

МК5» наблюдался незначительный износ образцов, а в случае пары «сталь 40Х с ПКХП (шлифованье) – МК5» был зафиксирован износ меди.

ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ результатов трибологических исследований на определение коэффициента трения и величины износа в опытных парах трения показал, что применение пиролитического карбидохромового покрытия приведет к увеличению износостойкости сопряжения.

2. В качестве материала для фрикционного диска предпочтительно использование стали 40Х с предварительной подготовкой рабочей поверхности путем «тонкого» точения, обеспечивающей значение шероховатости $R_a = 1,8 \div 2,0$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2 кн. Кн. 2 / Под ред. И. В. Крагельского, В. В. Алисина. М.: Машиностроение, 1979.
2. Годжаев З. А., Зайцев С. Д., Сомов О. В., Шабалинская Л. А. // Тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика, надежность и долговечность механических и биохимических систем и элементов конструкций» (г. Севастополь, 6–10 сент. 2010 г.). Вестн. ЦНТУ. Вып. 110. С. 191–192.
3. Пат. 97731 (РФ). Композиционное покрытие для защиты стали от износа / В. А. Васин, Б. Л. Крит, О. В. Сомов. 2010.
4. Смирнов Н. И., Прожега М. В., Смирнов Н. Н. // Физика, химия и механика трибосистем: Межвуз. сб. науч. тр. 2006. Вып. 5. С. 56–59 (По матер. междунар. науч.-практ. сем. «Техника и технологии трибологических исследований», г. Иваново, 4–6 окт. 2006 г.).
5. Прожега М. В. // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2011. № 6. С. 17–22.

УДК 621.357 : 666.233

ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2014 г. Л. Е. Тырышкина, Г. А. Чиганова, А. К. Абкарян

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск
Отдел молекулярной электроники Красноярского научного центра (КНЦ) СО РАН

Статья поступила в редакцию 27.05.13 г., доработана 17.06.13 г., подписана в печать 21.06.13 г.

Л. Е. Тырышкина – ассистент кафедры нанофазных материалов и нанотехнологий Института инженерной физики и радиоэлектроники (ИИФирЭ) СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 28), инженер отдела молекулярной электроники КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50). E-mail: l-tyryshkina@mail.ru.

Г. А. Чиганова – докт. техн. наук, профессор той же кафедры ИИФирЭ СФУ, ст. науч. сотр. того же отдела КНЦ СО РАН. E-mail: chiganov@akadem.ru.

А. К. Абкарян – канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроения Политехнического института СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26). E-mail: abkaryan_artur@mail.ru.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии исследованы композиционные гальванические покрытия с никелевой матрицей и наноалмазами детонационного синтеза. Показано, что введение алмазных наночастиц в электролит никелирования приводит к уменьшению зерен и размеров областей когерентного рассеяния, росту микронапряжений и увеличению параметра кристаллической решетки никелевых покрытий. Установлено, что предварительное модифицирование поверхности наноалмазов соединениями никеля способствует изменениям данных характеристик никелевых покрытий.

Ключевые слова: никелевые гальванические покрытия, композиционные покрытия, наноалмазы, модифицирование поверхности, микроструктура покрытий.

There was investigated compositional electrolytic coating with nickel matrix and nanodiamond of detonation synthesis with the use of X-ray structural analysis and atomic force microscopy. There was demonstrated that introduction of diamond nanoparticles and electrolyte of nickel plating leads to decreasing of grains size and dimensions of coherent scattering regions, the growth of microstrain and increasing of parameter of crystal lattice of nickel coatings. There was determined that preliminary upgrading of nanodiamond surface by nickel compounds promotes to alteration of data of nickel coatings' characteristics.

Key words: nickel electrolytic coatings, compositional coatings, nanodiamond, upgrading of surface, microstructure of coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические никелевые покрытия активно используются для защиты от коррозии низколегированных сталей, железа и ряда других металлов. Одним из способов улучшения свойств покрытий является введение в их состав наноразмерных добавок, в том числе наноалмазов (НА), получаемых детонацией взрывчатых веществ. Характерный размер областей когерентного рассеяния НА составляет 4–6 нм, первичные частицы такой величины преимущественно прочно агрегированы.

В работе [1] показано, что при электрохимическом осаждении ряда металлов, в том числе никеля, НА являются центрами их кристаллизации. Вследствие большого количества частиц НА, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер. Уменьшение размеров кристаллитов металла приводит к повышению микротвердости покрытий. И все же НА оказывают неоднозначное влияние на характеристики гальванических покрытий [1], поскольку их свойства, в том числе размерные характеристики, зависят от условий синтеза, метода выделения из продуктов детонации и дополнительной обработки перед введением в электролит.

Размеры прочных агрегатов наночастиц в гидрозольях алмазов, полученных при детонации тринитротолуола и гексогена в атмосфере CO_2 и выделенных из продуктов детонации по способу [2], не превышают 100 нм. На их поверхности содержится значительное количество протоногенных групп, что обеспечивает легкость модифицирования НА соединениями металлов, в результате которого можно реализовать синтез как металлоуглеродных, так и анион-металлоуглеродных поверхностных соединений [3].

В наших предыдущих исследованиях было изучено влияние модифицированных хлоридом никеля наноалмазов (МНА) на свойства получаемых композиционных гальванических покрытий с никелевой матрицей. Было установлено, что микротвердость образцов, содержащих МНА, возрастает, по сравнению с никелевыми покрытиями без добавок и содержащими немодифицированные НА, без снижения их пластичности [4], что несколько противоречит ряду литературных данных, например [5].

Важнейшее влияние на механические характеристики покрытий оказывает их микроструктура. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния введения в электролит никелирования НА и МНА на микроструктуру получаемых никелевых покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модифицирование поверхности наноалмазов проведено в насыщенном растворе хлорида никеля при температуре 520 К. Стадии используемого метода описаны в [6], содержание Ni в МНА составило 2,9 мас. %.

Для получения гальванических покрытий применяли сульфатный электролит никелирования Уоттса с добавлением сульфатов магния и натрия. Никелевые покрытия наносились на стальные и латунные подложки. Время электролиза составляло 1,5 ч. Композиционные покрытия получали при концентрации НА и МНА 13 г/л. Количественное их содержание, равное ~ 1 мас. %, определили гравиметрическим методом после растворения никеля. Размеры зерен покрытий оценивали по микрофотографиям, снятым с помощью раствора электронного микроскопа РЭМ ТМ-1000 («Hitachi», Япония).

Рентгеновский структурный анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE («Bruker», Германия) в условиях, предоставляющих информацию о структуре покрытия без влияния подложки. Дифрактограммы регистрировались в интервале углов от 25 до 95°.

Отпечатки индентора Виккерса на поверхности образцов получали на микротвердомере ПМТ-3 (нагрузка 100 г). Их исследование проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе Наноэджьюкатор (NT-MDT).

Все измерения выполнены в 2–3 параллельных опытах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построение интегральных кривых распределения зерен покрытий по размерам (рис. 1) показало, что их медианный радиус ($r = 0,825$ мкм) с введением в электролит НА уменьшился в сред-

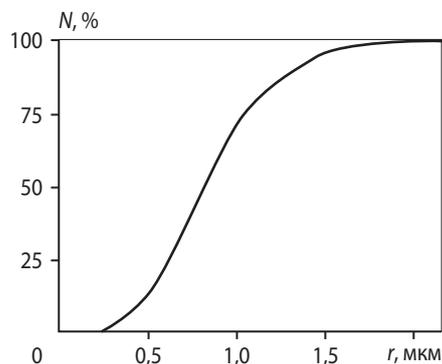


Рис. 1. Интегральная кривая распределения зерен никелевых покрытий по размерам

N – суммарная доля частиц с радиусом меньше r

нем на 10 %, а при использовании МНА – на 32÷34 %.

Дифрактограммы всех исследованных покрытий содержат пики, соответствующие плоскостям отражений Ni (111), (200), (220) и (311). Для образцов без добавок и с НА наиболее интенсивным является отражение (200), а для покрытий, содержащих МНА, – (111) (рис. 2).

Как и для МНА, аналогичная картина перемены наиболее интенсивного отражения с Ni (200) на Ni (111) наблюдалась при включении бора в кристаллическую решетку никелевых покрытий и образовании твердого раствора В в Ni [7]. Согласно [8] введение наноалмазов в электролит хромирования с концентрацией 15 г/л (близкой к 13 г/л НА в электролите никелирования) также приводит к смене наиболее интенсивных пиков

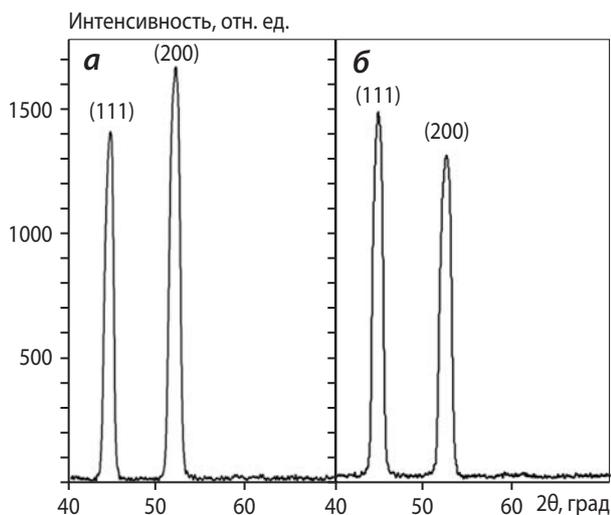


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм никелевых покрытий без добавок (**а**) и с МНА (**б**)

на дифрактограммах металлического покрытия. Согласно выводам этой работы НА внедряются в матричное покрытие как с образованием твердого раствора, так и в виде отдельной фазы. Соответственно, с учетом одинакового содержания НА и МНА в никелевых покрытиях можно предположить, что содержание твердого раствора в покрытиях с МНА выше, чем с НА.

Аппроксимирующей функцией профиля дифракционной линии для определения величины истинного физического уширения была выбрана функция Коши, которая наиболее близко передает форму дифракционной кривой:

$$\beta = B - b,$$

где B – экспериментально найденная ширина дифракционного максимума, рад; b – ширина линии эталона, рад.

Для выявления влияния алмазных наночастиц на микроструктуру покрытий в качестве эталона для нахождения величины b использовали данные по никелю из международной картотеки ICSD (карточка 53089). Сравнение с эталоном из базы данных рентгеноструктурного анализа использовано также в работе [8] и позволило оценить изменения ряда параметров кристаллической решетки покрытий в результате введения в электролит НА и МНА.

Значение периода элементарной решетки определяли путем экстраполяции зависимости a от $\cos^2\theta/\sin\theta$ к $\theta = 90^\circ$. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) покрытий рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера:

$$d = k\lambda/(\beta\cos\theta),$$

где k – постоянная Шеррера (для никеля с гранцентрированной кубической решеткой $k = 0,94$); $\lambda = 0,15406$ нм – длина волны рентгеновского излучения; β – величина физического уширения линии; θ – ее положение.

Полученные параметры кристаллических решеток и размеры ОКР для отражений (111) и (200) приведены в табл. 1. Из ее данных следует, что введение НА в электролит никелирования приводит к уменьшению размеров ОКР и увеличению параметра кристаллической решетки никелевого покрытия. Предварительное модифицирование поверхности НА усиливает эту тенденцию.

Таблица 1. Характеристики микроструктуры изучаемых Ni-покрытий

Состав покрытия	Отн. интенсивность hkl , %		Размер ОКР, нм		a , нм
	(111)	(200)	(111)	(200)	
Ni	84,1	100	17,14±0,86	13,65±0,68	0,35023±0,0005
Ni + HA	69,6	100	15,94±0,80	12,64±0,63	0,35111±0,0004
Ni + MHA	100	87,7	14,50±0,72	12,42±0,62	0,35136±0,0004

Полученные результаты согласуются с данными авторов [8] об уменьшении d и увеличении a покрытий при введении HA с концентрацией, близкой к использованной в наших экспериментах, в электролит хромирования.

Относительную микродеформацию кристаллической решетки покрытий рассчитывали по уравнению

$$\Delta a/a = \beta/(4\text{tg}\theta).$$

Полученные ее значения приведены в табл. 2, здесь же указаны величины микронапряжений Ni (111) в покрытиях, вычисленные, как и в работе [8], по формуле

$$\sigma = (\Delta a/a)E,$$

где E – модуль упругости.

Для определения значений σ модуль E оценивали по величине упругого восстановления отпечатка индентора Виккерса на поверхности покрытий по методу, описанному в [9] (в данной работе приведено решение контактной задачи Герца об упругом вдавлении шара в полупространство для жесткой четырехгранной пирамиды, внедряющейся в упругую поверхность образца).

Отпечатки индентора Виккерса на поверхности никелевого покрытия с MHA показаны на рис. 3.

По подобным атомно-силовым изображениям определяли глубины внедрения индентора и восстановленных отпечатков. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении микронапряжений покрытий при введении в электролит на-

Таблица 2. Величины микронапряжений покрытий

Состав покрытия	$\Delta a/a, 10^{-3}$	σ , МПа
Ni	5,53±0,17	778,8±23,4
Ni + HA	5,98±0,18	841,3±25,2
Ni + MHA	6,58±0,20	925,3±27,5

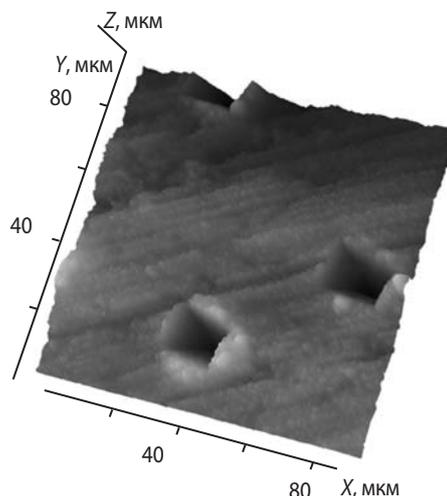


Рис. 3. Отпечатки индентора Виккерса на поверхности никелевого покрытия с модифицированными частицами наноалмаза

ноалмазов, которые еще более усиливаются при использовании MHA.

Рост микронапряжений в покрытиях с введением наноалмаза в электролит с концентрацией до 15 г/л также отмечен в работе [8], что объясняется внедрением HA в кристаллическую решетку металла с образованием твердого раствора. Это может обуславливать формирование внутренних напряжений сжатия в никелевом покрытии с введением в электролит алмазных наночастиц [10].

Исследования микротвердости никелевых покрытий показали, что в образцах с MHA она возросла в 1,3 раза по сравнению с данными для покрытий с HA ($HV = 3,49 \pm 0,10$ ГПа против $2,70 \pm 0,25$ ГПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что введение наноалмазов в электролит никелирования приводит к уменьшению размеров зерен и областей когерентного рассеяния, росту микронапряжений и увеличению параметра кристаллической решетки получаемых никелевых покрытий. Установлено, что предварительное модифицирование поверхности наноалмазов соединениями никеля усиливает изменения этих характеристик, тем самым обеспечивая повышение микротвердости никелевых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационно-го синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003.
2. Пат. 2004491 (РФ). Способ очистки детонационного алмаза / А. С. Чиганов, Г. А. Чиганова, Ю. В. Тушко, А. М. Ставер. 1993.
3. Чиганова Г. А., Чиганов А. С. // Журн. прикладной химии. 1998. Т. 71, № 11. С. 1832.
4. Мордвинова Л. Е., Чиганова Г. А., Чиганов А. С. // Сб. тр. 9-й Междунар. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (г. Санкт-Петербург, 22–23 апр. 2010 г.). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. Т. 4. С. 443.
5. Химиченко А. А., Исаков В. П., Лямкин А. И. // Сб. науч. трудов VII Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (г. Москва, 22–24 нояб. 2005 г.). М.: МИФИ, 2006. С. 283.
6. Пат. 2367596 (РФ). Способ обработки наноалмазов / Г. А. Чиганова, Л. Е. Мордвинова, И. А. Якимов. 2009.
7. Ананьева Е. Ю., Рогожин В. В. // Тез. докл. III Междунар. молодежной науч.-техн. конф. «Будущее технической науки» (г. Нижний Новгород, 26–27 мая 2004 г.). Н. Новгород: НГТУ, 2004. С. 286.
8. Верецагин А. Л., Золотухина И. И., Брыляков П. М. и др. // Сверхтвердые материалы. 1991. № 1. С. 46.
9. Кузнецова Т. А. // Сб. докл. VII Междунар. сем. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (Респ. Беларусь, г. Минск, 1–3 нояб. 2006 г.). Минск: Институт тепло- и массообмена НАНБ, 2006. С. 246.
10. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Остаточные напряжения в гальванических покрытиях. Тюмень: Фил. изд-ва «Тюменская правда», 1991.

УДК 621.785:669.1.08.29

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2014 г. **Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов**

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк

Статья поступила в редакцию 15.10.12 г., доработана 10.12.13 г., подписана в печать 16.12.13 г.

Д. А. Романов – канд. техн. наук, доцент кафедры физики СибГИУ (654007, Новокузнецк, ул. Кирова, 42).
Тел.: (3843) 78-43-91. E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru.

Е. А. Будовских – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: budovskih_ea@physics.sibsiu.ru.

В. Е. Громов – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. той же кафедрой.

Описан метод электровзрывного напыления электроэрозионно-стойких композиционных покрытий систем W–Cu, Mo–Cu, Ti–B–Cu, W–C–Cu, Mo–C–Cu. С помощью оптической интерферометрии, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа изучены рельеф их поверхности, особенности структуры и фазового состава. Установлено, что покрытия имеют когезивно-адгезионную связь с материалом контактной поверхности. Определены их параметры шероховатости. Показано, что толщина покрытий может регулироваться в широких пределах (до 2 мм) в зависимости от условий эксплуатации конкретной номенклатуры упрочняемых деталей, износостойкость увеличивается до 2 раз, а электроэрозионная стойкость в условиях искровой эрозии – до 10 раз по сравнению с электротехнической медью M00.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электроэрозионно-стойкие покрытия, шероховатость, микроструктура, фазовый состав.

There was described method of electroexplosive evaporation of electro erosion resistance composite coatings of systems W–Cu, Mo–Cu, Ti–B–Cu, W–C–Cu, Mo–C–Cu. With the use of optical interferometry, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis were studied relief of its surface and phase composition. There was defined that coatings have cohesive-adhesive bond with material of contact surface. There were determined parameters of undulation. Coating thickness could be regulating in wide range (up 2 mm) depending on service conditions of concrete nomenclature of hardenable articles. Abrasion hardness of coatings is increasing by 2 times, and electro erosion resistance in the conditions of spark erosion up to 10 times in comparison with electrical copper M00.

Key words: electroexplosive evaporation, electro erosion resistance coatings, undulation, microstructure, phase composition.