

Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике

© Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов

СКТБ „Технолог“, Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
192076 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alcen@comset.net

Обобщены результаты работ в области электрохимического нанесения композиционных покрытий с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза (УДА, наноалмазы). Выявлены основные преимущества перед известными композиционными электрохимическими покрытиями.

Ресурс большинства вида механизмов, узлов и пар трения в значительной степени определяется долговечностью сохранения эксплуатационных свойств поверхности сопряженных пар. Один из самых известных способов улучшения физико-механических свойств поверхности — это ее гальваническая (электрохимическая) модификация осаждением инородной металлической пленки с нужными для эксплуатации параметрами. Наиболее важные из них — износостойкость, коррозионная стойкость, равномерность покрытия по толщине (обеспечивается высокой рассеивающей способностью электролита). Однако современная техника предъявляет все более повышенные требования к парам трения, и обычные металлические пленки из индивидуальных металлов или их сплавов часто не отвечают им.

В последние годы наибольший интерес вызывает новое поколение гальванических покрытий — электрохимические композиционные покрытия (КЭП) [1,2]. Известно, что введение твердых дисперсных частиц (оксидов, нитридов, боридов, карбидов, классических алмазов) в электрохимические покрытия повышает их микротвердость и износостойкость. Причины этого — уменьшение размеров кристаллов (доменов) осаждаемого металла и наличие в покрытии большого количества сверхтвердых частиц. Осаждаемые с металлом микрочастицы играют роль центров кристаллизации, поэтому чем меньше размер частиц, тем больше диспергируется кристаллическая структура покрытия. Микротвердость (и связанная с ней износостойкость) металла растет пропорционально $d^{-0.5}$, где d — размер кристалла.

Количество осаждаемых частиц, являющихся пассивными наполнителями, достигает 40% от веса осаждаемого металла. Являясь, как правило, твердыми и сверхтвердыми материалами, они придают ему достаточно высокую микротвердость и износостойкость. Но из-за своего большого содержания в покрытии и диэлектрических свойств они сильно влияют на электрофизические характеристики покрытия, т. е. использование таких КЭП в электронике и электротехнике, как правило, невозможно. В машиностроении они часто придают покрытию повышенную хрупкость, что уменьшает износостойкость. К недостаткам такого покрытия можно отнести возможный повышенный износ второй половины пары трения, так как большинство из наполнителей — кристаллы, ре-

жущие кромки которых выступают из осевшего вместе с ними металла.

Задача исследователей состояла в поиске новых наполнителей, способных при содержании их в небольших количествах в пленках существенно увеличить износостойкость, микротвердость, адгезию и когезию, коррозионную стойкость. При этом основные электрофизические свойства покрытий должны остаться неизменными.

Еще в середине 80-х годов прошлого века была обнаружена возможность соосаждения с металлами наноалмазов детонационного синтеза (ультрадисперсных алмазов, УДА) при их химическом или электрохимическом восстановлении из водных растворов [3–5].

Действительно, УДА обладают комплексом уникальных свойств, отличающих их как от известных наполнителей, так и от известных углеродных материалов. УДА имеют сверхмалые размеры (4–6 nm), форму, близкую к овальной или сферической, у них отсутствует выход на поверхность режущих кромок, они обладают очень большой удельной поверхностью (до 450 m²) и высокой поверхностной энергией.

Частицы УДА имеют сложную структуру [6]: ядро ($\sim 40 \text{ \AA}$) из классического кубического алмаза и углеродную оболочку вокруг ядра из переходных рентгеноаморфных структур углерода толщиной 4–10 Å. Эта оболочка, состоящая из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, неоднородна по степени упорядоченности структурных фрагментов. Поверхностный слой, включающий кроме атомов углерода гетероатомы, насыщен широким спектром разнообразных, преимущественно кислородсодержащих функциональных групп. При этом неалмазные компоненты чистых УДА являются не примесями, а органичными составляющими продукта, в значительной степени определяющими комплекс его специфических свойств.

Сверхмалые размеры частиц УДА приводят к тому, что роль поверхностных межфазных взаимодействий чрезвычайно возрастает. Наличие на поверхности высокополярных и реакционноспособных групп, сосредоточенных в малом объеме, определяет высокую активность воздействия частиц УДА на окружающую среду.

Частицы УДА в отличие от обычных мелкодисперсных порошков-наполнителей являются не наполнителем, а, скорее, специфическим структурообразующим материалом. Во время осаждения взвешенные частицы УДА

Таблица 1. Свойства хромовых покрытий

Покрытие	Содержание УДА в электролите, g/l	Износостойкость		Коэффициент трения	Микротвердость, kg/mm ²	Температура в зоне трения, °C
		износ покрытий, μm	износ контртела, μm			
Хром без дисперсной фазы	—	20.2	27.0	0.15	610	185
Хром с алмазом статич. синтеза менее 0.50 μm	15	5.6	47.0	0.24	790	170
Хром с УДА	2	8.9	29.0	0.14	710	165
	4	4.8	26.5	0.10	920	165
	10	2.9	25.4	0.09	1480	160
	16	2.0	24.0	0.09	2100	155
	20	5.3	30.4	0.13	1900	175
	50	7.7	27.2	0.14	1630	180

взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам. Методами Оже- и ИК-спектроскопии установлено, что частицы УДА в виде индивидуальных частиц, а чаще в виде агломератов, внедряются в осаждаемую металлическую пленку.

Специальная модификация поверхности очищенных УДА и введение их в электролит в виде водной суспензии позволяют создать устойчивые высокодисперсные суспензии даже в среде сильных электролитов. Поддержанию УДА во взвешенном виде помогают газовыделение и тепловая конвекция в процессе получения металл-алмазных КЭП.

Поскольку частицы УДА очень малы, достаточно плотное и равномерное распределение их в покрытии достигается при очень малом в отличие от всех известных наполнителей [1,2] содержании УДА — десятые доли процента [7,8].

1. Хромирование

Первоначально был разработан процесс электрохимического осаждения хрома с УДА [3,4]. В последующем именно этот процесс вызвал наибольший интерес, поскольку для обеспечения высокой износостойкости инструментов и деталей наиболее часто использовалось хромовое покрытие. Работы отличались только качеством УДА (о чем исследователи, как правило, не подозревали) и соответственно совершенно разными результатами от самых позитивных до негативных [9]. Тем не менее именно хром-алмазное покрытие используется в промышленности уже много лет (например, на комбинате „Электрохимприбор“, г. Лесной).

В качестве электролитов хромирования с УДА используют электролиты твердого хромирования или саморегулирующие (т.е. буферные). Наилучшие результаты по качеству покрытий и простоте работы были

получены в классическом электролите при содержании CrO_3 — 250, H_2SO_4 — 2.5 и УДА — 15–30 g/l. Содержание УДА в покрытии составляет 0.3–1.0% mass.

В табл. 1 приведены свойства хромовых покрытий с различной дисперсной фазой. Испытания износостойкости выполнены на машине трения по схеме „колодка-ролик“ при капельной подаче низковязкого масла.

В [10] исследовался процесс электрохимического нанесения и качества хром-алмазных КЭП с наноалмазами различной природы: УДА, производства СКТБ „Технолог“ и раздробленными до нанометрических размеров алмазами статического синтеза марки АСМ 0.1/0 (т.е. размер кристаллов до 100 nm).

Эксперименты показали, что оптимальное количество УДА для получения максимальной износостойкости составляет 15–20 g/l, повышение концентрации УДА до 50 g/l не сказывается на этом важнейшем показателе.

Покрытие, полученное из стандартного электролита без добавок, за 20 часов истирания на приборе ЛТИ теряет 15% своей массы, при использовании УДА — 2–3%, а АСМ-0.1/0 — 1–2%. Однако хромовое покрытие с АСМ при испытаниях истирает контртело в 1.5–3.0 раза интенсивнее, чем хромовое покрытие с УДА.

2. Меднение

Процесс меднения исследовался на примере простого кислого электролита, состоящего из двух компонентов: сернокислой меди и серной кислоты.

Поляризационные кривые, замеренные при введении в электролит УДА в диапазоне концентраций от 0.1 до 5.0 g/l, показали, что УДА не меняют природу и механизм электродного процесса. Стадийный механизм разрядки меди и природа лимитирующей стадии поляризации также не меняются.

Таблица 2. Физико-механические свойства медных осадков

№	Состав электролита	i , A/dm ²	Выход по току, %	Кол-во пор на 1 см ²	ρ , $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m} \cdot 10^3$	Микротвердость, kg/mm ²	Эластичность, %	Износ, %
1	CuSO ₄ — 80 g/l H ₂ SO ₄ — 100 g/l	0.5	96.20	—	22.69	—	11.25	42.80
		0.7	96.60	30	21.89	76.00	10.00	65.80
		1.0	99.07	26	21.06	107.80	7.50	—
		1.2	97.44	24	24.20	110.00	5.00	—
2	В присутствии УДА 0.1 g/l	0.5	—	—	—	—	—	11.40
		0.7	94.50	28	23.06	76.47	20.00	8.26
		1.0	97.13	18	20.93	79.91	17.50	—
		1.2	98.42	10	23.00	72.00	11.50	—
3	В присутствии УДА 0.2 g/l	0.5	—	—	—	—	—	6.45
		0.7	98.60	18	20.03	77.70	17.50	7.08
		1.0	99.81	10	21.85	106.49	15.00	—
		1.2	99.07	6	28.83	108.50	7.50	—
4	В присутствии УДА 0.5 g/l	0.5	—	—	—	—	—	7.50
		0.7	97.51	12	23.62	98.11	15.00	7.72
		1.0	100.51	6	21.39	113.60	14.50	—
		1.2	101.30	5	24.16	104.00	7.50	—
5	В присутствии УДА 0.7 g/l	0.7	95.71	6	23.70	107.20	15.00	—
		1.0	100.70	5	21.63	124.60	10.00	—
		1.2	99.04	5	25.60	93.44	1.50	—
6	В присутствии УДА 1.0 g/l	0.7	100.00	28	24.14	97.50	10.00	—
		1.0	101.40	5	22.12	142.30	8.75	—
		1.2	96.26	4	26.95	140.20	2.50	—
7	В присутствии УДА 2.0 g/l	0.7	99.66	6	28.78	133.27	10.00	—
		1.0	100.00	3	25.73	151.20	7.50	—
		1.2	93.67	3	32.14	150.50	1.50	—
8	В присутствии УДА 5.0 g/l	0.7	98.00	—	27.81	124.57	4.00	—
		1.0	99.00	—	25.30	153.57	5.00	—
		1.2	100.00	—	39.32	115.21	5.00	—

Степень перераспределения металла на поверхности электрода при электролизе в сторону большей равномерности характеризует рассеивающую способность (РС) электролита. Было установлено, что рассеивающая способность электролита с добавкой УДА существенно выше (в 3 раза), чем у электролита без добавки.

Одним из основных свойств, определяющих качество и коррозионную стойкость покрытий, является их пористость. Чем больше пор, тем легче в процессе эксплуатации доступ электролита или газов к основному металлу, тем интенсивнее коррозия.

Применение УДА оказывает значительное влияние на пористость медных покрытий, что свидетельствует о влиянии последних на структуру, плотность упаковки осадков, связанных с адсорбцией их на поверхности электрода. Введение в электролит УДА приводит к падению количества пор с 10 см⁻² (0.1 g/l УДА) до их полного отсутствия (5.0 g/l УДА). При введении в электролит добавки УДА все образцы покрылись радужной окисной пленкой, которая является защитой от коррозии. Убыль массы образцов в процессе коррозионных испытаний не наблюдалась. Покрытие получается более плотным, мелкокристаллическим и более коррозионно-стойким.

Изучалось влияние режима электролиза (плотности тока) и состава электролита на износостойкость получающихся осадков (толщина медного покрытия 10 μm). Износ образцов меди при введении в электролит УДА в 9–10 раз ниже, чем износ образцов, полученных из чистого электролита.

При увеличении концентрации добавки УДА до 5 g/l микротвердость составляет 154 против 108 kg/mm² из чистого электролита.

Присутствие УДА при плотностях тока 0.7 и 1.2 A/dm² увеличивает значение удельного электрического сопротивления на 5–10% (при добавках 0.1–1.0 g/l УДА), а при добавках УДА более 2 g/l это увеличение уже составляет 25–31%.

В табл. 2 приведены основные физико-механические свойства медных осадков.

Из рассмотренных данных очевидно, что применение УДА является положительным фактором, повышающим рассеивающую способность электролита в 3 раза, уменьшающим пористость покрытия почти до нуля и соответственно повышающим коррозионную стойкость покрытия, а также повышающим износостойкость покрытия в 9–10 раз.

Таблица 3. Коррозионная стойкость (потеря массы, mg/dm^2) покрытий в климатической камере по ГОСТ 9.308-85 в нейтральном соляном тумане, полученных из электролита состава, g/l : ZnO — 10, NaOH — 100, органические добавки — 4, УДА — 8; толщина покрытия — $6\ \mu\text{m}$

Часы	Незащищенная сталь	Чисто Zn покрытие (сделано в Германии, хлоридный электролит $7.5\ \mu\text{m}$)	Кадмиевое покрытие, $6\ \mu\text{m}$	Zn-УДА-покрытие	Zn-УДА-покрытие с хромированием	Zn-УДА-покрытие с фосфатированием
60	127	40	14	24	—	—
150					Начало коррозии по краям у одного из шести образцов	—
200					У пяти образцов нет коррозии	—
350						Начало коррозии по краям у трех образцов из шести

Таблица 4. Физико-химические и электротехнические свойства оловянных покрытий, полученных из сернокислого электролита состава, g/l : SnSO_4 — 40, H_2SO_4 — 60, OC-20 — 5, при температуре 20°C в зависимости от содержания УДА в электролите и плотности тока

Концентрация УДА, g/l	Катодная плотность тока, A/dm^2	Коэффициент растекания припоя	Удельное электрическое сопротивление, $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	Пористость, cm^{-2}
0	0.5	2.0	0.172	45
0	1.0	1.8	0.184	17
0	1.5	2.1	0.231	16
0	2.0	2.5	0.304	19
1.0	0.5	2.1	0.166	36
1.0	1.0	1.9	0.168	12
1.0	1.5	1.8	0.231	9
1.0	2.0	2.0	0.192	6
15	0.5	2.1	0.171	5
15	1.0	2.1	0.176	2
15	1.5	1.8	0.222	0
15	2.0	2.0	0.276	1
40	0.5	1.8	0.167	3
40	1.0	2.1	0.180	1
40	1.5	2.1	0.236	2

Для получения таких свойств рекомендуется электролит следующего состава (g/l) и режим электролиза: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 80; H_2SO_4 — 100; УДА — 2–5; температура — комнатная ($20 \pm 2^\circ\text{C}$); катодная плотность тока $i_k = 1\ \text{A}/\text{dm}^2$.

3. Цинкование

В работах по цинкованию стали в основном исследовались щелочной цинкатный и слабокислый хлоридный электролиты [11]. Экспериментальным путем было установлено, что в нашем случае оптимальной является концентрация УДА $10\ \text{g}/\text{l}$ (содержание УДА в покрытии 0.7 mass.%).

Коррозионные испытания проводили в климатической камере сравнительного анализа при температуре воздуха 35°C , для распыления и получения солевого тумана использовали 3% водный раствор хлорида натрия.

По результатам коррозионных испытаний наиболее эффективными оказались покрытия Zn-УДА из цинкатного электролита состава: $12\ \text{g}/\text{l}$ ZnO , $120\ \text{g}/\text{l}$ NaOH и 7–10 g УДА при плотности тока $1\text{--}2\ \text{A}/\text{dm}^2$. Такие покрытия обеспечивают стойкость к воздействию морской воды на 60–62% выше, чем любое иное цинковое покрытие.

Поляризационные кривые в присутствии УДА в слабых электролитах имеют сдвиг потенциала в электроположительную сторону ($\Delta\varphi = 5\text{--}40\ \text{mV}$), что говорит о частичной деполяризации ДЭС.

С ростом концентрации УДА в электролите увеличивается мелкозернистость получаемых осадков.

Использование пассивации полученных Zn–УДА-покрытий с помощью стандартного хромирования или пассивирования разительного меняет картину коррозионной стойкости в лучшую сторону (табл. 3). Вся обнаруженная коррозия относится только к цинковому покрытию, следов коррозии стальной подложки не обнаружено.

4. Покрытие оловом

Оловянирование широко применяется в электронной, электронно-технической и пищевой промышленности. Существующие оловянные покрытия имеют низкую стойкость к истиранию и коррозии, невысокую рассеивающую способность электролита. Использование УДА позволяет существенно улучшить эти показатели (табл. 4): резко снижается пористость покрытия, соответственно увеличивается и коррозионная стойкость при практически неизменных коэффициентах растекания припоя и удельном электрическом сопротивлении. Износостойкость такого покрытия увеличивается в 3 раза.

5. Серебрение

После испытания различных серебросодержащих электролитов для основных работ был выбран синеродистороданистый электролит серебрения. Исследования велись при различных концентрациях УДА, собственно Ag^+ и присадок. Оптимальная плотность тока существенно зависит от содержания Ag^+ в электролите.

Износостойкость серебро-алмазных покрытий определялась их истиранием методом возвратно-поступательных движений под нагрузкой по ГОСТ 16875–71. Полученные результаты представлены в табл. 5. По результатам испытаний видно, что увеличение концентрации УДА увеличивает износостойкость покрытий. Даже при толщине 1.5–2 μm можно иметь практически не изнашиваемую серебряную пленку, что позволит снизить во многих случаях толщину серебряного покрытия и улучшить качество изделий.

Испытания образцов (электрических контактов), покрытых на заводе „Электроаппарат“ (Санкт-Петербург) стандартным способом из цианистого электролита серебрения слоем серебра толщиной 24 μm , за 24 часа

Таблица 5. Износостойкость серебро-алмазных покрытий

Концентрация добавки УДА, г/л	Толщина покрытия, μm	Время истирания, h	Потери покрытий, % (по массе)
0	5	20	33.3
0.2	1.7	20	6.7
0.5	1.3	20	5
1.0	1.3	40	2.5
2.0	1.5	25	Потеря не обнаружено

Таблица 6. Зависимость износостойкости золотых покрытий, полученных из цитратного электролита золочения без органических добавок состава, г/л: $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (по металлу) — 8, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 80, при температуре 20°C, pH электролита — 4.5 и плотности тока 0.5 A/dm² от концентрации УДА в электролите

№ п/п	Концентрация УДА, г/л	Убыль массы покрытия, 10 ⁻⁵ г/ч (прибор конструкции ЛТИ им. Ленсовета, нагрузка 1335N)
1	0	93.2
2	0.1	44.0
3	0.5	4.8
4	1	0.4
5	2	2.5
6	5	5.6
7	10	12.3

истирания показали потерю массы серебра ~ 22%. Электрические контакты, покрытые по предлагаемому нами способу из синеродистороданистого электролита с концентрацией УДА 0.5 г/л на толщину 5 μm , показали за 24 часа потерю массы серебра ~ 4.5%. Испытания таких же деталей в реальных заводских условиях на высоковольтном выключателе типа ВГБ–220 (220 kV, 3200 A) за 6000 операций включения–выключения подтвердили лабораторные результаты и полную пригодность разработанной технологии для электрических машин.

6. Золочение

В радиоэлектронике золочение применяется для различного рода контактов с целью обеспечения стабильного переходного сопротивления в самых жестких условиях эксплуатации.

Целью применений УДА при золочении являлось повышение износостойкости и твердости при сохранении высоких электрофизических характеристик. В качестве электролитов золочения использовались цианистые кислые (цитратные), цианистые щелочные и железисто-синеродистые электролиты [12]. Введение в эти электролиты УДА в количестве от 0.5 до 10 г/л позволяет получать плотные мелкокристаллические светлые полублестящие золотые покрытия, содержащие 0.01–1.0% mass алмаза. Такие покрытия обладают высокой износостойкостью (табл. 6) при высоких электрофизических и технологических свойствах на уровне чисто золотых покрытий.

7. Никелирование

Никелевые покрытия используются очень широко особенно для деталей машин и инструмента. По данным [13], никель-алмазные покрытия могут служить в 20 раз дольше деталей с чисто никелевым покрытием.

Таблица 7. Результаты испытаний на истирание образцов (1 cm^2 , толщина $\sim 2 \mu\text{m}$ с УДА) с никелевым покрытием (содержание УДА в электролите 5 g/l)

Плотность тока, A/dm^2	1 (без УДА)	1 (с УДА)	1.5 (с УДА)
Привес никелевого покрытия после электролиза (до истирания), mg	22.7	11.0	16.0
Убыль веса (mg) при истирании последовательно через:			
3 h	15.0	0.35	2.0
4 h	0.2	0.25	0.3
3 h	0.2	0.15	0.1
2 h	1.2	0.2	0.2
Итого за 12 h истирания	16.6	0.95	2.6
Потеря веса, $\text{mass.}\%$	73.1	8.6	16.3

Таблица 8. Сравнительные свойства оксидно-алмазных пленок (сплав AlMgSi 16082 : Si — 0.7–1.3%, Fe — 0.5%, Cu — 0.1%, Mn — 0.4–1.0%, Mg — 0.6–1.2%, Cr — 0.25%, Zn — 0.2%, Ti — 0.1%), площадь пластинки 1 cm^2

Покрытие	Содержание УДА в электролите	Удельный привес пленки, mg/cm^2	Удельная износостойкость (10 h), $\Delta \text{m}^2/\text{cm}^2$
Оксидная пленка без УДА	0	14	11.3
Оксидная пленка с УДА	0.05	17	9.8
	4.0	32	3.8
	15.0	43	0.9
	30.0	51	Не обнаружена

В работе [14] использовался классический электролит никелирования состава (g/l): NiSO_4 — 150–200, NaCl — 10–15, MgSO_4 — 20–30, H_3BO_3 — 25–30, pH — 4.8–5.2, $t = 18$ – 20°C , плотность тока — от 1 до 6 A/dm^2 . Результаты испытаний на износостойкость представлены в табл. 7, из которых следует, что использование УДА в электролите в концентрации 5 g/l приводит к увеличению износостойкости покрытия в 4.5–8.5 раз.

8. Анодное оксидирование

Анодное оксидирование — основной метод защиты от коррозии, повышения прочности и износостойкости, придания поверхности диэлектрических свойств деталям из алюминия и его сплавов. Этот процесс исключительно широко используется в различных объектах машиностроения, самолетостроения и других областях. Оксидное покрытие представляет собой неметаллическую матрицу, а именно пористую пленку, в основном

тремоксид алюминия. Оксидирование алюминия проводят, как правило, в кислой среде, иногда — в щелочной.

Нами обнаружено, что при внесении УДА в электролит оксидирования алмазы, имея отрицательный заряд, при наложении ЭДС устремляются к аноду (алюминий и его сплавы) и внедряются в образующиеся при окислении поверхности поры, удерживаясь там после разрядки не только механически, но и с помощью вандер-ваальсовых и других физико-химических сил [15]. При этом наполнение образуется настолько плотное, что привес оксидной пленки увеличивается в 2–3.5 раза. Износостойкость такой пленки возрастает в 10–13 раз, существенно увеличивается коррозионная стойкость и электроизоляционность.

Таким образом, использование УДА для получения анодных оксидных пленок на алюминии и сплавах приводит к одновременному наполнению пленок нерастворимыми наноалмазами непосредственно во время процесса электролиза и существенному улучшению свойств полу-

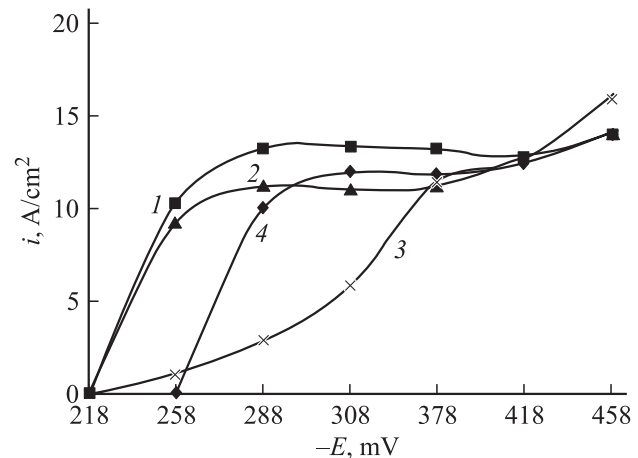


Рис. 1. Поляризация Sn в кислом электролите: 1 — без УДА, 2 — 0.5 g/l УДА, 3 — 1 g/l УДА, 4 — 2 g/l УДА.

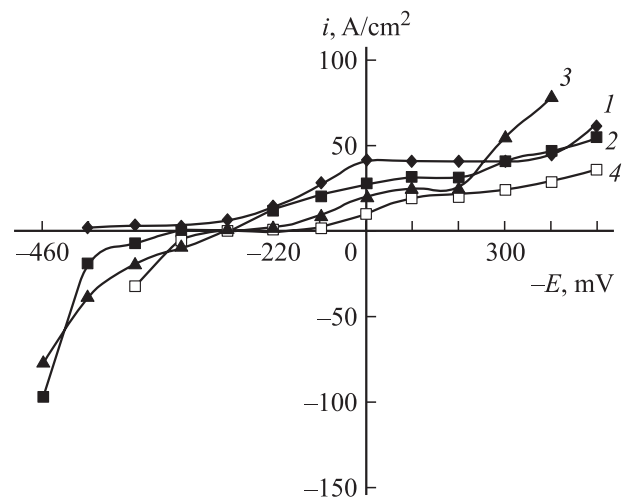


Рис. 2. Поляризация Cu в кислом электролите: 1 — без УДА, 2 — 0.5 g/l , 3 — 1 g/l , 4 — 2 g/l .

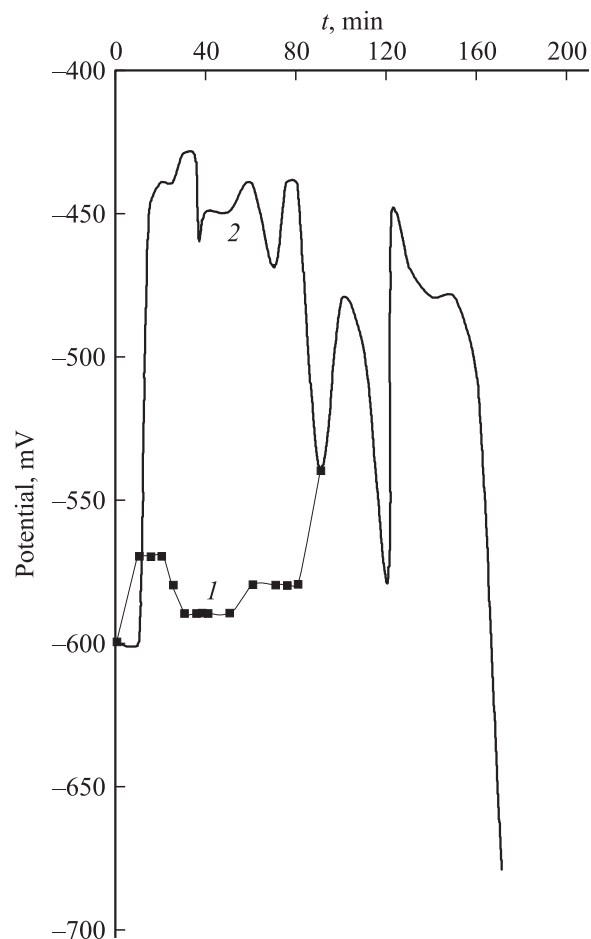


Рис. 3. Измерение бестокового потенциала в процессе работы химического никелирования с глицином в растворах с УДА (1) и без него (2).

чаемого неметаллического неорганического композиционного покрытия. Оптимальное содержание УДА в электролите оксидирования 2–15 г/л. Величина наполнения оксидных пленок УДА зависит помимо концентрации алмазов в электролите от температуры электролиза и токовых нагрузок.

Присутствие УДА не влияет на скорость роста пленки, а обеспечивает лишь ее наполнение в процессе электролиза. Комплекс свойств оксидно-алмазного покрытия, получаемого по предлагаемому способу, и простота процесса делают такой способ конкурентоспособным с любым из известных способов получения наполненных оксидных пленок.

В табл. 8 приведены данные по стойкости к истиранию образцов сплава AlMgSi 16 082 (Германия), электролит — сернокислый (200 г/л H_2SO_4). Истирание проводилось на машине трения методом возвратно-поступательных движений под нагрузкой 200 г/см². Износостойкость определялась по убыли массы образца после истирания в течение 10 ч.

Для всех исследованных выше процессов поляризационные кривые показывают, что наличие в электролите

УДА облегчает разряд металлов на катоде, т.е. кривые сдвигаются в сторону положительных потенциалов (рис. 1 и 2 для олова и меди). Кроме того, УДА не изменяют кинетики процесса, влияя главным образом на адсорбционные явления. Несмотря на сдвиг поляризационных кривых в сторону положительных потенциалов наклон кривых (поляризуемость) увеличивается, что говорит об улучшении рассеивающей способности электролитов. Присутствие УДА сильно влияет на процесс выделения водорода, чаще всего облегчая его. Этот процесс хорошо демонстрируют кривые, полученные в процессе химического никелирования (с УДА и без них) (рис. 3).

9. Заключение

Проведено исследование влияния УДА детонационного синтеза на ряд важных в промышленном отношении гальванических процессов, таких как хромирование, меднение, цинкование, покрытие оловом, золочение, серебрение и анодирование алюминия и его сплавов. Для исследования были использованы традиционные электролиты, наиболее употребляемые в практике.

Во всех исследованных процессах удалось добиться существенного повышения потребительских свойств полученных покрытий. Так, введение УДА в кислый электролит меднения привело к получению беспористых медных покрытий, в 1.5 раза выросла микротвердость, в 2 раза возросла эластичность покрытия, износ уменьшился в 9–10 раз, во много раз возросла коррозионная стойкость, рассеивающая способность электролита с УДА возросла в 3 раза. Износостойкость хром-алмазного покрытия возрастает в 3–10 раз. Стойкость к коррозии цинк-алмазных покрытий (цинкатный электролит) увеличивается в 2–3 раза, рассеивающая способность электролита возрастает на 33–57%. Использование УДА при оловянировании резко снижает пористость покрытия (в 3–9 раз), повышается коррозионная стойкость, в 3 раза увеличивается износостойкость олово-алмазного покрытия. При этом электрофизические свойства покрытий практически не меняются. Износостойкость серебряных покрытий увеличивается в 3–10 раз, микротвердость — до 180 кг/мм². Износостойкость анодной пленки с УДА возросла в 10–13 раз, в 2–3.5 раза увеличивается привес (наполненность) такого покрытия, повышается коррозионная стойкость и электроизоляционность.

Список литературы

- [1] Р.С. Сайфуллин. Неорганические композиционные материалы. Химия, М. (1983).
- [2] Л.И. Андропов, Ю.Н. Лебединская. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Техника, Киев (1986).
- [3] А.И. Шебалин, В.Д. Губаревич, П.М. Брыляков. Заявка РСТ/SU 88/00230 (WO 89/07668), С 25D15/00.

- [4] 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. А.с. 1694710, СССР. С 25D15/00. БИ 44, 91 (1991).
- [5] Пат. 5-10695, Япония (А). Хромопокрывающий раствор. Токуо daiyamondo kogu seisakusho К.К., 27.04.1993 (19).
- [6] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ 39, 1125 (1997).
- [7] В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат. Сверхтвердые материалы 1, 84 (2000).
- [8] В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат, В.Ю. Сабурбаев, А.Е. Салько, М.В. Веретенникова. Сверхтвердые материалы 2, 52 (2002).
- [9] С.В. Ващенко, З.А. Соловьева. Гальванотехника и обработка поверхности 1, 5–6, 45 (1992).
- [10] В.Ю. Долматов, Т. Фуджимура, Г.К. Буркат, Е.А. Орлова. Сверхтвердые материалы 6, 16 (2002).
- [11] Б. Лунг, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев. Пат. 2169798, РФ. БИ 18 (II), 279 (2001).
- [12] Б. Лунг, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев. Пат. 2191227, РФ. Опубл. 20.10.2002.
- [13] С.И. Чухаева, П.Я. Детков, А.П. Ткаченко, А.Д. Торопов. Сверхтвердые материалы 4, 29 (1998).
- [14] В.Ю. Долматов, Б. Лунг, Г.К. Буркат. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Тез. докл. Междунар. конф. Кацивели (Украина) (2000). С. 64.
- [15] Ф.И. Кукоз, Ю.Д. Кудрявцев, Ж.И. Беспалова, И.А. Колесникова, С.А. Мамаев. Пат. 2078449, РФ. БИ 12, 181 (1997).