

Наноалмазы и их использование в композиционных гальванических покрытиях электрических соединителей

Ресурс контактных пар электрических соединителей в значительной степени определяется способностью поверхностей сопряженных пар сохранять свои эксплуатационные качества. Один из самых известных способов улучшения физико-механических свойств поверхности — это гальваническая (электрохимическая) модификация осаждением инородной металлической пленки с необходимыми для эксплуатации параметрами.

**Александр Сафонов
Леонид Сафонов**

Для технологической оснастки и контактных пар наиболее важными из таких характеристик являются износостойкость, коррозионная стойкость, равномерность покрытия по толщине, а для контактных пар — и обеспечение необходимых электрических свойств: низкого стабильного переходного сопротивления при малом контактном давлении и низкого коэффициента трения.

Введение

Один из основных способов улучшения гальванических покрытий, а по сути создания нового вида покрытий — получение гальванических покрытий с заключенными в них инородными частицами другой фазы. В соответствии с современными представлениями материаловедения, гальванические покрытия с включенными в их структуру инородными мелкодисперсными частицами другой фазы квалифицируются как композиционные. 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 присутствие в покрытии большого количества сверхтвердых частиц. Осаждаемые с металлом микрочастицы играют роль центров кристаллизации, поэтому чем меньше размер частиц, тем больше дисперсируется кристаллическая структура покрытия.

Возможность соосаждения наноалмазов с различными металлами была обнаружена еще в начале 80-х годов XX века: за счет внедрения этих частиц в кристаллическую решетку металлов получают композиционные электрохимические покрытия. В результате исследований электрохимических покрытий с добавлением наноалмазных (наноуглеродных) дисперсных фаз, была создана технология наноуглеродных покрытий.

С 1985 по 1992 год исследованиями в области получения наноалмазов занимались ФГУП «Электроимприбор» (г. Лесной) и ФГУП «ФНПЦ

Алтай» (г. Бийск). Дальнейшее развитие технологии получения наноалмазов проводилось в Санкт-Петербурге с 1993 по 2005 год совместно с ФГУП «СКТБ-Технолог» и Петербургским технологическим институтом, ЗАО «НПО Синта» (Минск), а также рядом других организаций.

С 2004 года началось активное внедрение технологии получения наноуглеродных гальванических покрытий в промышленности. В настоящее время данному направлению уделяется повышенное внимание, поскольку такие покрытия отличаются улучшенными физико-химическими и механическими свойствами по сравнению с традиционными покрытиями, в частности износостойкостью, микротвердостью, плотностью, коррозионной стойкостью, более низким коэффициентом трения, при этом сохраняя электрические параметры основного металла покрытия.

Электрохимические покрытия, модифицированные наноалмазами

Существующие технологии нанесения покрытий на поверхности деталей характеризуются большим разнообразием применяемых материалов, которые отличаются как по своим структурным и химическим свойствам, так и по способам нанесения. Варьируя химический состав и структуру покрытия, можно получить составы с необходимыми физико-механическими свойствами — с заданной коррозионной стойкостью, электропроводностью, коэффициентом трения, микротвердостью, интенсивностью изнашивания и т. п.

Одним из распространенных методов формирования композиционных покрытий с заданными свойствами считается электрохимическое осаждение покрытий из электролитов, содержащих соль осаждаемого металла и соответствующую дисперсную фазу (ДФ). Дисперсные наполнители, введенные в электролит, позволяют сформировать состав с соответствующими эксплуатационными свойствами. Состав электролита, свойства дисперсной фазы, режимы электролиза в значительной степени определяют физико-механические характеристики и качество покрытия.

Появление новой разновидности алмазного материала — ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза — значительно расширяет диапазон применяемых частиц дисперсной фазы (оксидов, карбидов, сульфидов и т. д.) для формирования композиционных электрохимических покрытий. Использование ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза в качестве дисперсной фазы, вводимой в различные электролиты, имеет большой потенциал в области разработки и совершенствования технологии нанесения нанокристаллических покрытий. Получение нанокристаллических покрытий возможно при осаждении широкого спектра металлов — хрома, никеля, меди, серебра, золота и других.

Однако при этом остается нерешенным ряд проблем, ограничивающих широкое практическое использование нанокристаллов в технологии электрохимического осаждения покрытий. Так, для повышения экономической эффективности процесса осаждения требуется снижение концентрации нанокристаллов в электролите, а для увеличения жизнеспособности электролита и повышения его седиментационной устойчивости необходимо обеспечить стабилизацию дисперсной фазы в электролите. Наряду с этим остается нераскрытой и степень влияния типа наноразмерного модификатора на процессы формирования структуры и свойств электрохимического покрытия.

В силу малого размера частиц нанокристаллов и невысокого их содержания в металлическом покрытии (0,5–1 мас.%) существенное повышение износостойкости, микротвердости, коррозионной стойкости не может быть обусловлено только твердостью алмаза. В основе повышения эксплуатационных свойств электрохимических покрытий, модифицированных нанокристаллами, лежит целый ряд позитивных изменений структуры нанокристаллического осадка. Наличие в покрытии чрезвычайно развитых по площади и прочных по химическим связям граничных слоев «металл-алмаз» обеспечивает не только износостойкость, но и повышенную микротвердость. Расчеты показывают, что в композиционном электрохимическом покрытии, содержащем 1 мас.% нанокристаллов со средней удельной поверхностью порядка 300 м²/г, площадь граничных слоев достигает 20–25 м²/см³. Высокая химическая и адсорбционная активность поверхности частиц нанокристаллов обеспечивает более высокий уровень упрочнения покрытий, чем поверхность любых других известных ультрадисперсных частиц. Таким образом, частицы нанокристаллов обеспечивают формирование подобных свойств поверхности раздела «металл-нанокристалл» и служат не слабым звеном, как это бывает с обычными примесями, а напротив, усиливающим и упрочняющим элементом в структуре композиционного покрытия.

В последние десятилетия наиболее востребованным в промышленности является хромовое металл-алмазное покрытие (ХМАП). По сравнению с классическим твердым хромированием ХМАП имеет более высокие технические характеристики (табл. 1).

Хромовые кластерные покрытия имеют сверхмалый размер кристаллов хрома (размер области когерентного рассеивания 6–10 нм; размер ОКР используется для оценки размеров кристаллитов в нанокристаллических порошках, обычно он на 10–15% ниже размера измеряемых зерен), что позволяет достигнуть полного копирования кластерным покрытием микрорельефа покрываемой поверхности, а также значительно увеличить предельные напряжения сдвигового и нормального отрыва покрытия от основы, повысить коррозионную стойкость покрытий за счет уменьшения их пористости.

При нанесении электрохимических хромовых покрытий, модифицированных нанокристаллами, следует иметь в виду, что поскольку частицы нанокристаллов характеризуются сильными адсорбционными свойствами, седиментационная устойчивость дисперсной фазы существенно изменяется при длительной эксплуатации электролита, что со временем негативно отражается на качестве покрытия.

При исследовании различных моделей соосаждения с хромом инертных мелкодисперсных частиц определялись факторы, влияющие на качество получаемых покрытий. В результате к числу наиболее значимых факторов при получении композиционных электрохимических покрытий на основе хрома отнесен эффект поляризации катода (катодная поляризация — это смещение потенциала катода в отрицательную сторону при прохождении катодного тока; установлено, что при прочих равных условиях разряд ионов металла при более электроотрицательном потенциале приводит к образованию кристаллических осадков более тонкой структуры).

Таблица 1. Сравнительные характеристики хромовых покрытий

Характеристика	Стандартное хромирование	ХМАП
Микротвердость	800–1100 НВ	950–1400 НВ
Износостойкость	По ГОСТу	Увеличение в 2,5–5 раз
Коэффициент сухого трения	До 0,2	До 0,09
Коррозионная стойкость	По ГОСТу	Выше в 1,5–2 раза
Максимальная рабочая температура, °С	+700	+1080
Адгезия к металлической основе	По ГОСТу	Выше на 30–75%
Толщина покрытия, мкм	0,5–500	0,5–1000

В ходе исследования влияния катодного процесса на осаждение композиционных электрохимических хром-алмазных покрытий в качестве дисперсной фазы использовались: порошок химически очищенных УДА и шихта алмазосодержащая марки ША-А ТУ РБ 1000561180.003-2003, полученные детонационным способом.

Характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хром-алмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит нанокристалла. При введении очищенного алмаза происходит смещение потенциалов в область более отрицательных значений за счет возрастания электрического сопротивления в прикатодной области, что увеличивает катодную поляризацию. Применение перемешивания электролита, содержащего УДА в процессе осаждения, дополнительно усиливает катодную поляризацию. Введение в электролит хромирования в качестве дисперсной фазы алмазно-графитовой шихты приводит к смещению потенциала катода в область менее отрицательных значений, причем по мере увеличения концентрации шихты наблюдается частичное блокирование процессов восстановления ионов хрома в прикатодной области. Следствием этого является некоторое изменение диапазонов получения различных видов хромовых покрытий. Такое специфическое влияние дисперсной фазы на условия катодной поляризации приводит к изменению структуры получаемых покрытий. В частности, установлено, что покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазно-графитовой шихты ША-А, имеют мелкодисперсную структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования антифрикционных и антикоррозионных свойств. Добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза УДА способствует формированию структуры покрытия с большой твердостью и износостойкостью.

В настоящее время разработаны многокритериальные эмпирические математические модели технологических процессов нанесения износостойких электрохимических хром-алмазных покрытий на детали триботехнического назначения при различных типах дисперсных фаз (ДФ) в электролите (УДА/ША-А).

Структура и свойства композиционных электрохимических хромовых покрытий, модифицированных нанокристаллами

Исследование структурных характеристик покрытий позволяет прогнозировать триботехнические и физико-механические свойства покрытий деталей, а также выявить их связь с технологическими факторами и обосновать режимы нанесения композиционных покрытий.

В результате исследования структуры фазового состава и микротвердости гальванических хромовых слоев, полученных с использованием электролитов, содержащих различные концентрации нанокристаллов, установлено, что хром-алмазные слои, осажденные из электролитов, содержащих добавки наноразмерных частиц УДА/ША-А, характеризуются высоким уровнем искаженности кристаллической решетки, изльченностью зеренной структуры и повышенными значениями микротвердости. Наиболее высокие значения микротвердости осажденного хрома регистрируются при использовании электролита, содержащего $Ca = 5,1$ г/л модифицирующих добавок. Дальнейшее повышение содержания частиц нанокристаллов в электролите приводит к увеличению концентрации дефектов кристаллической решетки осажденного хром-алмазного слоя, уменьшению его текстурированности и некоторому понижению твердости.

Более высокая микротвердость покрытий, полученных из электролитов с УДА/ША-А, по сравнению со стандартным хромовым покрытием объясняется меньшими размерами микрокристаллитов и дисперсным упрочнением в результате включения наночастиц алмаза в состав покрытий. Снижение микротвердости покрытия, полученного из элек-

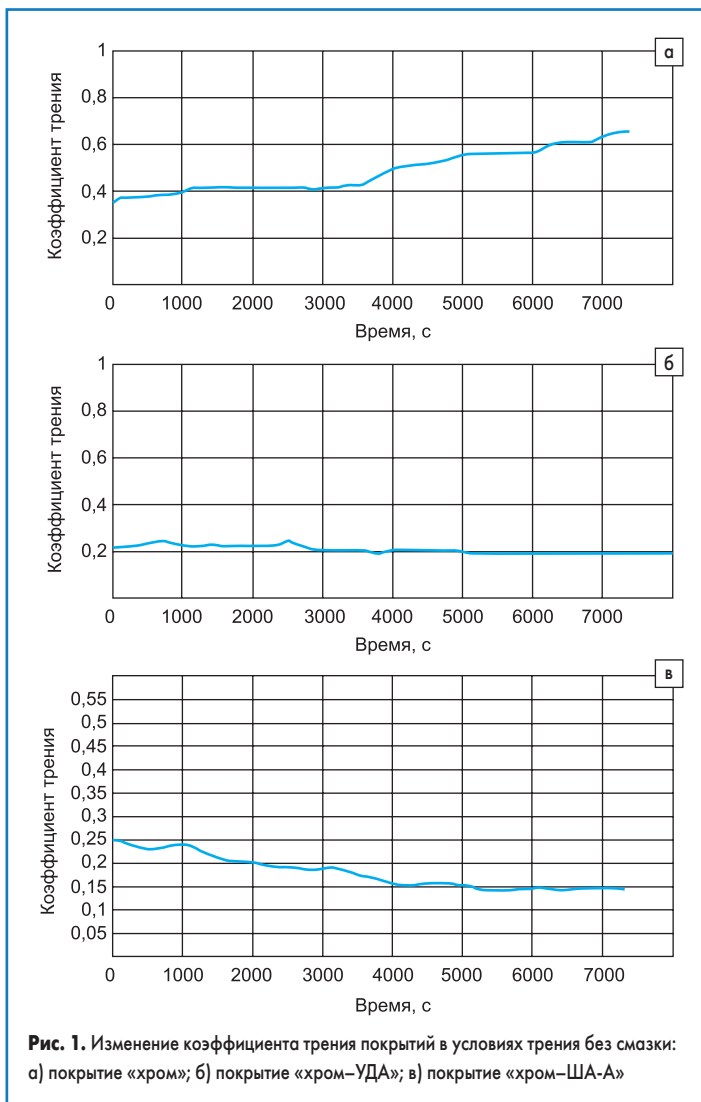


Рис. 1. Изменение коэффициента трения покрытий в условиях трения без смазки: а) покрытие «хром»; б) покрытие «хром–УДА»; в) покрытие «хром–ША-А»

тролита с шихтой ША-А, по сравнению с покрытием, осажденным из хромового электролита с УДА, может быть связано с особенностями структуры покрытия, представляющей собой скопление отдельных агломератов микрокристаллитов, и наличием микропор в покрытии.

Испытания исследуемых покрытий в режиме трения без смазки и граничного (с капельной подачей масла И-40А) трения при удельной нагрузке $P_a = 0,5$ МПа и скорости скольжения $V = 0,5$ м/с, при длительности испытаний 120 мин для трения без смазки и 250 мин — для граничного трения показали следующие результаты.

На начальной стадии испытаний в режиме трения без смазки значение коэффициента трения для хромового покрытия составило порядка $f = 0,36–0,38$, в процессе испытаний оно постепенно возросло до уровня $f = 0,60–0,65$. Для обоих вариантов модифицированных покрытий начальный уровень коэффициента трения отличался более низкими значениями $f = 0,14–0,18$. При этом покрытие «хром–ША-А» при несколько более высоком ($f = 0,25–0,26$) начальном значении коэффициента трения в сравнении с покрытием «хром–УДА» ($f = 0,21–0,22$) отличалось более низким коэффициентом трения на заключительной стадии испытаний ($f = 0,14–0,16$) в сравнении с $f = 0,18–0,19$ для покрытия «хром–УДА» (рис. 1).

Стандартное хромовое покрытие с его относительно низкой твердостью не обладает достаточно высокой сопротивляемостью механическому внедрению вершин микронеровностей контртела в процессе трибозаимодействия, что способствует развитию абразивно-механического процесса изнашивания и постепенно возрастающему коэффициенту трения за счет увеличивающегося числа очагов микросхватывания. Модифицирование хромового покрытия добавками УДА или ША-А в 1,4–1,8 раза снижает начальный уровень коэффициента трения. При этом, несмотря на внешне схожее проявление усиления антифрикционных свойств хромовых покрытий с наноалмазами обоих видов, механизм модифицирующего действия различен. В то время как

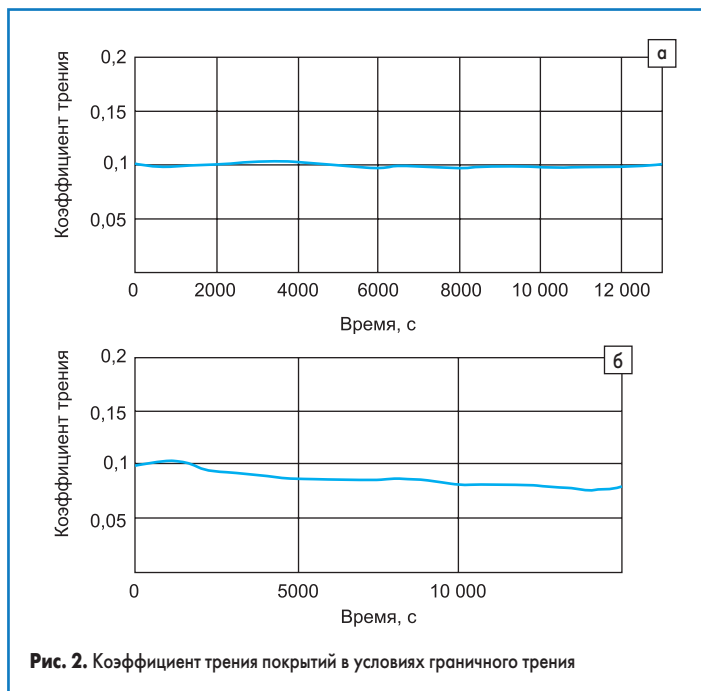


Рис. 2. Коэффициент трения покрытий в условиях граничного трения

для покрытия «хром–УДА» снижение коэффициента трения, прежде всего, связано с увеличением твердости покрытия и снижением абразивно-механической составляющей силы трения, для покрытия типа «хром–ША-А» повышение антифрикционных свойств обусловлено наличием графитоподобных структур в составе добавки. Падение значений коэффициента трения в процессе испытаний у модифицированных покрытий вызвано снижением шероховатости поверхности трения, повышением площади фактического контакта и уменьшением вследствие этого удельной нагрузки в зоне трения. При этом более высокое начальное значение коэффициента трения для покрытия «хром–ША-А» может объясняться большей шероховатостью его поверхности на начальной стадии испытаний, а более резкое его снижение обусловлено лучшей прирабатываемостью этого относительно мягкого покрытия.

Изменение коэффициента трения в процессе триботехнических испытаний в режиме граничного трения представлено на рис. 2.

На представленных графиках видно, что для условий трения без смазки модифицирование хромового покрытия снижает коэффициент трения в 1,6–4,6 раза и интенсивность изнашивания в 8–12 раз, а в условиях граничного трения для покрытия «хром–УДА» коэффициент трения на 25–30% ниже, чем у обычного хромового покрытия, а интенсивность изнашивания уменьшается в 2,9 раза.

Зависимость триботехнических свойств гальванических покрытий из чистого хрома и покрытий, полученных из электролита с концентрацией УДА $C_a = 5,1$ г/л, представлена в таблице 2 (указаны условия смазывания и нагрузочно-скоростные режимы трения). Оценка коэффициента трения и интенсивности изнашивания осуществлялась на основании триботехнических испытаний на базе 10 000 м пути трения. Скорость трения варьировалась в пределах $V = 1–4$ м/с. Удельная нагрузка была выбрана из диапазона $P_a = 0,5–3$ МПа. Испытания проводились в режиме трения без смазки и в условиях капельной смазки маслом И-40А. В качестве контртела использовалась закаленная сталь 45 (твердость HRC 42–45) с шероховатостью поверхности $Ra 0,32$. Коэффициент трения оценивался на стадии установившегося трения,

Таблица 2. Результаты триботехнических испытаний гальванических покрытий при трении без смазки

Тип покрытия	Удельная нагрузка P_a , МПа	Коэффициент трения f при скорости скольжения			Интенсивность изнашивания $J \times 10^{-4}$ при скорости скольжения		
		1 м/с	2,5 м/с	4 м/с	1 м/с	2,5 м/с	4 м/с
без УДА	0,5	0,65	0,38	0,28	5,1	9,3	12,6
	1	0,67	0,44	0,4	13,6	20,8	19,4
с УДА	0,5	0,22	0,18	0,15	0,5	1,1	2,1
	1	0,28	0,24	0,22	1,4	2	2,9

расчет интенсивности изнашивания осуществлялся на основании результатов изнашивания образцов до и после испытаний.

В результате исследований установлено, что хром-алмазное покрытие характеризуется в среднем в 1,8–2,9 раза более низким коэффициентом трения, чем «чистый» хром. Уменьшение коэффициента трения для композиционного электрохимического покрытия «хром–УДА» можно объяснить более благоприятной морфологией поверхности. Имеющиеся в осаденных из алмазосодержащих электролитов поверхностные субмикронные углубления повышают маслоудерживающую способность электрохимических покрытий.

На величину коэффициента трения оказывают влияние скорость скольжения и удельная нагрузка. С повышением скорости скольжения коэффициент трения снижается, однако эффект от модифицирования покрытия при этом также уменьшается. Для образцов с обычным хромовым покрытием зависимость интенсивности изнашивания от условий трения имеет нестабильный характер. Так, из приведенных данных следует, что износ образцов с базовым хромовым покрытием при скорости скольжения $V = 2,5$ м/с и такой же нагрузке несколько выше, чем ожидалось. Такое несоответствие по износостойкости объясняется тем, что при испытаниях на режимах $P_a = 1$ МПа и $V = 2$ м/с наблюдалось наволакивание на хромированную поверхность материала контртела.

По мере роста скорости скольжения интенсивность изнашивания модифицированного гальванического хрома имеет устойчивую тенденцию к увеличению удельной нагрузки, однако уровень ее значений в 6–10 раз ниже, чем для немодифицированного покрытия. Таким образом, использование наноалмазов для модифицирования хромовой матрицы позволяет в режиме трения без смазки снизить коэффициент трения пары «гальванический хром – закаленная сталь», что увеличивает работоспособность трибосопрежения в жестких условиях эксплуатации без подвода смазочного материала.

Анализ результатов испытаний гальванических хромовых покрытий в условиях граничной смазки, при аналогичных условиях нагружения и скоростей скольжения, показывает, что модифицирование покрытий введением в состав электролита наноалмазов повышает антифрикционные и противоизносные свойства покрытий (табл. 3).

При данных режимах испытаний было выявлено улучшение антифрикционных свойств модифицированных покрытий в среднем на 20–65%, а интенсивность изнашивания хром-алмазного покрытия оказалась в 1,6–1,9 раза ниже, чем для «чистого» хромового покрытия.

Повышение антифрикционных свойств электрохимических покрытий низкотемпературной химической обработкой с применением наноалмазов

Низкотемпературная химическая обработка (НХО) для алмазосодержащих материалов осуществляется при температурах ниже начала структурных превращений, то есть ниже $+700$ °С. К числу эффективных методов НХО относится базирующаяся на эффекте Ребиндера обработка в водных растворах. При формировании пленки определенного состава и структуры можно создать поверхностное упрочнение (эффект Роско) и снизить сопротивление сдвигу при трении (эффект Ребиндера, Бернала и др.); причем эффект Ребиндера реализуется только в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Согласно молекулярно-механической теории трения можно достичь повышения износостойкости поверхности, выполнив два основных условия: необходимо иметь высокую твердость поверхности и низкую прочность ее адгезионной связи с соприкасающейся поверхностью трения. Наноструктурированные материалы и покрытия облегчают разрыв адгезионных соединений в зоне трения, в то же время обеспечивая высокую твердость поверхности. Покрытия, сформированные методом низкотемпературной химической обработки, имеют наноструктуру и обладают твердосмазочными свойствами (сверхпластичностью).

Предложенный способ упрочнения деталей трибосопрежений путем химической обработки их поверхности в кипящем растворе металлов и неметаллосодержащих компонентов и последующей изотермической выдержки распространяется на любой вид деталей, он стабилен, отличается малым расходом компонентов и высокой производительностью.

Для реализации процесса НХО используется насыщающая порошковая смесь на основе оксидов тугоплавких металлов (титана молибдена),

Таблица 3. Результаты триботехнических испытаний хромовых покрытий при трении в условиях граничной смазки

Тип покрытия	Удельная нагрузка P_a , МПа	Коэффициент трения f при скорости скольжения			Интенсивность изнашивания $J \cdot 10^{-08}$ при скорости скольжения		
		1 м/с	2,5 м/с	4 м/с	1 м/с	2,5 м/с	4 м/с
без УДА	0,5	0,072	0,063	0,051	7,4	11,6	15,3
	1	0,095	0,074	0,066	8,5	14,7	18,1
	2	0,101	0,081	0,073	10,6	17,2	22,4
	3	0,115	0,092	0,095	13,8	20,8	28,9
с УДА	0,5	0,052	0,043	0,037	3,9	6,5	9,9
	1	0,077	0,050	0,043	5,1	8,6	11,5
	2	0,091	0,063	0,064	6,6	10,3	13,4
	3	0,096	0,072	0,066	7,9	13,4	17,8

наноразмерная алмазо-графитная шихта ША-А и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для приготовления рабочего водного раствора применяются специальные технологические приемы для диспергирования конгломератов и повышения поверхностной активности компонентов. Перед тем как ввести в воду оксиды титана и молибдена, их активизируют, измельчая в механических мельницах. Затем компоненты кипятят в течение 4–8 ч при температуре $+96...+98$ °С до достижения кислотности раствора рН 4,5–5. Алмазно-графитовую шихту ША-А до введения в рабочий раствор подвергают ультразвуковой обработке в водной суспензии при следующих режимах: сила тока — 0,3 А; частота — 44 кГц; продолжительность — 7 мин.

Процесс низкотемпературной химической обработки включает следующие операции:

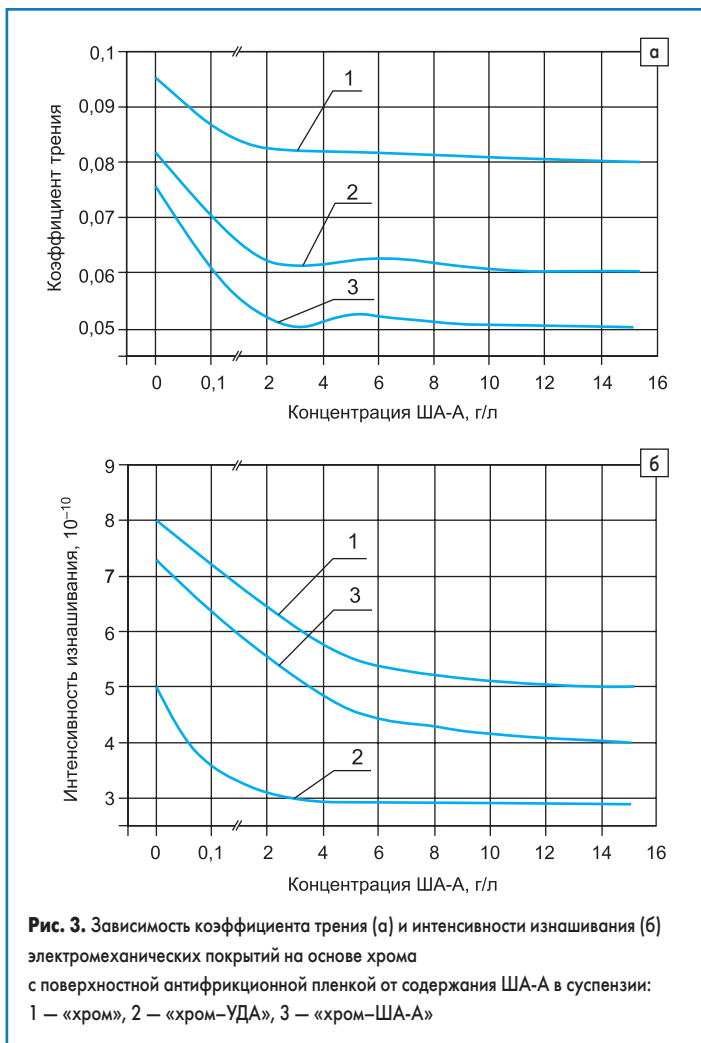
- обезжиривание поверхности;
- промежуточная промывка;
- специальная обработка в кипящем растворе при $+96...+98$ °С в течение 40–60 мин;
- окончательная промывка;
- обезвоживание поверхности при температуре $+130...+150$ °С.

Формирование на поверхности электролитического покрытия антифрикционной пленки позволяет снизить зависимость коэффициента трения от нагрузочных режимов трения.

Из сравнения антифрикционных и противоизносных свойств покрытий из «чистого» хрома и хром-алмазных покрытий с НХО-пленкой, нанесенной из раствора, содержащего добавку в виде частиц ША-А, следует, что добавление частиц ША-А в раствор оксидов тугоплавких металлов повышает как антифрикционные, так и противоизносные свойства электрохимических покрытий на основе хрома. Антифрикционные свойства резко возрастают уже при небольших ($Ca = 0,5$ г/л) концентрациях шихты ША-А в растворе оксидов, затем наступает стадия стабилизации коэффициента трения от $f = 0,09$ до $f = 0,082$ (для покрытия «хром»), от $f = 0,085$ до $f = 0,06$ (для покрытия «хром–УДА») и от $f = 0,08$ до $f = 0,052$ (для покрытия «хром–ША-А») (рис. 3).

Улучшение противоизносных свойств электрохимических покрытий на основе хрома при нанесении на них антифрикционной пленки из раствора с различным содержанием ША-А происходит не так резко, однако тенденция к снижению интенсивности изнашивания покрытий наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций ША-А в растворе оксидов тугоплавких металлов. Например, по мере увеличения содержания ША-А в растворе от $Ca = 0$ до $Ca = 15$ г/л интенсивность изнашивания падает с $J = 8,3 \cdot 10^{-10}$ до $J = 5,4 \cdot 10^{-10}$ для «чистого» хромового покрытия, с $J = 7,5 \cdot 10^{-10}$ до $J = 4,2 \cdot 10^{-10}$ для композиционного покрытия «хром–УДА» и с $J = 4,95 \cdot 10^{-10}$ до $J = 3,2 \cdot 10^{-10}$ для композиционного покрытия «хром–ША-А». В то же время следует отметить, что наиболее интенсивно (до 80–90% от общего роста) повышение износостойких покрытий происходит при увеличении концентраций УДА в растворе от $Ca = 0$ до $Ca = 5$ г/л.

Таким образом, введение наноалмазов является эффективным модификатором оксидосодержащих поверхностных пленок, осаждаемых на хромовое покрытие при НХО. Оптимальное содержание наноалмазов в растворе оксидов тугоплавких металлов, предназначенных для НХО хромовых покрытий, находится в пределах $Ca = 0,5–50$ г/л. Использование более концентрированных растворов экономически нецелесообразно.


Таблица 4. Сравнительные характеристики различных типов покрытий

Наименование показателя	Тип покрытия		
	хром	хром–УДА (5 г/л)	хром–алмаз+НХО
Толщина, мкм	49–53	28–30	35–37 (общая)
Микротвердость, МПа	8500–8600	12 300–12 600	11 800–12 000
Коэффициент граничного трения по стали	0,083–0,9	0,075–0,078	0,058–0,6
Относительная износостойкость	1	1,5–1,6	1,8–2,4

Модифицированная подобным образом поверхность обладает повышенным сопротивлением износу, так как разрушение микроконтактов при трении модифицированных поверхностей происходит легко, без распространения на окружающие области и перехода в задиры. Механизм модифицирующего действия нанесенной пленки заключается в обогащении поверхности трения оксидами, имеющими более низкую энергию сдвига.

Положительный эффект от формирования комбинированного композитного слоя «хром–алмазное покрытие — оксидосодержащая пленка» по сравнению с «чистым» хромом состоит в снижении на 40–55% коэффициента трения и повышении износостойкости в 1,8–2,4 раза (табл. 4).

Заключение

Сегодня особое значение приобретает создание инновационных упрочняющих покрытий, которые смогли бы объединить в себе такие качества, как высокая износ- и коррозионная стойкость, особенно в условиях абразивного износа и в узлах трения, низкий коэффициент трения, высокая технологичность и низкая стоимость. Для решения данной технической задачи широко используется твердое хромирование. Однако технология хром–алмазного покрытия, применяемая на предприятиях атомной отрасли и оборонного комплекса с конца

1990-х годов, позволяет значительно улучшить физико-механические показатели твердого хромирования. Так, износостойкость наноалмазного хромирования, по сравнению с твердым хромированием, увеличивается в 1,8–2,4 раза, а коэффициент трения уменьшается на 40–55%. Благодаря своей менее пористой структуре и высокой адгезии к основному металлу наноалмазное хромирование имеет и более высокую коррозионную стойкость.

Получение композиционных покрытий методом соосаждения мелкодисперсных частиц с металлом (например, с хромом) гальваническим способом известно давно. Однако, поскольку электролиты хромирования являются сильно окислительными средствами, выбор материала для соосаждения с хромом достаточно узок. Наноалмазные частицы, полученные детонационным способом, представляют собой наиболее перспективный материал благодаря таким свойствам алмаза, как сверхтвердость, низкий коэффициент трения, высокая теплопроводность и химическая инертность. Эти свойства алмаза очень важны, но недостаточны при выборе алмаза в качестве модификатора покрытий.

Две основные характеристики наноалмазов детонационного синтеза, а именно малый размер частиц (4–10 нм), что определяет их высокую удельную поверхность (450–600 м² на 1 грамм порошка), и весьма высокая поверхностная активность, обусловленная функциональными группами на их поверхности, определяют способность наноалмаза модифицировать различные материалы, в которых они распределены, изменяя физико-химические и механические свойства этих материалов. Получение алмазно-кластерного покрытия основано на способности наноалмазов размерами 4–10 нм соосаждаться с металлами при их электрохимическом и химическом восстановлении из растворов их солей. Это приводит к образованию двухфазного композиционного электрохимического покрытия, состоящего из металлической матрицы и внедренных в нее дисперсных частиц наноалмазов, которое характеризуется повышенной твердостью и обладает высокоизносными и триботехническими характеристиками. Именно данные свойства и стали основой при создании технологии получения композиционных наноалмазных хромовых покрытий.

Кластерные материалы (наноалмазы) существенно меняют процесс осаждения металлов, что, в свою очередь, изменяет структуру износостойкого покрытия на мелкозернистую с высокой адгезией. Вследствие чего качественно улучшена укрывистость и достигнуто полное копирование микрорельефа покрываемой поверхности, а это значительно увеличивает предельные напряжения сдвигового и нормального отрыва гальванического покрытия от основы.

Литература

- ГОСТ 9.301-86 «Покрытия металлические и неметаллические органические. Общие требования».
- ГОСТ 9.302-88 «Покрытия металлические и неметаллические органические. Методы контроля».
- Верещагин А. Л. Свойства детонационных наноалмазов. Изд-во Ал. ГТУ. Барнаул, 2005.
- Виноградов С. С. Организация гальванических производств. М.: Глобус, 2002.
- Витязь П. А. и др. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Беларусь: Наука, 2013.
- Витязь П. А., Жорник В. И., Комаров А. И., Комарова В. И. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. МИФИ, 2002.
- Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб ГТУ. СПб, 2003.
- Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 20. № 7.
- Исаков В. П., Лямкин А. И., Никитин Д. А. Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий хрома с наноалмазами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5.
- Кудрявцев В. Н., Солодкова Л. Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2002.
- Штеммос Р. Г. Технология нанесения износостойких композиционных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов. Автореферат. Из-во БНТУ. Минск, 2013.