

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Н. П. ИВАНОВА*, И. М. ЖАРСКИЙ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь

Изучена возможность электрохимического получения композиционных алмазосодержащих покрытий на никелевой связке из сульфатно-хлоридного и ацетатно-хлоридного электролитов при стационарном и импульсном режимах электролиза. Показано, что использование импульсного режима электролиза позволяет значительно ускорить осаждение алмазосодержащего никелевого покрытия при снижении рабочей температуры электролита до комнатной.

Введение. Разработка промышленной технологии синтеза алмазов, а также электрохимическая очистка алмазов из реакционных спеков способствовали росту практического использования алмазно-абразивного инструмента в машиностроительной, электронной, приборостроительной и других отраслях промышленности [1]. Наряду с традиционными методами изготовления алмазного инструмента, среди которых наиболее широко распространен метод порошковой металлургии, появились новые – алмазосодержащий прокат, формирование алмазосодержащих слоев под давлением. Успешно развивается электрохимический метод получения алмазосодержащих слоев, основными достоинствами которого являются возможность точного контроля технологического процесса и качества получаемых изделий, создание инструмента любого профиля и размеров со сплошным и прерывистым рабочим слоем, использование сравнительно простой по конфигурации и несложной в изготовлении технологической оснастки [2, 3].

Для получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе никеля, в основном, используют два электролита: сульфатно-хлоридный и сульфатный. Сульфатно-хлоридный электролит прост по составу, отличается технологичностью, надежностью, нетоксичностью и позволяет получать осадки хорошего качества в широком диапазоне температур и плотности тока, но электролит очень чувствителен к небольшим изменениям кислотности. При показателе pH < 4 происходит значительное выделение водорода, который перемешивает прикатодный слой и не дает зернам алмаза прикрепляться к корпусу инструмента. При показателе pH > 5,2 осадки полу-

чаются хрупкими, не выдерживают больших механических нагрузок [4].

Введение в сульфатно-хлоридный электролит ацетата никеля вместо борной кислоты позволяет повысить скорость осаждения никелевого покрытия с 1 до 3 мкм/мин и получить при этом покрытия с выраженным шелковисто-матовым эффектом, низкими внутренними напряжениями и высокой твердостью [5].

Переход от постоянного тока к периодическому различной формы (пульсирующий, асимметричный, импульсный), в том числе с регулируемой составляющей, благоприятно сказывается на структуре электроосаждаемых металлов [6, 7]. При формировании КЭП режим электролиза влияет на выделение основного компонента (металла матрицы) и соосаждение дисперсной фазы электролита-суспензии, изменяя их поверхностные свойства в околоскатодном пространстве или состоянии, структуру и морфологию поверхности катода. Поэтому использование нестационарных режимов электролиза может иметь решающее значение в практике получения КЭП и нанесения покрытий на детали сложной конфигурации.

Методы испытаний. Для получения алмазосодержащих никелевых покрытий использовались электролиты ниже приведенных составов.

Ацетатно-хлоридный электролит:

Ni(CH ₃ COO) ₂ ·7H ₂ O	185 г/л;
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 г/л;
лаурилсульфат натрия	0,1 г/л;
pH	4–5;

Сульфатно-хлоридный электролит:

NiSO ₄ ·7H ₂ O	250 г/л;
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 г/л;

* Автор, с которым следует вести переписку.

H₃BO₃ 30 г/л;
 pH 4–5,2.

Для приготовления электролитов использовались реактивы марки «х». Процесс получения КЭП осуществлялся из суспензии при одновременном осаждении металла и частиц второй фазы, диспергированной в электролите и находящейся в нем во взвешенном состоянии. В качестве второй фазы использовался алмазный порошок зернистостью 125/100 концентрацией 20 г/л. Катодами для осаждения КЭП служили стальные образцы, предварительно обезжиренные и протравленные в растворе соляной кислоты, содержащем в качестве ингибитора коррозии уротропин. В качестве анодов использовался никель, помещенный в чехлы из хлорированной ткани.

Процесс получения КЭП осуществлялся в три этапа: предварительное никелирование при плотности тока 1,5 А/дм², толщина покрытия 5 мкм; прикрепление алмазного порошка при плотности тока 0,4–0,7 А/дм² при непрерывном перемешивании суспензии магнитной мешалкой, толщина слоя 16–18 мкм; закрепление слоя никеля при плотности тока 2 А/дм², толщина слоя 55 мкм. Температура электролита 50±2 °С поддерживалась с помощью термостата У2С; подача тока осуществлялась от источника питания Б5-50 и контролировалась амперметром М2018.

Для осуществления импульсного режима электролиза использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором напряжений ПР-8; плотность тока в импульсе изменялась в пределах 20–50 А/дм²; время импульса – 1–50 мс; время паузы 20–500 мс. Электроосаждение проводили из сульфатно-хлоридного электролита с алмазным порошком зернистостью 63/80 при концентрации 15 г/л.

Исследуемыми параметрами композиционных покрытий являлись коррозионная стойкость, микротвердость, износостойкость, число алмазных зерен на единице поверхности и количество алмазного порошка, включенного в гальванический осадок. Для определения коррозионной стойкости использовался весовой метод с погружением образца покрытия в 3% раствор NaCl. Твердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3. Число алмазных зерен на единице поверхности определялось с помощью микроскопа отраженного света «Эмигнос-21». Для определения процентного содержания алмазного порошка в покрытии использовался метод растворения образца в растворе азотной кислоты с последующей фильтрацией и сжиганием обеззоленного фильтра [3]. Сравнительная оценка износостойкости покрытий производилась с помощью специально разработанной установки при воздействии на испытуемую поверхность нагрузки массой 100 г при вращении образца со скоростью 9,6 об/мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Как показали результаты исследований, бо-

лее высокой твердостью обладают никелевые покрытия, полученные из ацетатно-хлоридного электролита, причем с увеличением плотности тока значение микротвердости проходит через максимум. Коррозионная стойкость никелевых покрытий хорошо коррелирует с зависимостью микротвердости от плотности тока, последняя является определяющим фактором структуры гальванического осадка.

Алмазосодержащие никелевые покрытия обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с никелевыми осадками, причем минимальная скорость коррозии соответствует наибольшему содержанию алмазных зерен в покрытиях, полученных как в ацетатно-, так и в сульфатно-хлоридном электролитах (рис. 1).

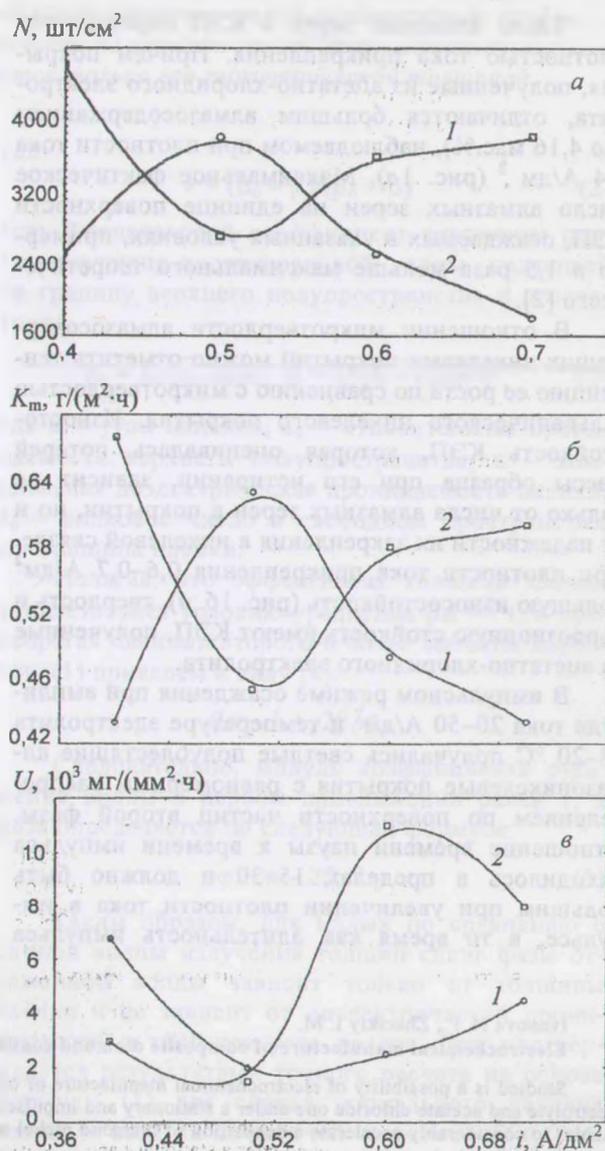


Рис. 1. Зависимость количества зерен алмазного порошка в никелевом покрытии (а), коррозионной стойкости (б) и износостойкости КЭП (в) от плотности тока прикрепления электролитов: 1 – ацетатно-хлоридного; 2 – сульфатно-хлоридного

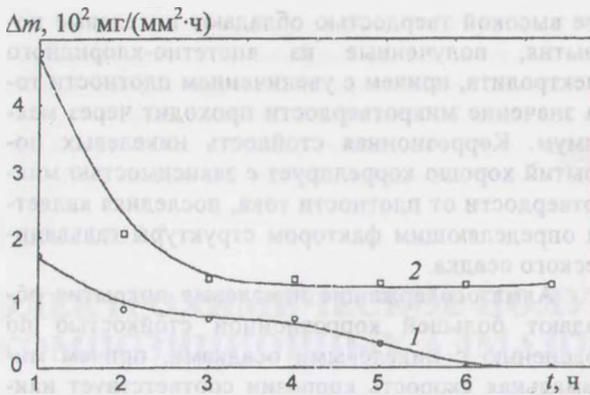


Рис. 2. Зависимость износостойкости КЭП от времени испытания покрытий, полученных при следующих условиях: 1 - $i_n = 25$ А/дм², $t_n = 1$ мс, $t_p = 20$ мс, 2 - $i_n = 30$ А/дм², $t_n = 20$ мс, $t_p = 500$ мс

Число алмазных зерен в КЭП определяется плотностью тока прикреплению. Причем покрытия, полученные из ацетатно-хлоридного электролита, отличаются большим алмазосодержанием (до 4,16 мас. %), наблюдаемом при плотности тока 0,4 А/дм² (рис. 1а). Максимальное фактическое число алмазных зерен на единице поверхности КЭП, осаждаемых в указанных условиях, примерно в 1,5 раза меньше максимального теоретического [2].

В отношении микротвердости алмазосодержащих никелевых покрытий можно отметить тенденцию ее роста по сравнению с микротвердостью гальванического никелевого покрытия. Износостойкость КЭП, которая оценивалась потерей массы образца при его истирании, зависит не только от числа алмазных зерен в покрытии, но и от надежности их закрепления в никелевой связке. При плотности тока прикреплению 0,6–0,7 А/дм² большую износостойкость (рис. 1б, в), твердость и коррозионную стойкость имеют КЭП, полученные из ацетатно-хлоридного электролита.

В импульсном режиме осаждения при амплитуде тока 20–50 А/дм² и температуре электролита 18–20 °С получались светлые полублестящие алмазониелевые покрытия с равномерным распределением по поверхности частиц второй фазы. Отношение времени паузы к времени импульса находилось в пределах 15–30 и должно быть большим при увеличении плотности тока в импульсе, в то время как длительность импульса

должна уменьшаться для избежания диффузионных ограничений при электролизе. Наибольшей износостойкостью обладают КЭП, полученные при длительности импульса 1 мс, плотности тока в импульсе 25 А/дм², времени паузы 20 мс (рис. 2).

Выводы. Таким образом, электрохимический метод получения КЭП из ацетатно-хлоридного и сульфатно-хлоридного электролитов никелирования с возможностью регулирования толщины и физико-химических свойств покрытия может быть рекомендован для изготовления инструмента на гальванической связке.

Использование импульсного режима электролиза позволяет значительно ускорить осаждение алмазосодержащего никелевого покрытия при снижении рабочей температуры электролита до комнатной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прудников Е. Л. Инструмент с алмазногальваническим покрытием. Москва: Машиностроение (1985)
2. Сайфулин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. Москва: Химия (1972)
3. Лукашев Е. Л. Исследование состава и кинетики осаждения алмазосодержащих композиционных электрохимических покрытий на основе никеля // *Электрохимия*, 30 (1994), № 1, 93–97
4. Прудников Е. Л., Зарицкий А. С. Исследование электроосаждения никеля с алмазным порошком // *ЖПХ*, 55 (1978), вып. 8, 1789–1792
5. Дахов В. Н., Цупак Т. Е. Перспективы использования разбавленных ацетатных электролитов никелирования // *Тез. докл. Киров* (1991), 69–70
6. Абдуллин И. А., Головин В. А. Особенности формирования композиционных электрохимических покрытий в режиме периодического знакопеременного тока // *Защита металлов*, 23 (1987), № 4, 686–688
7. Давлиев М. М., Петров Г. П. и др. Концентрационные эффекты и особенности формирования композиционных электрохимических покрытий в режимах периодического тока с обратной составляющей // *Электронная обработка материалов* (1986), № 3, 26–28

Ivanova N. P., Zharskiy I. M.

Electrochemical manufacture of composite diamond coatings.

Studied is a possibility of electrochemical manufacture of composite diamond coatings on a nickel binder from sulphate-chloride electrolyte and acetate-chloride one under a stationary and impulse electrolysis modes. Shown is that using an impulse electrolysis mode enables to considerably accelerate a deposition of diamond nickel coating when an operating temperature of the electrolyte is lowered to a room one.