, следует, что наилучшие результаты получены для покрытий с добавкой ДНА-Иоффе-2 (бор), что подтверждают данные микротвердости и износостойкости, остальные исследованные добавки не показали существенного улучшения результатов.

Добавка ДНА-Иоффе-2 (бор), по сути, создает неизнашиваемое покрытие (привесов на 0,0001 г больше, чем потерь). В любом случае, износ золота при использовании в качестве добавки ДНА-Иоффе-2 (бор) (1 г/л) уменьшается в 3,5 раза по сравнению с чисто золотым покрытием и в 2,6 раза при использовании добавки ДНА-Osawa (1 %).

**Таблица 7. Результаты испытаний на износостойкость покрытий в лимоннокислом электролите с добавками ДНА-Osawa и ДНА-Июффе-2 (бор) в количестве 1 г/л**

Время, ч	Без добавки		ДНА-Osawa		ДНА-Июффе-2 (бор)	
	m, г	$\Delta m$ , г	m, г	$\Delta m$ , г	m, г	$\Delta m$ , г
0	8,1832	0	7,9750	0	7,7912	0
2	8,1830	-0,0002	7,9748	-0,0002	7,7913	+0,0001
4	8,1832	0	7,975	0	7,7912	0
6	8,1828	-0,0004	7,9749	-0,0001	7,7913	+0,0001
8	8,1830	-0,0002	7,9749	-0,0001	7,7912	0
12	8,1830	-0,0002	7,9747	-0,0003	7,7911	-0,0001
16	8,1830	-0,0002	7,9747	-0,0003	7,7911	-0,0001
22	8,1829	-0,0003	7,9747	-0,0001	7,7913	+0,0001

Потеря массы покрытия, %\*

$$(0,0003/0,0142) \cdot 100 = 2,1 \% \quad (0,0003/0,0144) \cdot 100 = 2,1 \% \quad (0,0001/0,0122) \cdot 100 = 0,8 \%$$

\*Отношение максимальной потери массы при любом из испытаний на износостойкость к массе золотого покрытия.

Если для подсчета износа использовать разницу массы исходного образца и после 22 ч истирания, то потеря массы составит:

- электролит без добавок – 2,1 % (по массе);
- электролит с добавкой ДНА-Osawa – 2,1 % (по массе);
- электролит с добавкой ДНА-Июффе-2 (бор) – отсутствие износа.

Добавка ДНА-27-Б (1 %) уменьшает износ золота в 1,7 раза.

Если для подсчета износа использовать разницу массы образца до и после 20 ч истирания (табл. 8), то потеря массы составит:

- электролит без добавок – 1,7 % (по массе);
- электролит с добавкой ДНА-27-Б – отсутствие износа.

**Таблица 8. Результаты испытаний на износостойкость покрытий, полученных в лимоннокислом электролите с добавкой ДНА 27-Б (бор), при истирании**

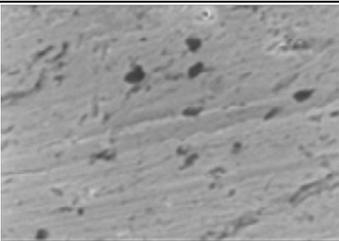
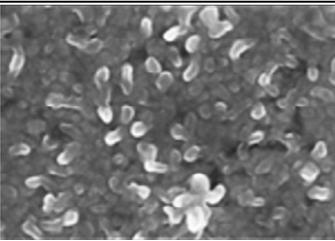
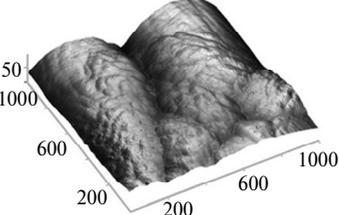
Время, ч	Без добавки		Добавка ДНА-27-Б, 1 г/л	
	m, г	$\Delta m$ , г	m, г	$\Delta m$ , г
0	6,5116	0	6,4519	0
2	6,5113	-0,0003	6,4518	-0,0001
4,5	6,5113	-0,0003	6,4517	-0,0002
6	6,5113	-0,0003	6,4517	-0,0002
8	6,5115	-0,0001	6,4516	-0,0002
10	6,5115	-0,0001	6,4516	-0,0002
12	6,5113	-0,0003	6,4517	-0,0002
15	6,5114	-0,0002	6,4521	+0,0002
20	6,5113	-0,0003	6,4521	+0,0002

Потеря массы покрытия, %

$$(0,0003/0,0179) \cdot 100 = 1,7 \% \quad (0,0005/0,02082) \cdot 100 = 1,0 \%$$

Исследованиями методами атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии, было показано, что используемые добавки влияют на микроструктуру поверхности, значительно уменьшая размер зерна (табл. 9).

**Таблица 9. Свойства золотого покрытия с ДНА, модифицированных бором**

	Золотое покрытие, полученное в электролите	
	без добавок	с добавкой ДНА 27-Б (бор) – 1 г/л
Микрофотография поверхности золота (структура)		
3d-представление топографии поверхности образца		–
Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	180	214
Износ, %	2,8	1,0

Из табл. 10 следует, что рекомендуемые авторами параметры нанесения золото-алмазного покрытия находятся в диапазонах, соответствующих условиям промышленного нанесения покрытия.

**Таблица 10. Технологические параметры процесса золочения**

Характеристика	Параметры процесса золочения в электролите			
	лимоннокислом		фосфорнокислом	
	промышленный процесс	исследуемый процесс	промышленный процесс	исследуемый процесс
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,3–0,7	0,3–0,7	0,4–1,0	0,4–1,0
Перемешивание	воздушное, механическое	воздушное	воздушное, механическое	воздушное
Температура, °С	20–25	20–25	50–80	20–25; 50–80

Рецептура композиционного электролита представляет собой сбалансированный состав на основе комплексной соли – дицианоаурата калия, традиционного используемого в производстве золотых покрытий.

Технологические режимы процесса включают последовательность операций, максимально приближенных к базовому технологическому процессу, с

указанием температурно-временных и токовых параметров осаждения покрытий.

В результате проведенных исследований для практического применения можно рекомендовать электролиты с добавками следующего состава:

– лимоннокислый электролит:  $K[Au(CN)_2]$  – 4,0 г/л (по металлу); лимонная кислота – 80 г/л; гидроксид калия – до pH 5,0; ДНА-Иоффе-2 (бор) – 0,5 г/л; температура – 20–25 °С; катодная плотности тока – 0,3–0,7 А/дм<sup>2</sup>;

– фосфорнокислый электролит:  $K[Au(CN)_2]$  – 8,0 г/л;  $K_2HPO_4$  – 60 г/л;  $NH_4H_2PO_4$  – 0; pH 5,0–7,0; ДНА-Иоффе-2 (бор) – 1 г/л; температура – 50 °С.

Срок службы изделий с такими покрытиями увеличивается в 2–5 раз. Достигается экономия материалов, энерго- и трудозатрат (толщину покрытий рекомендуется уменьшить в 2–3 раза).

Производительность гальванических линий повышается на 50–80 % за счет уменьшения толщины покрытий и увеличения скорости образования пленки. Улучшаются экологические характеристики гальванического процесса.

Разработанная технология нанесения золото-алмазного покрытия предназначена для получения тонких износ- и коррозионностойких золото-алмазных покрытий (сильноточные контакты, электронные микросхемы, детали корпуса мобильных телефонов).

## ВЫВОДЫ

Предлагаемый способ композиционного золочения имеет следующие технико-экономические преимущества:

– практическое отсутствие износа при использовании модифицированных бором ДНА, раздробленных методом Вуля-Алексенского или диспергированного сухого порошка ДНА-27-Б (бор) в кавитационном дезинтеграторе;

– повышение микротвердости золотых покрытий на 20–60 % (до 220 кг/мм<sup>2</sup>) по сравнению с чистым золотом;

– повышение конкурентоспособности изделий благодаря лучшему соотношению цены и качества;

– для осуществления данного способа композиционного золочения требуется стандартное гальваническое оборудование и оснащение, а также базовые химические реагенты, применяемые в золочении.

За счет внедрения новой технологии рекомендуется снизить толщину золотого покрытия в 2–3 раза, что обеспечивает уменьшение потребления драгоценного металла (золота), снижает нагрузку на экосистему, достигается многократная экономия электроэнергии и трудозатрат. Это приводит к повышению качества, конкурентоспособности и расширению рынка сбыта продукции с золото-алмазным покрытием.

*Використання модифікованих детонаційних наноалмазів в найпоширеніших електролітах золочення (лимоннокислого і фосфорнокислого) дозволяє збільшити мікротвердість у ~ 1,2 рази і зносостійкість – від 3,6 раз до зносостійкості покриття, що практично не стирається, при цьому зберігаючи рецептуру електроліту, температуру і щільність струму, що наближені до базового технологічного процесу. Товщину покриття рекомендується знизити в 2–3 рази.*

**Ключові слова:** електрохімія, золото, лимоннокислий електроліт, фосфорнокислий електроліт, модифіковані детонаційні наноалмази, фосфор, монокристали наноалмазів.

*The use of modified detonation nanodiamonds in the most common gold-plating electrolytes – citric-acid and phosphate – makes it possible to increase microhardness by a factor of about 1.2 and wear resistance from 3.6 times up to that of a practically non-*

*abratable coating, while keeping unchanged the electrolyte formulations, temperature, and current density which are typically used in the conventional technological process. The coating thickness is recommended to be reduced 2- to 3-fold.*

**Keywords:** *electrochemistry, gold, citric-acid electrolyte, phosphate electrolyte, modified detonation nanodiamonds, phosphorus, monocrystallites of nanodiamonds.*

1. 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.
2. 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.
3. Gubarevich T.M., Chernukho L.E. Ultradisperse diamond modifications in the composite gilding process. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / ed. D.M. Gruen et al. Netherlands: Springer, 2005. P. 345–355.
4. Долматов В.Ю. Наноалмаз и способ его получения. *Пат. 5553991 Япония; национ. заявка 2008-548456; межд. заявка PCT/RU2005/000686*. Заявл. 06.06.14.
5. Долматов В.Ю., Сушев В.Г., Марчуков В.А. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов. *Пат. 2109683 РФ, С01В 31/06*. Заявл. 05.03.96.
6. Osawa E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 2018–2022.
7. Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Дидейкин А.Т. Способ получения водной суспензии детонационных наноалмазов. *Пат. 2446097(13) РФ, С01В 31/06*. Заявл. 14.09.10.
8. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. Ленинград: Машиностроение, 1977. 88 с.
9. Медведев А. Печатный платы. Гальваническое осаждение функциональных покрытий. *Технологии в электронной промышленности*. 2013. № 2. С. 35–40.
10. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. Москва: Машиностроение, 1979. 296 с.

Поступила в редакцию 10.04.18

После доработки 25.09.18

Принята к публикации 01.10.18