

УДК 621.357.1
ББК 34.663
Б-38

Беданов Мурат Капланович, доктор экономических наук, профессор кафедры математики и системного анализа ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», тел. 8(8772) 526320, e-mail: info@mkgtu.ru;

Меретуков Мурат Айдамирович, кандидат технических наук, заведующий кафедрой сервиса транспортных и технологических машин и оборудования ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», тел. 8(8772) 526320, e-mail: mera08@radnet.ru;

Тороян Рубен Альбертович, кандидат технических наук, доцент кафедры сервиса транспортных и технологических машин и оборудования ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», тел. 8(8772) 526320, e-mail: rubenet@mail.ru;

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО НИКЕЛЬ-АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ (рецензирована)

Широкое распространение никелевых покрытий в гальванотехнике объясняется хорошими физико-химическими свойствами никеля. Благодаря склонности к пассивированию никелевые покрытия устойчивы в атмосферном воздухе, в растворах щелочей и некоторых кислот. Никель более электроотрицателен, чем железо и поэтому не обеспечивает хорошей его защиты от коррозии, т.к. обладает большой пористостью. Применение добавок нового поколения, нанокуглеродных позволяет значительно улучшить физико-механические свойства.

Ключевые слова: ультрадисперсные алмазы, никель-алмазные покрытия, электроосаждение частиц, электролиз, микротвердость и износостойкость.

Bedanokov Murat Kaplanovich, Doctor of Economics, professor of the Department of Mathematics and Systems Analysis of FSBEI HPE «Maikop State Technological University», tel.: 8 (8772) 52-63-20, e-mail: info@mkgtu.ru;

Meretukov Murat Aydamirovich, Candidate of Technical Sciences, head of the Department of Service of Transport and Technological Machines and Equipment of FSBEI HPE «Maikop State Technological University», tel.: 8 (8772) 52-63-20, e-mail: mera08@radnet.ru;

Toroyan Ruben Albertovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Service of Transport and Technological Machines and Equipment of FSBEI HPE «Maikop State Technological University», tel.: 8 (8772) 52-63-20, e-mail: rubenet@mail.ru;

THE USE OF IMPULSE ELECTROLYSIS TO PRODUCE COMPOSITE NICKEL – DIAMOND COATING (reviewed)

Widespread use of nickel coatings in electroplating is due to good physical and chemical properties of nickel. Due to the propensity to passivation of nickel coatings, they are stable in air, in alkaline solutions and some acids. Nickel is more electronegative than iron and therefore it does not provide good protection against corrosion, as it has a high porosity. The use of additives of a new generation, nano-carbons, can significantly improve the physical and mechanical properties.

Keywords: ultrafine diamonds, nickel- diamond coating, electro deposition of particles, electrolysis, micro hardness and wear resistance.

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из наиболее важных направлений современной гальваники и диктуется потребностью

машиностроительной отрасли в увеличении ресурса деталей пар трения-скольжения [4].

Одним из основных факторов, оказывающих влияние на получение КЭП, является состав электролита. Ионный состав, pH, наличие ПАВ оказывают влияние на состав покрытия. Несомненно, не меньшее значение оказывает режим электролиза: величина тока, температура, перемешивание и так далее.

Для защиты корпусов и деталей двигателей внутреннего сгорания, изготовленных из алюминиевого сплава, применяют покрытия Ni-SiC под названием «никасил».

Покрытие Ni-SiC с содержанием 35-50% SiC может кратковременно работать вплоть до 2600°C. Многократное погружение изделия с покрытием в воду после нагрева его до 650°C не приводит к образованию трещин (хромовое покрытие при этом растрескивается и отслаивается). Покрытие эффективно и для защиты изделий из алюминиевых сплавов. КЭП Ni-A1203 выдерживает 2000 циклов нагрева до 1100°C с последующим охлаждением до 150°C. Различные КЭП обладают также повышенным сопротивлением к износу.

Испытание покрытия «никасил» в работе двух- и четырехтактных двигателей показали его преимущество перед твердым хромом благодаря большей эластичности и способности удерживать смазку. Последнее обусловлено более высокой шероховатостью покрытия (для данного покрытия составляет 1-2 мкм) [8].

В настоящее время в промышленности широко применяются композиционные никель-алмазные покрытия. Наиболее качественные никель-алмазные покрытия получают электрохимическим способом.

Используемые ультрадисперсные алмазы (УДА) представляют собой частицы, близкие по форме к сферическим или овальным. Такие частицы могут образовывать седиментационно и коагуляционно устойчивые системы в электролитах. При этом УДА сочетают в себе свойства одного из самых твердых веществ в природе с химически активной оболочкой в виде функциональных групп, способных, как оказалось, участвовать в химических и электрохимических циклах. Во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам. Этот цикл приводит к созданию композиционного покрытия. Методами ОЖЕ- и ИК-спектроскопии удалось выяснить, что частицы УДА внедряются в металлическую матрицу. Частицы УДА, в отличие от обычных мелкодисперсных порошков, являются не наполнителями, а скорее специфическими структурообразующими элементами. В связи с тем, что размеры их чрезвычайно малы (от 4 до 6 нм), содержание их в покрытии обычно невелико – от 0,1 до 1,5 %.

Во время электроосаждения взвешенные в электролите алмазные частицы взаимодействуют с поверхностью растущего осадка благодаря гидродинамическим, молекулярным и электростатическим силам. Этот сложный процесс приводит к образованию КЭП.

В силу малого размера частиц УДА и их невысокого содержания в покрытии существенное повышение износостойкости, микротвердости, коррозионной стойкости не может быть связано с твердостью алмаза. В основе улучшения металл-алмазных материалов лежит целый ряд позитивных изменений структуры осадка. Наличие в покрытии чрезвычайно развитых по площади и прочных по химическим связям граничных слоев металл-алмаз обеспечивает повышенную износостойкость и микротвердость. Высокая химическая и адсорбционная активность поверхности частиц УДА обеспечивает более высокий уровень упрочнения покрытия, чем поверхность других известных дисперсных частиц, не обладающих таким набором свойств, как УДА. Таким образом, граница раздела металл-УДА служит не слабым, как обычно, а наоборот, упрочняющим звеном в структуре КЭП [3].

Известно [6,11], что для улучшения микроструктуры и эксплуатационных свойств покрытий в состав электролитов металлизации вводятся различного рода инертные

частицы: корунд, карбид кремния, двуокись титана, дисульфид молибдена и синтетические алмазы. Результаты исследований [10, 11] показывают, что добавки наноалмазов в процессы электроосаждения металлов улучшают твердость Ni-покрытий. Вместе с тем, эмпирически установлено, что наноразмерные алмазы, добавленные в ванну электрохимического осаждения, могут улучшать трибологические свойства химических Ni-B покрытий [9].

Разработано композиционное электрохимическое покрытие никель-бор-ультрадисперсный алмаз с повышенной микротвердостью [5].

По сравнению с твердым хромом значения твердости предлагаемого покрытия никель-бор-ультрадисперсный алмаз достигают 15-23 ГПа без термообработки.

Достижение данного технического результата объясняется тем, что бор, включаясь в никелевую матрицу, искажает кристаллическую решетку никеля, создавая активные центры, благодаря которым и происходит как механический захват ультрадисперсных частиц алмаза, так и адсорбция композита, обусловленная наличием в растворе электролита ПАВ сахарина, способствующего увеличению степени гидрофильности частиц алмаза. Таким образом, включаясь в никелевую матрицу, бор и ультрадисперсный алмаз создают искусственное торможение разряда ионов никеля, как основного компонента матрицы, тем самым искажая кристаллическую решетку матрицы, что и способствует образованию мелкокристаллического твердого осадка.

Целью нашего исследования является получение никелевых покрытий с повышенными механическими свойствами за счет введения в электролит наноуглеродных добавок УДА-ТАН, АСМ и алмазной шихты.

Для повышения некоторых физико-химических свойств никелевого покрытия производилось предварительное исследование различных наноуглеродных добавок. Все добавки относятся к наноуглеродным, но различаются по своему составу и свойствам.

Экспериментальные исследования проводились с электролитами следующих составов.

Таблица 1 - Составы электролитов никелирования

Компонент	pH	NiSO ₄ ·7 H ₂ O	NaCl	H ₃ BO ₃	УДА-ТАН	АСМ	Алмазная шихта
№ электролита							
1	5,3	100-200	5-10	10-25	1-2	-	-
2	5,2	100-200	5-10	10-25	2-5	-	-
3	5,4	100-200	5-10	10-25	2-7	-	-
4	5,4	100-200	5-10	10-25	5-10	-	-
5	5,3	100-200	5-10	10-25	-	1	-
6	5,4	100-200	5-10	10-25	-	1-5	-
7	5,3	100-200	5-10	10-25	-	-	0,5
8	5,5	100-200	5-10	10-25	-	-	1
9	5,5	100-200	5-10	10-25	-	-	2
10	5,5	100-200	5-10	10-25	-	-	3
11	5,5	100-200	5-10	10-25	-	-	5
12	5,3	100-200	5-10	10-25	1-2	1	-
13	4,2	100-200	5-10	10-25	1-2	1-5	-
14	4,2	100-200	5-10	10-25	-	1	2

Исследовались электролиты с pH 5,2-5,5, что соответствует верхней границе рабочего pH.

Были сделаны микрофотографии поверхности никелевых покрытий из электролитов с добавками и без добавок. На этих микрофотографиях отчетливо видно, что наноуглеродные добавки положительно влияют на морфологию покрытий, делая их более

равномерными и менее пористыми. Добавки придают электролиту никелирования великолепные микрорассеивающие (выравнивающие) свойства, что отчетливо видно на рис. 1.

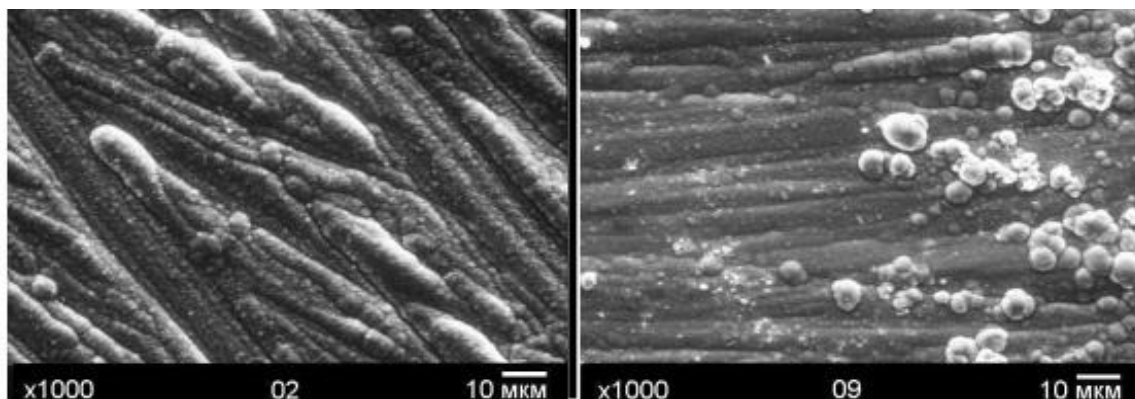


Рис. 1. Сравнение поверхности никелевых покрытий из электролита без добавок (слева) и из электролита с добавкой (справа)

Таким образом, было оценено влияние добавок на структуру покрытия, и косвенно оценена пористость покрытий. В цифровых же значениях пористость возможно оценить методом анодных поляризационных кривых. Данный метод подробно описан и неоднократно применялся для определения пористости покрытий [1, 2]. Для оценки пористости этим методом подбирается раствор, в котором покрытие не растворяется, а растворяется только основа.

Лучшие результаты показала алмазная шихта, причём с увеличением концентрации, рост микротвёрдости всё более заметен. Интересно резкое увеличение микротвёрдости (по сравнению с чистым никелем) покрытия, полученного из раствора с аллиловым спиртом, алмазной шихтой и небольшим количеством сахараина, используемого в качестве стабилизирующей добавки.

Выводы:

Введение в электролит никелирования базового состава добавок УДА-ТАН и АСМ повышает микротвердость осажденного покрытия, что соответствует теории использования нанокремниевых добавок при получении гальванических покрытий.

Изменение микротвердости покрытия в интервале плотностей тока для одной и той же добавки подчиняется определенной зависимости. Микротвердость покрытий, осажденных из электролитов с добавкой УДА-ТАН, уменьшается от плотности тока в 1 А/дм² до плотности тока в 1,5 А/дм², а затем снова возрастает к плотности тока в 2 А/дм².

Повышение микротвердости покрытия для электролитов с добавками составляет от 35 до 60 % для различных электролитов и плотностей тока.

Наибольшие значения микротвердости в диапазоне плотностей тока были получены для электролитов с введением алмазной шихты в высокой концентрации.

Литература:

1. Вячеславов П.М., Буркат Г.К., Коваль А.И. Определение макропористости никелевого покрытия // Журнал прикладной химии. 1986. №4. С. 919-920.
2. Горницкий И.В., Буркат Г.К. Влияние нанокремниевых добавок на пористость никелевых покрытий // Современные проблемы науки и образования: науч. журн. 2012. №6. URL: <http://www.science-education.ru/106-7334>.
3. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. СПб.: СПбГПУ, 2003. 344 с.
4. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
5. Композиционное электрохимическое покрытие: патент №2048573 Рос.

Федерация: МПК C22C19/03, C22C26/00, C25D15/00 / Л.А. Дегтярь, Ф.И. Кукоз, И.Д. Кудрявцева, Г.Н. Сысоев; патентообладатель Новочеркасский политехнический институт. №5020525/02; заявл. 03.01. 92; опубл. 20.11.95. 2 с.

6. Новиков Н.В. Синтетические сверхтвердые материалы. Киев: Наумова думка, 1986. Т. 2. 264 с.

7. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.

8. Сайфулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.

9. Способ получения никель-алмазных химических покрытий: патент 2357002 Рос. Федерация : МПК C23C 18/36, B82B 1/00 / И.С. Ларионова, А.В. Фролов, В.Н. Беляев, Н.В. Бычин ; патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие Федер. науч.-произв. центр «Алтай». №2007128702/02; заявл. 25.07.07 ; опубл. 27.05.09. Бюл. №15. 8 с.

10. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds / Burkat G.K. [etc.] // *Diamond and Related Materials* 2005. Vol.14. P.1761-1764.

11. Gurga A., V. Mohalin D.Rere, S. Picardi, Y. Gogotsi. Nanoindentation Study of the Effect of Nanodiamond Additives on Electroless Deposition Nickel-Boride Coatings.

References:

1. Vyacheslavov P. M., Burkat G.K., Koval A.I. Determination of macro-porosity of nickel coating // *Journal of Applied Chemistry*. 1986. №4. P. 919-920.

2. Gornitskiy I.V., Burkat G.K. Effect of nano-carbon additives on the porosity of the nickel coatings // *Modern problems of science and education: scientific journal*. 2012. №6. URL: <http://www.science-education.ru/106-7334>.

3. Dolmatov V.Y. The ultra-dispersed diamonds of detonation synthesis. SPtb.: STU, 2003. 344 p.

4. Kudryavtsev N.T. Electrolytic coating by metals. M.: Chemistry, 1979. 352 p.

5. The composite electrochemical coating: patent number 2048573 Russ. Federation: the IPC C22C19/03, C22C26/00, C25D15/00 / L.A. Degtar, F.I. Kukoz, I.D. Kudryavtseva, G.N. Sysoev; the patentee: Novochoerkassk Polytechnic Institute. № 5020525 / 02; appl. 03.01.1992, publ. 20.11.1995. 2 p.

6. Novikov N.V. Synthetic superhard materials. Kiev: Naum's Dumka, 1986. Vol. 2. 264 p.

7. Saifulin R. S. Composite coatings and materials. M.: Chemistry, 1977. 272 p.

8. Saifulin R. S. Inorganic composite materials. M.: Chemistry, 1983. 304 p.

9. A method for producing a nickel- diamond chemical coatings: patent 2357002 Russ. Federation: the IPC C23C 18/36 , B82B 1/ 00 / I.S. Larionova, A.V. Frolov, V.N. Belyaev, N.V. Bychin; the patentee: Federal State Unitary Enterprise Federal Research and Production Center «Altai». №2007128702 / 02; appl. 25-07-2007; publ . 27.05.2009. Bull. №15. 8 p.

10. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds / Burkat G.K. [etc.] // *Diamond and Related Materials* 2005. Vol. 14. P. 1761-1764.

11. Gurga A., V. Mohalin D.Rere, S. Picardi, Y. Gogotsi. Nanoindentation Study of the Effect of Nanodiamond Additives on Electroless Deposition Nickel-Boride Coatings.