

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ “МИСиС”

На правах рукописи

Маслов Анатолий Львович

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВЯЗОК
ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕГО АЛМАЗНО-ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ИНСТРУМЕНТА, УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ
ПОРОШКАМИ АЛМАЗА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат технических наук, доцент
Полушин Н.И.

Москва 2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 Аналитический обзор литературы.....	15
1.1 Алмазный инструмент и методы его изготовления	15
1.1.1 Виды алмазных инструментов и связок	15
1.1.2 Алмазно-гальванический инструмент: преимущества и недостатки	17
1.1.3 Схема производства алмазно-гальванического инструмента	18
1.1.4 Электролиты, применяемые при производстве алмазно- гальванического инструмента	21
1.2 Дисперсное упрочнение электрохимических покрытий.....	24
1.2.1 Получение дисперсно-упрочненных гальванических покрытий.....	26
1.2.2 Использование нанодиазмов для упрочнения гальванических покрытий.....	28
1.2.3 Использование нанопорошка оксида алюминия для упрочнения гальванических покрытий.....	29
1.4. Теория и механизмы коагуляции наночастиц в электролите.....	33
1.4.1 Теоретические аспекты коагуляции наночастиц	33
1.4.2 Виды электролитной коагуляции	37
1.4.3 Коагуляция наночастиц в электролитах, применяемых в гальванотехнике и ее влияние на свойства КЭП	43
1.4.4 Методы повышения устойчивости нанодисперсных порошков в электролите.....	45
1.5 Заключение к аналитическому обзору литературы и постановка задачи исследования	50
Глава 2 Исходные объекты, оборудование и методы исследования.....	52
2.1 Исходные объекты исследования.....	53

2.2 Приготовление электролита никелирования и его очистка после длительного использования	54
2.3 Введение нанодисперсных порошков алмаза и оксида алюминия в электролиты	55
2.4 Оборудование для нанесения электрохимических покрытий, подготовка поверхности электродов и параметры осаждения электрохимических покрытий	55
2.5 Изучение нанопорошков методом просвечивающей электронной микроскопии	56
2.6 Определение фракционного состава частиц дисперсной фазы	57
2.7 Рентгенофазовый анализ нанопорошков и электрохимических покрытий	57
2.8 Измерение твердости электрохимических покрытий	57
2.9 Исследование морфологии поверхности КЭП и содержания нанодисперсных порошков методом сканирующей электронной микроскопии	58
2.10 Измерение абразивной способности КЭП.....	58
2.11 Измерение износостойкости алмазно-гальванического инструмента с наномодифицированной связкой.....	60
2.12 Комплексное исследование исходных нанодисперсных порошков алмаза и оксида алюминия.....	61
Глава 3 Исследование КЭП с нанодисперсными порошками	73
3.1 Исследование влияния концентрации нанопорошков алмаза и оксида алюминия на твердость и ОКР КЭП	73
3.2 Исследование на ПЭМ структуры КЭП, содержащих наноалмазы и нанопорошок оксида алюминия	78

3.3 Исследование КЭП, упроченных нанодисперсными порошками алмаза и оксида алюминия, на СЭМ	84
3.4 Определение содержания нанодисперсных порошков в КЭП.....	91
Глава 4 Исследование возможности дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите в процессе осаждения КЭП.....	96
4.1 Исследование влияния ПАВ на дезагрегацию наноалмазов в электролите в процессе осаждения КЭП.....	96
4.2 Определение содержания оксида алюминия в КЭП при различных плотностях тока и концентрации нанопорошка в электролите при использовании ПАВ.....	104
Глава 5 Испытания КЭП на абразивную стойкость и алмазного инструмента с наномодифицированной связкой на износостойкость	108
5.1 Испытание КЭП на абразивную стойкость.....	108
5.2 Испытание алмазного инструмента на износостойкость.....	113
Список использованных источников	128
Приложение А Акт испытания трубчатых сверл на модифицированной наноалмазами гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным покрытием по обработке стекла	138
Приложение Б Акт испытания алмазных трубчатых сверл на модифицированной нанопорошком оксида алюминия гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным покрытием по обработке стекла	140
Приложение В Акт о сравнительных испытаниях алмазных трубчатых сверл ОАО “РЗАИ” и НИТУ “МИСиС”	142
Приложение Г Акт о выпуске опытной партии алмазно-гальванического инструмента на модифицированной наноалмазами связке	143
Приложение Д ТУ 3972-019-02066500-2012 Сверла трубчатые алмазно-гальванические наномодифицированные	144

Приложение Е ТУ 3972-470-02066500-2013 Головки шлифовальные алмазно-гальванические наномодифицированные типа АГЦ.....	145
---	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В настоящее время для резки, сверления и шлифования твердых и высокотвердых материалов, обладающих стружкой с высокой абразивной способностью, например, таких как керамика, углерод-углеродные и абразивные материалы, широко применяется алмазный инструмент. В промышленности алмазный инструмент производится в основном методами порошковой металлургии или гальваническим методом. Обладая такими преимуществами как низкая температура получения алмазно-гальванического инструмента (АГИ), возможность осаждения алмазоносного слоя на поверхность инструмента любой формы, создание высокой концентрации алмазного зерна в рабочем слое инструмента, простоту изготовления оснастки для получения инструмента. В тоже время гальванический метод имеет ряд недостатков такие как низкие прочностные характеристики связки, вследствие чего происходит быстрое истирание связки и выкрашивание из нее алмазного зерна, приводящее к снижению ресурса инструмента и низкая производительность процесса электроосаждения алмазосодержащего слоя в сульфатно-хлоридных электролитах.

В производстве алмазно-гальванического инструмента широко используются никелевые электролиты, обладающие высокой рассеивающей способностью, высоким выходом металла по току и меньшей токсичностью, чем хромовые электролиты.

Перспективным направлением увеличения износостойкости связки АГИ является ее наномодифицирование. Значительный вклад в исследования формирования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с нанопорошками (в частности с наноалмазами) внесли отечественные авторы, такие как Долматов В.Ю., Прудников Е.Л., Чиганова Г.А. и другими авторами, в том числе зарубежными.

Рядом иностранных фирм, занимающихся выпуском АГИ налажен выпуск инструмента с наномодифицированной связкой, обладающей повышенной износостойкостью, а также рядом другим качеств для различного вида АГИ. В отечественных работах большая часть работ посвящена использованию наноалмазов для получения КЭП. Известно, что наноалмазы удовлетворяют требованиям гальванотехники для их применения в качестве дисперсной фазы: высокий модуль сдвига, малый размер частиц, инертность к электролиту и неэлектропроводность. Из-за высокой стоимости на наноалмазы, которая может достигать до 400 тыс. рублей за 1 кг и более, изготавливаемый инструмент с наномодифицированной связкой обладал бы высокой стоимостью, поэтому в качестве замены дорогостоящего сырья использовали нанопорошок оксида алюминия. В ряде работ как отечественных, так и зарубежных авторов отражен процесс формирования КЭП при определенных параметрах (плотности тока и узкого диапазона концентраций наночастиц в электролите) и ресурсные испытания КЭП на износостойкость. Однако комплексные данные по проведению оптимизации процесса осаждения КЭП при различных плотностях тока и концентрации дисперсной фазы в электролите, проведении испытаний на износостойкость КЭП и получении АГИ с наномодифицированной связкой с ресурсными испытаниями отсутствуют.

Данная работа направлена на оптимизацию процесса формирования КЭП и разработку импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента с наномодифицированной связкой для обработки материалов, имеющих стружку с высокой абразивной стойкостью. Перспективность работы обусловлена необходимостью увеличения ресурса связки АГИ и нанесению износостойких покрытий на инструмент со сложной рабочей формой. Также актуальность работы подтверждается выполнением отдельных частей диссертационной работы в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР:

- проект № 2.1.2/7081 АВЦП Минобрнауки РФ, т. №3073602 по теме: “Разработка новых принципов создания алмазно-гальванического инструмента повышенной износостойкости”, 01.01.09-31.12.11;

- Государственный контракт № 14.513.11.0045 от 20.03.13 г., т. №7073202 ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.” по теме “Разработка нового поколения однокристалльного и металлорежущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной металлической связкой”, 20.03.13-16.09.13 г.

Отдельные материалы диссертационной работы были представлены, отмечены и награждены следующими наградами:

- Конкурс ФСР МФП НТС “УМНИК - 2010”;
- Золотая медаль юбилейного XV Московского международного салона изобретений и инновационных технологий “Архимед 2012”;
- Специальная награда за высокий технический уровень работы в конкурсе “Инновационный потенциал молодежи 2012”.

Целью работы является разработка импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента с композиционной связкой для обработки материалов, имеющих стружку с высокой абразивной стойкостью.

В качестве инструмента получали трубчатые сверла, которые испытывали на износостойкость по стеклу.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- исследовать фазовый и фракционный составы нанопорошков алмаза и оксида алюминия, определить устойчивость нанопорошков в различных дисперсионных средах;
- выявить закономерности влияния концентрации нанопорошка в электролите и плотности тока на твердость и структуру композиционных электрохимических покрытий (КЭП);

- исследовать влияние различных ПАВ для дезагрегирования наноалмазов и оксида алюминия в электролите в процессе осаждения КЭП;
- оптимизировать технологические режимы получения качественных КЭП, используя выявленные зависимости;
- провести сравнительные ресурсные испытания полученного АГИ с упрочненными связками для определения их работоспособности и определения новых областей их эффективного применения.

Научная новизна.

1. Выявлены структурные особенности формирования никелевого покрытия с нанопорошком оксида алюминия при плотностях тока выше $2,0 \text{ А/дм}^2$, выражающиеся в том, что наряду с уменьшением ОКР никеля с 70 до 50 нм, образуются зерна игольчатой формы размером 0,2-0,6 мкм по толщине и 1-3 мкм в длину, обеспечивающие рост твердости композиционного электрохимического покрытия (КЭП) до значений 6,4 ГПа.

2. Установлена экстремальная зависимость твердости КЭП от концентрации нанопорошка в электролите, а именно при концентрации оксида алюминия 30 г/л достигается максимальное значение твердости 6,4 ГПа, а при введении в электролит наноалмаза максимальная твердость 6,5 ГПа достигается при концентрации 25 г/л.

3. Показано, что для дезагрегации нанопорошков и увеличения дзета-потенциала наночастиц в электролите с высокой концентрацией сульфата и хлорида никеля, и борной кислоты в раствор дополнительно вводится этиловый спирт или диметилкетон в количестве 2-4 мл/л, или 0,4-0,8 г/л лаурилсульфата натрия.

Практическая значимость:

1. Предложен и зарегистрирован способ получения.....дезагрегации наночастиц перед введением их в электролит путем предварительной обработки нанодисперсного порошка ПАВ.

2. Установлены оптимальные режимы получения КЭП, позволившие в 6,35 раза увеличить ресурс работы трубчатых сверл при их модифицировании наноалмазом, и в 5,70 раза - при модифицировании нанопорошком оксида алюминия, по сравнению с промышленно выпускаемым АГИ (трубчатое сверло диаметром 6 мм).

3. Разработаны и зарегистрированы в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» технические условия на инструмент с повышенным сроком службы:

- сверла трубчатые алмазно-гальванические наномодифицированные ТУ 3972-019-02066500-2012 – для высверливания отверстий в керамических материалах;

- головки шлифовальные алмазно-гальванические наномодифицированные типа АГЦ ТУ 3972-470-02066500-2013 – для обработки твердых сплавов, стекла, керамики, кварца.

4. По разработанной технологии на предприятии ООО «Наноалмазный инструмент» выпущена опытно-промышленная партия (5000 шт.) трубчатых сверл диаметром 6 мм со связкой, модифицированной нанопорошками алмаза и оксида алюминия, и проведены их промышленные испытания в ЗАО «Кристал Лтд», в результате которых подтверждено увеличение ресурса более, чем в 4,7 раза.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установленные закономерности влияния содержания нанопорошков и количества, состава ПАВ в электролите на твердость и морфологию КЭП;

- выявленные зависимости структуры и качества покрытий от параметров процесса электрохимического осаждения;

- результаты ресурсных испытаний опытно-промышленной партии алмазно-гальванического инструмента.

Публикации

1. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов, В.В. Журавлёв, Н.Н. Степарева // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №4. – С. 49-53.

1. Dispersed Strengthening of a Diamond Composite Electrochemical Coating with Nanoparticles / N.I. Polushin, A.L. Maslov, A.V. Kudinov, et al. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54, –№5. –P. 412-416.

2. Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами, на примере гальванической связки алмазного инструмента / А.Л. Маслов, В.В. Журавлев, Н.И. Полушин и др. // Известия высших учебных заведений. Издание Ивановского государственного химико-технологического университета. Химия и химическая технология. – 2013. – №5. – С. 124-125.

3. Полушин, Н.И. Исследование порошка наноалмазов на просвечивающем электронном микроскопе / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов, Н.Н. Степарева // «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства»: сб. материалов VII Международной конференции. – Суздаль, 2010.–С. 284-285.

4. Разработка нового вида алмазного инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными алмазными порошками / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов, Н.Н. Степарева // VII Международная конференция «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства»: сб. материалов. – Суздаль, 2010. С. 281-282.

5. Маслов, А.Л. Разработка нового вида алмазного инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными алмазами / А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, Н.Н. Степарева // RusNanoTech2010: сб. материалов III Международного форума по нанотехнологиям. – М., 2010. С. 28-32.

6. Маслов, А.Л. Разработка нового вида алмазного инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными алмазными порошками / А.Л. Маслов // Конструкционные материалы: сб. материалов Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению развития Национальной нанотехнологической сети. – Киев, 2010. –С. 62-70.

7. Разработка нового высоко конкурентного наномодифицированного алмазно-гальванического инструмента / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов, Н.Н. Степарева // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010)»: сб. материалов. – Киев, 2010. –С. 818.

8. Алмазный инструмент с модифицированной наноалмазами связкой на примере трубчатых сверл и шлифовальных головок / А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, В.В. Журавлев и др. // Фундаментальные наноматериалы и высокочистые вещества: сб. материалов III Всероссийской молодежной конференции. – М., 2012. – С. 400-402.

9. Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами, на примере гальванической связки алмазного инструмента/ А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, В.В. Журавлев и др. // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. материалов VIII Международной конференции. – Троицк, 2012.– С.294-296.

10. Маслов, А.Л. Использование нанодисперсного порошка оксида алюминия в качестве упрочняющей добавки композиционного электрохимического никелевого покрытия / А.Л.Маслов, Н.И.Полушин, М.С. Овчинникова // НАНО-2013: сб. материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам. – Звенигород, 2013. – С. 187-188.

11. Маслов, А.Л. Разработка алмазно-гальванического инструмента нового поколения с упрочненной наноалмазами никелевой связкой / А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, Л.И. Куркина // НАНО-2013: сб. материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам. – Звенигород, 2013. – С. 387-388

12. Маслов, А.Л. Использование нанопорошка оксида алюминия в качестве упрочняющей фазы композиционного электрохимического

никелевого покрытия / А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова // Высокие технологии в современной науке и технике ВТСНТ-2014: сб. материалов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск, 2014. –С. 136-138.

13. Исследование наноалмазного порошка и композиционных электрохимических покрытий, упрочненных нанодисперсными алмазами/ А.Л.Маслов, Н.И.Полушин, М.С. Овчинникова, И.Ю Кучина // IX Международная конференция“Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”: сб. материалов. – Троицк, 2014. – С.285-289.

14. Маслов, А.Л. Исследование прочностных характеристик композиционных электрохимических никелевых покрытий с наноалмазами / А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова // “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”: сб. материалов IX Международной конференции – Троицк, 2014. –С.341-342.

15. Патент 2429195 Российская Федерация, МПК С09Л3/14. Способ получения шероховатости на поверхности алмазных зерен / Н.И.Полушин, В.В. Журавлев, А.В. Кудинов, А.Л. Маслов.– № 2010103866/05; заявл. 05.02.2010; опубл. 20.09.2011, Бюл. №.26.

16. Патент 2437752 Российская Федерация, МПК В24D3/04. Алмазный инструмент на гальванической связке / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов.– № 2010124216/02; заявл. 16.06.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. №36.

17. Патент 2432248 Российская Федерация, МПК В24D3/06, В82В1/00. Алмазный инструмент на гальванической связке / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов.– № 2010130371/02; заявл. 22.07.2010; опубл. 27.10.2011, Бюл. №30.

18. Патент 2487201 Российская Федерация, МПК С25D15/00. Способ получения гальванического композиционного покрытия, содержащего наноалмазные порошки / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, Н.Н. Степарева.– № 2012122669; заявл. 04.06.2012; опубл. 10.07.2013, Бюл. №19.

19. Патент 2524295 Российская Федерация, МПК В24D3/00, В24D18/00. Способ изготовления алмазного инструмента на гальванической связке / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов.– № 2013125280; заявл. 31.05.2013; опубл. 27.07.2014, Бюл. №21.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Алмазный инструмент и методы его изготовления

1.1.1 Виды алмазных инструментов и связок

Алмазный инструмент получил широкое распространение благодаря использованию в машиностроении, строительной и камнеобрабатывающей промышленности. Такой инструмент, в частности, применяется для операций лезвийной обработки, шлифовки, резки, сверления и т.д. [1].

В большинстве случаев алмазный инструмент представляет собой корпус, на котором закреплены алмазные зерна связкой [1]. В качестве алмазных зерен могут использоваться либо природные, либо синтетические алмазные порошки, отличающиеся фракционным составом и прочностью зерна [2]. Используются три вида связок: металлические, органические и керамические [1].

Основные группы алмазного инструмента: камнеобрабатывающий, шлифовальный, правящий, буровой, лезвийный, волокнистый, сопла и некоторые другие.

Алмазный инструмент на металлической связке изготавливают преимущественно с помощью методов порошковой металлургии и гальваники.

Метод порошковой металлургии обеспечивает равномерное распределение и прочное удержание алмазных зерен во всем объеме алмазоносного слоя, точную форму и размеры, высокую износостойкость инструмента. Метод предусматривает изготовление и использование дорогостоящих пресс-форм, печей для спекания [3]. Метод электрохимического осаждения проще в реализации, не требует сложного оборудования, не снижает прочности алмазного зерна из-за нагрева, имеется

возможность покрывать изделия любой формы, возможно получить высокую концентрацию алмазного зерна в рабочем слое инструмента [3].

В таблице 1.1 приведены виды связок алмазного инструмента, а также указаны их преимущества и недостатки [1, 4].

Таблица 1.1 – Виды связок алмазного инструмента, их преимущества и недостатки

Металлические связки		Органические связки	Керамические связки
Метод порошковой металлургии	Гальванический метод		
1	2	3	4
<p>Преимущества:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Значительная твердость связок; - Высокая производительность съема; - Уменьшение времени обработки; - Высокие теплопроводность и термостойкость; - Возможность использования адгезионно-активных по отношению к алмазу связок. 	<p>Преимущества:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Высокая режущая способность; - Изготовление инструмента любой геометрии; - Низкая себестоимость инструмента; - Хорошая теплопроводность; - Регулируемый вылет алмаза из связки; - Прецизионность обработки. 	<p>Преимущества:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Высокая производительность съема; - оптимальны для обработки твердосплавного инструмента. - Бездефектность обработки поверхности; - Низкая теплопроводность; - Бездефектность обработки поверхности; - Низкие температура и давление 	<p>Преимущества:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Инструмент хорошо сохраняет исходный профиль; - Высокая пористость; - Хорошо отводит тепло.

1	2	3	4
<p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Невозможность регулирования вылета алмаза над связкой; - Необходимость использования специальных марок сталей для изготовления дорогостоящих пресс-форм; - Большая энергоёмкость оборудования. 	<p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Низкие скорости формирования рабочего слоя (≈ 10 мкм/час); - Относительно небольшая общая стойкость инструмента. 	<p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Низкая твердость связки; - Низкая теплопроводность и термостойкость. 	<p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Высокая хрупкость связки; - Низкий предел прочности связки

1.1.2 Алмазно-гальванический инструмент: преимущества и недостатки

Основными особенностями алмазно-гальванического инструмента являются:

- низкая температура получения алмазного инструмента, что не снижает прочность алмазного зерна;
- возможность нанесения алмазного композиционного электрохимического покрытия (АКЭП) на изделие любой формы [5];
- высокая концентрация алмазного зерна в рабочем слое инструмента;
- возможность изготовления гибких и очень тонких дисков;
- низкая себестоимость производства инструмента;

- простота оснастки для получения инструмента гальваническим методом.

Наряду с преимуществами алмазно-гальванического инструмента, такой инструмент обладает рядом недостатков:

- низкие прочностные характеристики связки, осажденной из сульфатно-хлоридного электролита (в качестве связки чаще всего применяют никель), не позволяющие раскрыть потенциал алмазного зерна;

- низкая скорость получения алмазно-композиционных электрохимических покрытий (АКЭП);

- отсутствие адгезии связки к алмазному зерну.

1.1.3 Схема производства алмазно-гальванического инструмента

В основе получения алмазно-гальванического инструмента лежат две схемы, представленные на рисунках 1.1 и 1.2 [6].

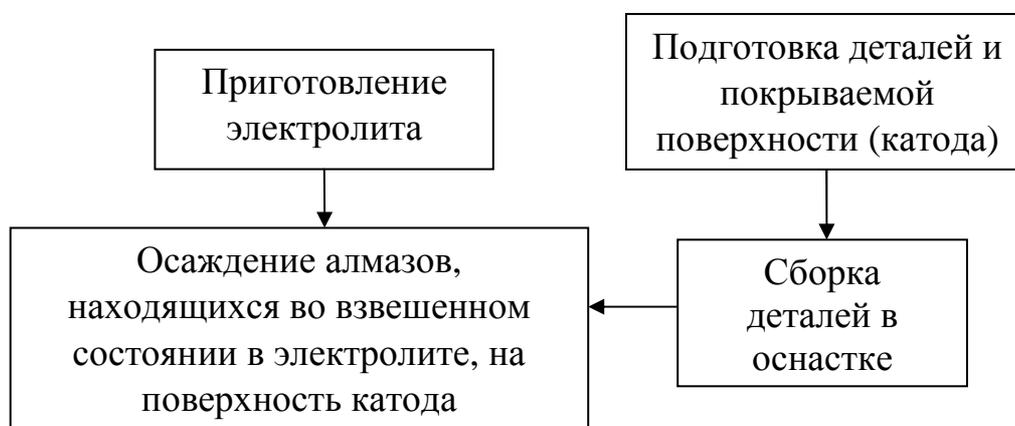


Рисунок 1.1 – Схема соосаждения алмазов и металла из электролита

На рисунке 1.1 представлена схема изготовления алмазного инструмента, при которой алмазы, находящиеся во взвешенном состоянии, закрепляются и зарастиваются одновременно. Такой способ получения алмазно-гальванического инструмента хорошо подходит, когда используется мелкодисперсный порошок алмаза. Однако при использовании крупного

зерна алмаза такой способ не подходит из-за того, что крупные частицы алмазного порошка не образуют взвесь в электролите. Поэтому для крупных алмазных порошков применяют следующую схему, показанную на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Схема заращивания алмазов, лежащих на катоде

Как видно из рисунка 1.2, этап закрепления и заращивания алмазного зерна разнесены, на этапе закрепления используется “корзинка”, в которой находится алмазный порошок, а на этапе заращивания заготовка с закрепленными алмазными зернами помещается в электролит без “корзинки”. Поэтому схема, приведенная на рисунке 1.3, не используется для осаждения мелкодисперсных порошков, так как может происходить защелачивание катода.

На рисунке 1.4 представлена схема закрепления алмазных зерен на поверхности трубчатых заготовок.

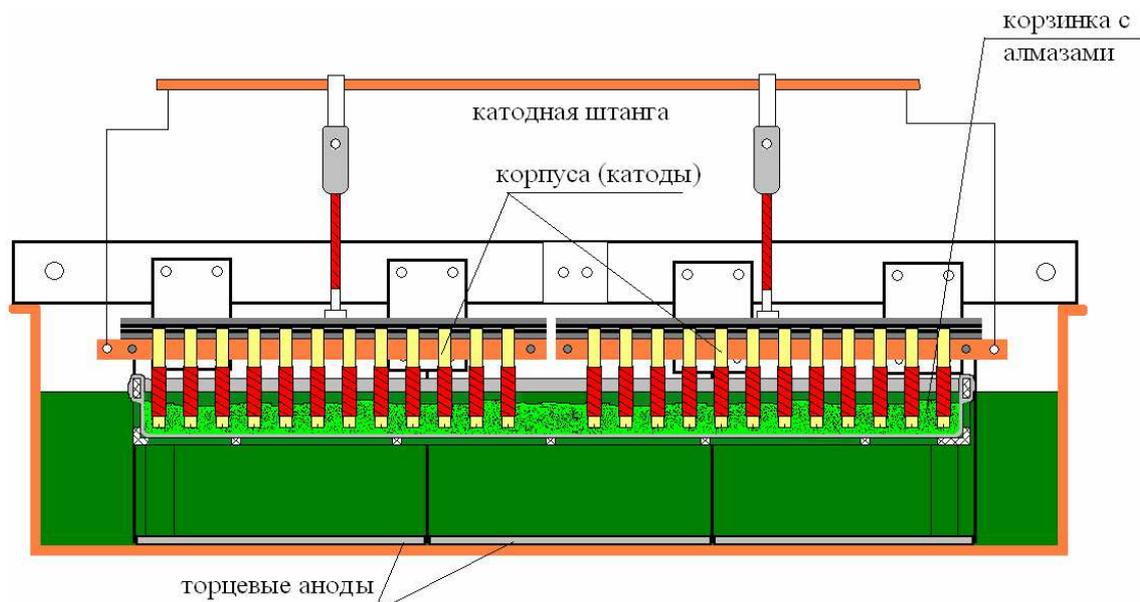


Рисунок 1.3 – Схема закрепления алмазных зерен на поверхности трубчатых заготовок

На рисунке 1.3 показан этап закрепления алмазных зерен, обычно алмазные зерна закрепляют слоем никеля толщиной $1/3$ размера используемого алмазного зерна. После закрепления алмазных зерен “корзинку” с алмазами вынимают, промывают заготовки дистиллированной водой (для того чтобы удалить не закрепившиеся алмазные зерна) и затем помещают заготовки обратно в ванну для осуществления этапа наращивания.

В общем случае под нанесением алмазного порошка на рабочую поверхность инструмента понимают всю совокупность технологических приемов, которые приводят к созданию алмазно-гальванического покрытия, т.е. закрепление и наращивание алмазных зёрен на корпусе инструмента (катоде).

Одним из важных этапов является подготовка деталей к нанесению покрытий. Из-за плохой подготовки поверхности изделия после нанесения покрытия возможны отслаивания АКЭП, что является браком [6, 7].

Перед погружением изделий в ванну необходимо проверять электролит на содержание вредных примесей, а также проверять технологические параметры, такие как температура электролита и его pH [6].

Время нанесения алмазного порошка зависит от типа изготавливаемого инструмента, его формы и габаритов, а также от зернистости алмазного порошка [1, 6].

1.1.4 Электролиты, применяемые при производстве алмазно-гальванического инструмента

В качестве электролитов могут применяться никелевые, хромовые и медные (для нанесения промежуточного слоя) электролиты [5, 6], однако широкое применение в производстве алмазно-гальванического инструмента получили именно электролиты никелирования. Основным преимуществом никелевого электролита является его значительная безопасность (соответствует второму уровню опасности) по сравнению с электролитами хромирования (соответствует первому уровню опасности) [5], высоким выходом по току, достигающим более 85% по сравнению с электролитами хромирования, для которых характерны 10-15%, а также простота в эксплуатации и незначительное влияние примесей на процесс нанесения никелевых покрытий.

Среди таких электролитов никелирования [8], как сульфатные, сульфаминовые, сульфаматные и фторборатные, широкое распространение в практике гальваностегии получили серноокислые электролиты. К достоинствам сульфатных электролитов никелирования можно отнести исключительную простоту состава, устойчивость pH и высокое качество никелевых покрытий [9].

Большая часть современных электролитов для никелирования представляет собой разновидность электролита Уоттса [8]. Учитывая широкую распространённость этого электролита, а также то обстоятельство, что он является основой для большинства современных электролитов блестящего никелирования, рассмотрим его более подробно. Концентрация

основных компонентов в электролите находится в пределах, указанных в таблице 1.2 [5].

Таблица 1.2 – Концентрация солей в электролите Уоттса

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Сернокислый никель семиводный	240-340
Хлористый никель шестиводный	30-60
Борная кислота	30-40

Все эти компоненты, как и рабочий режим, оказывают влияние на качество и физико-механические свойства получаемых гальванопокрытий.

Сернокислый никель является основным компонентом в ванне никелирования. Данная соль применяется в основном из-за ее хорошей растворимости в воде, доступности и низкой цены. Соль содержит незакомплексованные ионы никеля и устойчивые анионы, которые не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сернокислый никель может применяться в электролитах с высокой концентрацией вследствие его большой растворимости (460 г/л при температуре 20 °С, 570 г/л при 50 °С) [9, 10]. Повышенная концентрация ионов никеля увеличивает предельную плотность тока до 4,0 А/дм² и этим самым позволяет применять более высокие рабочие плотности тока [9], однако с увеличением плотности тока возникают дефекты на покрываемой поверхности – дендриты и питтинг.

Хлористый никель является поставщиком ионов хлора в сернокислых электролитах, которые улучшают процесс растворения никелевых анодов [10]. Ионы хлора в электролите никелирования не оказывают отрицательного влияния на катодный процесс - не ухудшают качества покрытия, не уменьшают выхода по току. В то же время, будучи введенными в определённых количествах в электролит, они способствуют нормальному растворению никелевых анодов и повышают его электропроводность, увеличивая рассеивающую способность электролита.

Как ранее было сказано, борная кислота играет роль буферной добавки [9]. Изменение кислотности раствора никелирования в значительной степени влияет на выход по току никеля и качество покрытия. С увеличением кислотности электролита выход по току резко падает. Данная зависимость тем ярче выражена, чем ниже плотность тока на катоде. Пределы используемых значений рН в электролитах никелирования колеблются между 2 и 6. Матовые электролиты никелирования работают преимущественно при рН 5,4-5,8. Чем меньше показатель рН, тем больше водорода выделяется совместно с никелем на катоде образуя питтинг, ухудшая закрепление алмазов. Кислотность электролита в сильной степени влияет также и на механические свойства никелевых электрохимических покрытий. Отсюда следует, что для получения никелевых покрытий с оптимальными свойствами необходимо стабилизировать кислотность никелевого раствора. Борная кислота является наиболее широко применяемым буферирующим агентом в ваннах никелирования, обеспечивающим постоянство кислотности раствора в процессе никелирования. Оптимальная концентрация её 30-40 г/л. Борная кислота регулирует рН не только в общем объёме, но (что особенно важно) и в прикатодном слое электролита, в котором при электролизе происходит подщелачивание. Влияние борной кислоты не ограничивается буферным действием. Существует мнение, что борная кислота с никелевыми солями образует сложные комплексы. Это уменьшает активность никеля в прикатодном слое, способствуя образованию более высокодисперсных солей гидрата окиси никеля [10].

Хлористый натрий вводится в электролит никелирования для активации анодов. В ряде случаев вместо хлористого натрия в электролит вводится хлористый калий. Оптимальное содержание хлористого натрия в электролите должно находиться на уровне 15-20 г/л.

1.2 Дисперсное упрочнение электрохимических покрытий

Теория механизма дисперсного упрочнения достаточно давно разработана металлофизиками.

Согласно дислокационной теории упрочнения металла, пластичность металла зависит от количества дислокаций, их ширины, подвижности, а также определяется степенью взаимодействия с дефектами решетки (например, границы зерен, наличие второй фазы), характером связи между атомами металла, физико-механическими свойствами дисперсной фазы.

Исходя из этого, одним из способов повышения прочностных характеристик металла является торможение движения дислокаций в металле.

Одним из возможных способов снижения подвижности дислокаций в металле является введение дисперсной фазы, на которой дислокации будут тормозиться до определенного критического значения напряжения сдвига.

Согласно теории Орована, напряжение (τ_c), необходимое для выгибания дислокации между частицами, зависит от расстояния между частицами и характеристик матрицы [11]. Очевидно, что помимо характеристик матрицы необходим учет природы частиц нанодисперсной фазы. Одной из теорий дисперсного упрочнения металла, учитывающей природу дисперсной фазы, является теория Анселля-Ленеля. Согласно данной теории, критическое напряжение, необходимое для разрушения частиц, блокирующих плоскость сдвига, выглядит следующим образом:

$$\tau_{кр.} = \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G^*}{2 \cdot L \cdot c}}, \quad (1.1)$$

где G^* - модуль сдвига упрочняющих частиц, ГПа;

G – модуль сдвига матричного металла, ГПа;

b – вектор Бюргерса металла, м;

L – свободное расстояние между частицами, м

c – постоянная, ≈ 30 .

Исходя из формулы (1.1), нанодисперсный порошок должен обладать высоким модулем сдвига и малым размером частиц.

Ниже представлены оценки вклада дисперсного упрочнения в предел текучести никелевой матрицы нанопорошками алмаза и оксида алюминия.

$$\tau_{кр \cdot Diamond} = \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G^*}{2 \cdot L \cdot c}} = \sqrt{\frac{73 \cdot 2.49 \cdot 10^{-10} \cdot 478}{2 \cdot 4 \cdot 10^{-9} \cdot 30}} = 6.02 \text{ ГПа} \quad (1.2)$$

$$\tau_{кр \cdot Al_2O_3} = \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G^*}{2 \cdot L \cdot c}} = \sqrt{\frac{73 \cdot 2.49 \cdot 10^{-10} \cdot 148}{2 \cdot 60 \cdot 10^{-9} \cdot 30}} = 0.86 \text{ ГПа} \quad (1.3)$$

Исходя из оценки вклада дисперсного упрочнения (формулы 1.2 и 1.3), наибольший вклад дает применение наноалмазов, упрочнение никелевой связки нанопорошком оксида алюминия в 7 раз меньше, чем с наноалмазами. Однако из-за малого размера частиц наноалмазы склонны в коагуляции в электролите в большей степени, чем нанопорошок оксида алюминия, и тем самым действительное упрочнение никелевой связки наноалмазами будет значительно меньше, чем теоретически рассчитанное.

С другой стороны, согласно теории Анселля-Ленея, вклад дисперсного упрочнения можно определить, зная модуль сдвига дисперсной фазы и ее объемную долю в композите по следующей формуле:

$$\tau_{кр} = \frac{G^* \cdot f^{\frac{1}{3}}}{4 \cdot c \cdot (0.82 - f^{\frac{1}{3}})} \quad (1.4)$$

Приравнявая выражения 1.1 и 1.4 и выразив f , можно получить следующую формулу для определения оптимального объемного содержания дисперсной фазы (объемная доля) в композите:

$$f = \left(\frac{3.28}{\sqrt{\frac{2 \cdot L \cdot G^*}{G \cdot b \cdot c}} + 4} \right)^3 \quad (1.5)$$

Подставляя значения для нанодисперсных порошков и никелевой матрицы в формулу 1.5, получим следующие значения объемной доли

нанопорошков в КЭП при оптимальном их распределении в никелевой матрице:

$$f_{Diamond} = 12.00\%$$

$$f_{Al_2O_3} = 3.85\%$$

Таким образом, наш расчет показал, что в КЭП с нанодисперсной фазой содержится в 4 раза больше нанодисперсной фазы, чем оксида алюминия.

1.2.1 Получение дисперсно-упрочненных гальванических покрытий

Рассмотрим образование КЭП более подробно. В настоящее время принято разделять образование КЭП на три стадии [12, 13, 14]:

- 1) перенос дисперсной фазы в прикатодную область;
- 2) задержка частиц на поверхности катода;
- 3) зарастивание частиц на поверхности катода.

Нарушение или создание различных барьеров на пути протекания любой из вышеперечисленных стадий приводит к изменению состава покрытия и соответственно к изменению его свойств.

Первая стадия процесса может происходить за счет перемешивания, седиментации, электрофореза, диффузии, переноса дисперсной фазы в гидродинамическом поле. Для поддержания частиц в электролите и уменьшения агломерации нанодисперсных частиц во взвешенном состоянии используют ультразвук, перемешивание, ПАВ [14] и другие методы.

Вторая стадия формирования КЭП заключается в задержке частиц на поверхности или вблизи поверхности катода. В этот момент на частицу действуют силы, увлекающие ее к поверхности (сила притяжения, молекулярные силы притяжения, осмотическое давление, силы гидрофобного взаимодействия), а также силы, отталкивающие ее от поверхности (расклинивающее давление и заряд частицы). Результирующее действие этих сил будет определяющим для формирования КЭП, происходит либо

непосредственный контакт частицы с поверхностью, либо формирование прослойки без частиц, обусловленное расклинивающим давлением [13].

Последняя стадия образования КЭП осуществляется за счет образования и роста поверхности, в которой либо частицы зарастают (неэлектропроводные частицы), либо покрытие начинает расти как с поверхности катода, так и с вершины частиц в случае электропроводных или магнитных частиц. В последнем случае частица может играть роль трехмерного зародыша, что способствует развитию поверхности покрытия [15, 16, 17].

При рассмотрении механизма образования КЭП необходимо принимать во внимание электропроводность частиц. Электропроводящие частицы (например, MoS_2 , графит) значительно увеличивают шероховатость и, следовательно, приводят к увеличению развития поверхности, вплоть до дендритообразования [15, 18, 19].

Таким образом, в зависимости от условий осаждения и свойств дисперсной фазы возможно получение различных видов КЭП [12, 13].

Исходя из выше сказанного к нанодисперсным порошкам должны предъявляться следующие требования для их применения в гальванике:

- высокий модуль сдвига наночастиц;
- отсутствие электропроводности;
- минимально возможный размер наночастиц (менее 100 нм);
- инертность наночастиц к электролиту.

Таким требованиям удовлетворяет нанопорошок алмаза, который обладает самым высоким модулем сдвига, не электропроводен, инертен к электролиту и имеет размер частиц 4-50 нм. Однако из-за высокой стоимости nanoалмазов целесообразней применять более дешевое сырье в качестве нанодисперсной фазы. Аналогом nanoалмаза может быть нанопорошок оксида алюминия, который обладает высоким модулем сдвига, высокой диэлектрической проницаемостью, инертностью к электролиту и имеет размер частиц 60-120 нм.

1.2.2 Использование наноалмазов для упрочнения гальванических покрытий

Наибольшее распространение среди КЭП получили покрытия с никелевой матрицей. Для повышения прочностных характеристик никеля применяют осаждение никеля в присутствии различных фаз, например, с использованием микроропорошка алмаза [21].

В последние годы значительное внимание уделяется никелевым покрытиям, содержащим в качестве дисперсной фазы наноалмазы, фуллерены C_{60} и фторопласт (тефлон). В работе [21] авторы показали, что добавление в электролит наноалмазов, полученных методом детонационного синтеза, привело к увеличению твердости (в 2,0-3,5 раза), износостойкости никелевого покрытия (в 3-6 раз), а также к снижению пористости (в 3-4 раза). Такого эффекта не удастся добиться при использовании алмазного синтетического микроропорошка (АСМ) в качестве дисперсной фазы. При концентрации 5-100 г/л АСМ происходит защелачивание катода, а при больших концентрациях пассивация катода. В результате возникают технологические осложнения при осаждении никель-алмазных КЭП, приводящие к неравномерному распределению дисперсных частиц в покрытии и ухудшению характеристик покрытий. В частности, значения твердости, измеренные в разных точках одного образца, могут различаться в 4-5 раз [22, 23]. Авторы установили зависимость твердости КЭП от плотности тока, однако использовали при этом узкий диапазон концентраций наноалмазов в электролите (0-10 г/л). Авторами проведены исследования получения наноалмазов, модификации поверхности наночастиц алмаза, а также рассмотрено применение наноалмазов в различных областях. Однако в работе не отражено влияние концентрации наноалмазов на износостойкость и топологию поверхности КЭП при различных плотностях тока, влияние ПАВ на твердость КЭП с наноалмазами.

Качество получаемых КЭП зависит от качества и типа используемых наноалмазов. Устойчивость коллоидной системы электролит — наноалмазы в значительной степени определяется состоянием поверхности алмаза, которое в свою очередь зависит от применяемой системы очистки, чистоты нанопорошка, модификации поверхности и стабилизации водной суспензии алмаза [24], а также от состава используемого электролита. Из-за высокой адсорбционной способности наноалмазов, возможно взаимодействие различных добавок для электролита с нанопорошком, что может привести к агрегированию наночастиц так и к ухудшению качества электролита, ухудшая при этом свойства КЭП [25, 26].

1.2.3 Использование нанопорошка оксида алюминия для упрочнения гальванических покрытий

Благодаря химической инертности по отношению к электролитам (таким как электролиты никелирования, меднения, хромирования), отсутствию электропроводности, высокому модулю сдвига, нанопорошок оксида алюминия может использоваться при изготовлении композиционных электрохимических покрытий.

Исследования показывают, что наночастицы оксида алюминия (γ -фаза) подавляют рост зерен никеля (уменьшение размера зерна никеля с 60 нм до 15-30 нм). При этом увеличиваются прочностные свойства никелевой матрицы [27] за счет дисперсного упрочнения и измельчения структуры. Однако в работе не разделяется вклад от дисперсного упрочнения и измельчения структуры, рассмотрены лишь две концентрации нанопорошка оксида алюминия: 10 и 150 г/л, а также не приведены исследования влияния оксида алюминия на твердость и топологию поверхности КЭП.

В работе [28] авторы исследовали влияние pH раствора на агломерацию нанопорошка оксида алюминия при электрохимическом соосаждении с никелем. В работе были использованы ванны с кислым электролитом (сульфатным) и щелочным (содержащим пиррофосфат

($P_2O_7^{4-}$). Измерение ζ -потенциала показало, что частицы в кислой ванне заряжаются положительно (авторы работы связывали это с адсорбцией положительных ионов никеля), а в щелочной – отрицательно, что важно при соосаждении частиц порошка и никеля. Поэтому необходимо стабилизировать нанодисперсную фазу в электролите для уменьшения агломерации и седиментации нанопорошка. В работе отражено влияние электролитов на агломерацию нанопорошка оксида алюминия, однако в работе не исследовано влияние нанопорошка оксида алюминия на твердость, топологию поверхности и износостойкость КЭП.

В работах [29, 30] авторами проведены механические испытания КЭП. Результаты экспериментов показали, что модуль Юнга композита значительно выше чистого никелевого покрытия (разница в среднем достигает 90 ГПа), что положительно сказывается на прочностных характеристиках КЭП. Добавление дисперсной фазы в электролит повышает твердость покрытия с 440 HV до максимально достигнутого значения 690 HV при 20 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к снижению твердости КЭП, так как с увеличением количества частиц начинает преобладать их агломерация, что снижает их упрочняющее влияние из-за нарушения равномерности распределения частиц в матрице никеля и увеличения среднего размера зерна никеля. Однако авторы использовали лишь одну концентрацию нанопорошка оксида алюминия, изменяя только плотность тока. Экстремальный характер зависимости твердости КЭП от концентрации нанодисперсной фазы в электролите подтверждают авторы [31, 32]. Авторы исследовали широкий диапазон концентраций нанопорошка оксида алюминия в электролите (0-50 г/л), исследовали нанопорошок оксида алюминия и КЭП на ПЭМ, проводили испытания на износостойкость КЭП, однако в работе не отражено влияние оксида алюминия на топологию поверхности и твердость КЭП при различных плотностях тока, не отражено влияние ПАВ на стабилизацию нанодисперсной фазы. Для стабилизации нанодисперсной фазы в электролите авторы [33] использовали два вида

диспергирования: механическое и ультразвуковое. В результате использования ультразвуковой обработки КЭП имело более мелкозернистую структуру по сравнению с чистым никелем и с КЭП при механическом перемешивании. При этом разница в твердости составила при чистом никеле 260 МПа и 290 МПа, а для КЭП с содержанием порошка оксида алюминия 100 г/л 430 МПа и 470 МПа соответственно при использовании механической и ультразвуковой обработок. Повышенные значения твердости КЭП обусловлены лучшей дезагрегацией нанодисперсного порошка оксида алюминия в электролите, однако использование ультразвука в промышленных масштабах затруднено из-за больших объемов электролита (более 40 л), именно поэтому авторы использовали лабораторную ванну объемом 0,2 л. Помимо этого в работе не отражено подробно влияние плотности тока на твердость и топологию поверхности КЭП.

Как показали авторы [34, 35], применение импульсного тока способствует увеличению твердости покрытия. С уменьшением длительности импульса и уменьшением частоты импульсов происходит увеличение содержания наночастиц в покрытии (элементный анализ на СЭМ). Известно, что за счет применения импульсного тока происходит измельчение никелевого зерна, использование нанодисперсной фазы позволяет добиться лучших результатов за счет того, что частицы выступают в качестве барьеров для роста никелевых зерен. Однако в работе не показано влияние плотности тока и концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите больше, чем 20 г/л, помимо этого не показан характер изменения топологии поверхности и твердости КЭП при различной концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите (до 20 г/л). Анализ топологии поверхности покрытия показал измельчение структуры КЭП с уменьшением рабочего цикла импульса [35]. При этом повышение плотности тока в пределах одной концентрации увеличивает содержание нанопорошка оксида алюминия в покрытии до определенного значения (элементный анализ на СЭМ) [36]. Авторы объясняют это тем, что при повышенных плотностях тока

происходит повышенное выделение водорода. Образование пузырьков водорода мешает переносу как ионов никеля, так и нанодисперсной фазы к катоду. Однако другие авторы [37] показали, что при использовании импульсного тока наблюдается максимум содержания оксида алюминия в КЭП при различных рабочих циклах. Авторы объясняют это тем, что диффузионный слой при таких режимах вначале создается, а затем разрушается. Таким образом, это способствует ускоренному переносу дисперсной фазы в прикатодную область (или контактирование с катодом), в зависимости от скорости создания и разрушения этого диффузионного слоя возникает максимум содержания оксида алюминия в покрытии (который определялся микрорентгеноспектральным анализатором). В работе авторы используют максимальную концентрацию нанопорошка оксида алюминия 20 г/л, однако по другим данным [27, 31, 32] представляет интерес изучение КЭП, полученного из электролита с содержанием оксида алюминия до 50 г/л.

Одной из основных проблем введения нанодисперсной фазы в электролит является агломерация нанопорошка. Поэтому авторы [38] показали, как влияет плотность тока на агломерацию наночастиц корунда и их соосаждение в покрытие. В качестве электролита использовали классический электролит Уоттса и нанодисперсный порошок корунда с размером частиц 80-150 нм и содержанием нанопорошка в электролите 20 г/л. Авторы использовали предварительную подготовку ванны с помощью ультразвуковой обработки в течение 2 часов при постоянном перемешивании на скорости 800 об/мин, во время процесса осаждения КЭП использовалось механическое перемешивание на скорости 500 об/мин. Результаты эксперимента показали, что наночастицы осаждаются в покрытие агломератами, при этом отмечается, что с ростом плотности тока увеличивается неоднородность структуры покрытия (анализ проводился по фотографиям с СЭМ). Недостатком данной работы является использование концентрации нанопорошка оксида алюминия только при 20 г/л.

КЭП на основе нанодобавок находят свое применение и в гибридных нанокпозиционных покрытиях, например, авторы [39] использовали щелочную ванну с применением нанопорошка оксида алюминия (150 мг/л) размером 80-120 нм и микронного размера частиц серебра (2-7 мкм) как смазывающего материала (30 мг/л). В качестве диспергатора выступал цетилтриметил аммония бромид. Исследование срезов КЭП на СЭМ показало, что частицы нанопорошка оксида алюминия агломерируют и осаждаются в покрытие в виде агломератов. Твердость гибридного композита оказалась меньше, чем с наноупрочненным КЭП, авторы объяснили это включением частиц серебра в КЭП, так как твердость смазывающего материала была ниже, чем твердость никеля. Недостатком работы является исследование КЭП при одной концентрации нанодисперсной фазы в электролите.

1.3. Теория и механизмы коагуляции наночастиц в электролите

1.3.1 Теоретические аспекты коагуляции наночастиц

Коллоидные системы обладают высокоразвитой поверхностью раздела и большим избытком свободной поверхностной энергии. Поэтому такие системы термодинамически неустойчивы и имеют тенденцию к самопроизвольному уменьшению межфазной энергии. В большинстве случаев это происходит за счет уменьшения суммарной поверхности частиц дисперсной фазы. В случае возникновения условий, когда частицы соприкасаются друг с другом, происходит их соединение в более крупные агрегаты, такой процесс называется коагуляцией, а процесс осаждения частиц твердой фазы называется седиментацией.

Коагуляция может быть вызвана различными факторами: повышением температуры, добавлением электролитов, разного рода механическими воздействиями (размешиванием, встряхиванием, взбалтыванием), сильным

охлаждением, концентрированием, пропусканием электрического тока, а также действием на данный нанопорошок другим нанопорошком [40, 41].

Изучению процесса, механизма и кинетики коагуляции золь посвящено большое количество работ как ряда зарубежных авторов, так и отечественных [42-52]. Наиболее распространенным и изученным видом коагуляции является электролитная коагуляция.

В настоящее время широкое экспериментальное подтверждение получила теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), согласно которой при Броуновском движении коллоидные частицы свободно сближаются на расстояние порядка удвоенного значения радиусов диффузных слоев частиц золя, однако дальнейшему их сближению препятствует расклинивающее давление, возникающее в тонких слоях воды, находящейся между двумя поверхностями. Расклинивающим давлением называют избыточное (по сравнению с гидростатическим) давление, действующее со стороны тонкого слоя жидкости на ограничивающие поверхности. В золях оно обусловлено в основном взаимным отталкиванием противоионов диффузного слоя сблизившихся частиц и силами молекулярного взаимодействия между поверхностями этих частиц и молекулами воды. Под влиянием электростатических полей, создаваемых ионами, расположенными на поверхности коллоидных частиц, прилегающие к ним молекулы воды сильнее поляризуются и располагаются более упорядоченно, что, в частности, усиливает связь не только между этими молекулами воды, но и между ними и коллоидными частицами. В результате прилегающий к частице слой воды приобретает особые свойства (повышенную вязкость и упругость), что препятствует объединению частиц [40].

Если частицы обладают достаточной энергией для преодоления давления расклинивания, то на расстоянии, равном диаметру частиц, начинают преобладать силы межмолекулярного притяжения, и частицы объединяются. Только очень малое число столкновений приводит к

объединению частиц, поэтому многие золи устойчивы. Если же понизить величину заряда коллоидных частиц, то такие частицы будут легче и сильнее коагулировать.

С наибольшей скоростью коагулируют коллоидные частицы, у которых заряд частиц равен нулю, т.е. частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии. Отсутствие заряда у частицы означает, что у частицы нет противоионов в диффузионном слое и, следовательно, их водной оболочки. Как показали многие эксперименты, полидисперсные золи коагулируют быстрее монодисперсных, а также на скорость коагуляции влияет форма частиц: с наибольшей скоростью коагулируют палочкообразные частицы. При коагуляции двух частиц золя (так называемых частиц первого порядка) образуется более крупная частица второго порядка, которая может объединяться с ещё одной частицей первого порядка, образуя частицу третьего порядка, которая вновь присоединяет частицу первого порядка и превращается в частицу четвёртого порядка и т.д. Расчёты показали, что присоединение частиц первых порядков происходит легче, чем объединение частиц более высоких порядков. Сумма всех частиц в золе при коагуляции непрерывно уменьшается, причём, если число исходных частиц первого порядка n_1 всё время убывает, то число частиц второго порядка n_2 вначале увеличивается, а затем уменьшается. Чуть отставая по времени от n_2 растёт количество частиц третьего порядка n_3 , которое, пройдя свой максимум, начинает падать. В это время возрастает количество частиц следующего порядка и т.д. [40]. В результате при коагуляции образуются рыхлые агрегаты различной величины, в которых частицы непрочно связаны между собой. Крупные агрегаты под действием силы тяжести начинают опускаться на дно сосуда. Скорость седиментации зависит от размеров и плотности частиц, от их заряда, вязкости раствора и т.п.

В настоящее время одной из проблем современной коллоидной химии является получение устойчивых зольей – наночастиц, находящихся в дисперсионной среде, в которой значительно снижена коагуляция

наночастиц. Одним из способов повышения устойчивости золей является введение электролита. С увеличением концентрации электролита происходит увеличение толщины диффузного слоя за счет адсорбции ионов на частице в адсорбционном слое в ДЭС. Однако увеличение толщины диффузного слоя происходит до определенной концентрации электролита, преодоление этой концентрации будет снижать толщину диффузного слоя, что приведет к снижению устойчивости золя. Минимальная концентрация электролита, вызывающая агломерацию золя, называется порогом коагуляции. Образование экстремума связано с результирующим действием изменения энергии электростатического отталкивания и изменением энергии молекулярного притяжения между двумя частицами, находящимися на расстоянии H (рисунок 1.4).

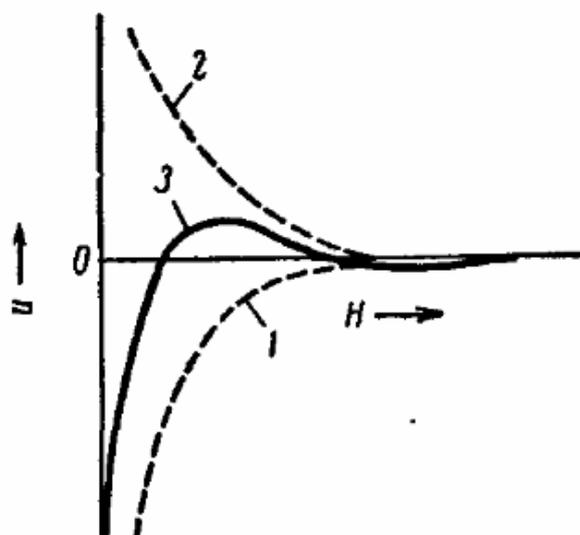


Рисунок 1.4 - Потенциальные кривые для частиц в электролите

- 1 – изменение энергии молекулярного притяжения
- 2 – изменение энергии электростатического отталкивания
- 3 – результирующая потенциальная кривая

На результирующую кривую влияет температура дисперсионной среды, концентрация электролита, заряд частиц в электролите, вид электролита (индифферентен или нет к золю), ионная сила электролита и т.д.

1.3.2 Виды электролитной коагуляции

При электролитной коагуляции наночастиц принято разделять ее на нейтрализационную и концентрационную [41]. В обоих случаях подразумевают образование двойного электрического слоя частицы при ее нахождении в дисперсионной среде (рисунок 1.5).

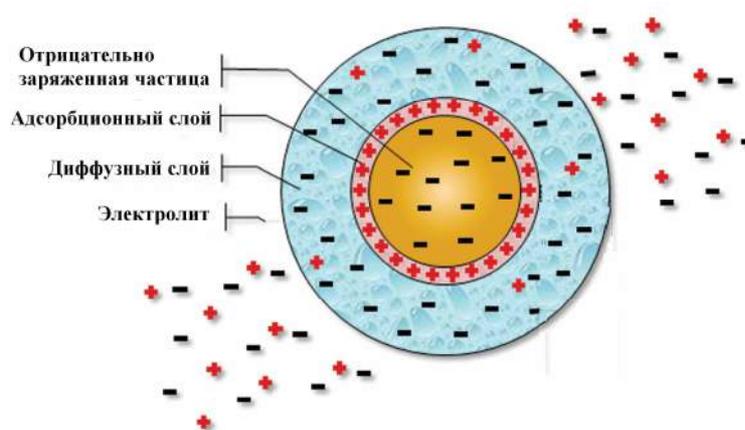


Рисунок 1.5 – схема формирования двойного электрического слоя на отрицательно-заряженной частице

В настоящее время общепринятой моделью ДЭС является модель Штерна, объединяющая модели по Гельмгольцу – Перрену и по Гуи – Чепмену [49, 53]. Предложенная Штерном модель строения ДЭС учитывает как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя так называемый слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом, а потенциал диффузного и адсорбционных слоев является зарядом частицы. Из-за невозможности

измерить заряд поверхности частицы широкое применение получил дзета-потенциал, который пропорционален заряду частицы, и соответственно агрегативная устойчивость частицы пропорциональна данной величине. Эмпирическим методом было определено, что если золь обладает дзета-потенциал больше 30 мВ по абсолютному значению, то такой золь считается устойчивым, если дзета-потенциал золя менее 30 мВ, то золь значительно коагулирует.

Известно, что гидрофобные золи неустойчивы в изoeлектрическом состоянии, т. е. электронейтральные частицы коагулируют с наибольшей скоростью. На рисунке 1.7 показана схема снятия заряда с частицы при добавлении неиндифферентного электролита с двухзарядными анионами.

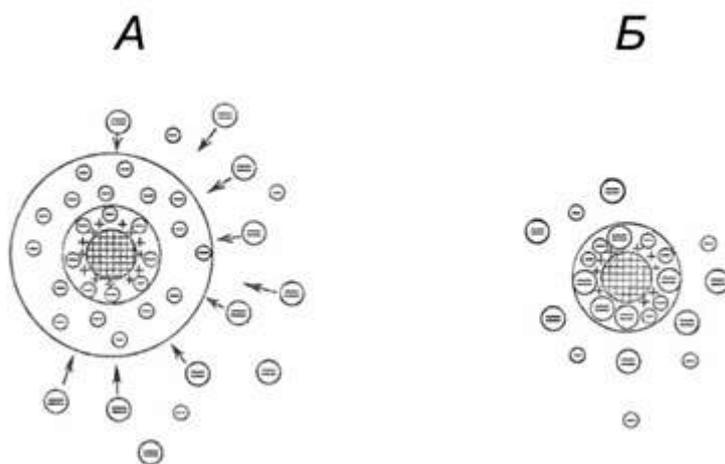


Рисунок 1.6 – Схема нейтрализации частицы под действием двухзарядных анионов (нейтрализационная коагуляция)

А - до начала коагуляции частица заряжена положительно;
 Б - частица стала электронейтральной, коагуляция протекает с максимальной скоростью.

Из рисунка 1.6 видно, что частица становится электронейтральной в том случае, когда противоионы диффузного слоя, заряженные отрицательно, перемещаются в адсорбционный слой. Чем выше концентрация прибавляемого электролита, тем сильнее сжимается диффузный слой и соответственно меньше становится дзета-потенциал, который

свидетельствует о быстром протекании коагуляции золя. При определенной концентрации электролита практически все противоионы перейдут в адсорбционный слой, заряд частицы снизится до нуля, и коагуляция пойдет с максимальной скоростью, так как отсутствие диффузного слоя обусловит значительное понижение давления расклинивания.

Концентрационная коагуляция имеет место, когда она происходит под действием индифферентного электролита с высокой концентрацией вследствие сжатия диффузного слоя противоионов и уменьшения абсолютного значения ζ -потенциала. Однако по сравнению с нейтрализационной коагуляцией, эффект от снижения потенциала не является решающим в концентрационной коагуляции. Принято считать, что нейтрализационная коагуляция возникает в электролитах с дисперсной фазой, обладающих низким зарядом поверхности и с неиндифферентным электролитом, когда концентрационная коагуляция возникает в случае использования сильного электролита и дисперсной фазы, обладающей высоким зарядом поверхности (и соответственно высоким ζ -потенциалом).

Авторы [46] исследовали влияние концентрации электролита (хлорид натрия) на стабильность золя Pt/C. В таблице 1.3 приведены данные зависимости концентрации от дзета-потенциала и времени коагуляции.

Таблица 1.3 – Результаты влияния электролита на ζ -потенциал и время коагуляции

Концентрация электролита, моль/л	ζ -потенциал, мВ	Время коагуляции, с
3	-45,8	22066
10	-43,2	11371
15	-39,1	1407
20	-37,8	352
25	-37,5	355

Как видно из таблицы 1.3, введение электролита приводит к снижению устойчивости золя и соответственно приводит к его коагуляции и седиментации.

С другой стороны, помимо концентрации электролита, на электрофоретический потенциал и соответственно устойчивость золя влияет рН дисперсионной среды. Авторы [43] исследовали устойчивость золя наноалмаза в электролите из хлорида калия при различных концентрациях и рН дисперсионной среды (рисунок 1.7).

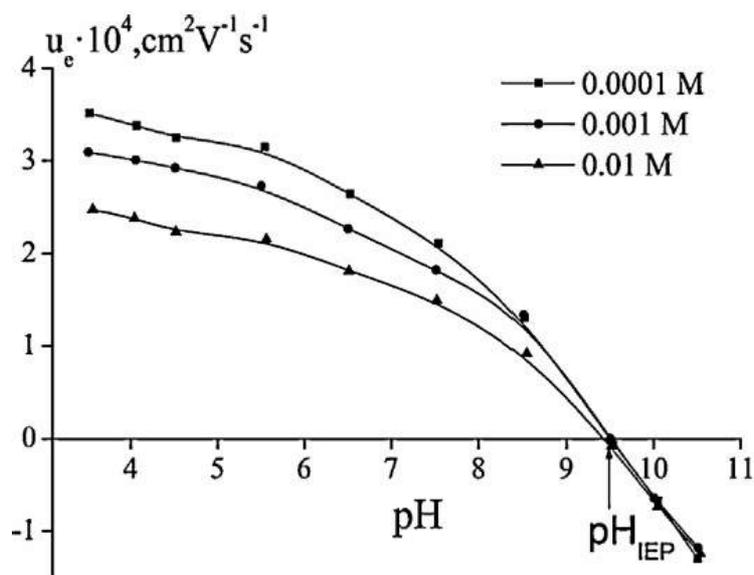


Рисунок 1.7 – Зависимость электрофоретического потенциала агрегатов наноалмаза в зависимости от рН и концентрации электролита

Из рисунка 1.7 видно, что увеличение концентрации электролита приводит к снижению подвижности агломератов наноалмаза, что говорит об образовании агломератов и уменьшении толщины диффузного слоя в ДЭС. Увеличение рН приводит к снижению устойчивости системы, что связано с уменьшением концентрации противоионов в диффузном слое. При этом обнаружена изоэлектрическая точка, когда коагуляция наноалмазов в электролите максимальна, так как в данном случае отсутствует диффузный слой.

Авторы [26] использовали соли альгиновой кислоты (альгинаты кальция и магния) для стабилизации золя оксида титана с размером частиц 15 нм. На рисунке 1.8 приведены результаты среднего размера агломератов (рисунок 1.8 а) и ζ -потенциала (рисунок 1.8 б) в зависимости от времени добавления солей.

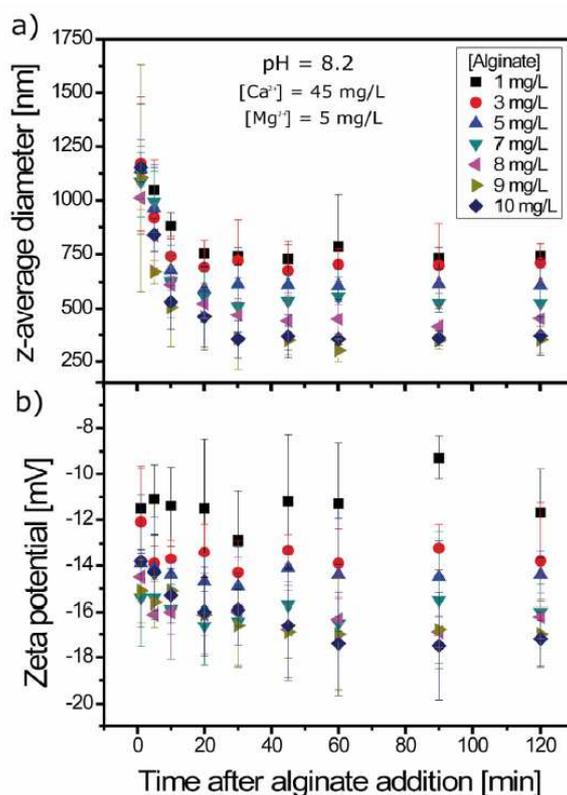


Рисунок 1.8 – Зависимость степени агломерации (а) и ζ -потенциала оксида титана (б) от концентрации добавки (альгината магния и кальция) и времени выдержки.

Из рисунка 1.8 видно, что при концентрации 1 мг/л добавки размер агломерата при стабилизации системы составляет 700-750 нм при ζ -потенциале -12 мВ. Увеличение концентрации добавки до 10 мг/л приводит к уменьшению размера агломератов до 300-350 нм и увеличению по абсолютному значению ζ -потенциала до -17 мВ. Таким образом, введение такой добавки приводит к увеличению стабильности золя оксида титана.

На электрокинетический потенциал в значительной степени влияет электропроводность частицы.

Для частиц, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, электрокинетический потенциал записывается следующим образом:

$$v = \frac{\varepsilon \cdot E}{4\pi \cdot \eta} \xi \quad (1.6)$$

где ε – относительная диэлектрическая постоянная среды, безразмерная;

E – напряженность поля, В/м;

η – вязкость среды, Н·с/м²;

ξ – дзета-потенциал, В.

Для электропроводных частиц:

$$v = \frac{\varepsilon \cdot E}{4\pi \cdot \eta} \xi \cdot \frac{2\chi}{2\chi + \chi'} \quad (1.7)$$

где χ и χ' – удельная электропроводность дисперсионной среды и материала частиц, 1/(Ом·м).

Как видно из формулы 1.7 по определению электрокинетического потенциала электропроводной частицы, чем выше электропроводность частицы, тем ниже электрокинетический потенциал и соответственно скорость перемещения частицы в электролите.

В зависимости от вида электролита и золя, порог коагуляции может составлять менее 0,0001 моль/л [43], поэтому значительное количество работ, связанных с коагуляцией зольей, проведены при низких концентрациях электролита, при этом в гальванотехнике используются концентрации электролита более 2 моль/л.

1.3.3 Коагуляция наночастиц в электролитах, применяемых в гальванотехнике и ее влияние на свойства КЭП

Большинство работ отечественных и зарубежных авторов посвящено изучению кинетики и механизма коагуляции золь в дисперсионных средах с различной концентрацией электролита (дисперсионные среды: хлориды натрия, калия и лития, и другие) [42-52], однако в меньшем количестве представлены работы, посвященные изучению коагуляции дисперсных частиц в сильных электролитах, применяемых в гальванотехнике. Многие работы [53, 58] указывают, что образовавшиеся агломераты могут образовывать прочные или рыхлые агломераты. К прочным агломератам чаще относят частицы с игольчатой формой, способные образовывать гель (Рисунок 1.9), к рыхлым относят дисперсные частицы, обладающие сферической формой (рисунок 1.10).



Рисунок 1.9 - Строение прочного агломерата

- 1 – наночастицы
- 2 – участки поверхности частиц, лишившиеся фактора устойчивости
- 3 – участки поверхности частиц, сохранившие фактор устойчивости
- 4 – петли структуры, заполненные дисперсионной средой

Агломераты, составляющие рыхлую структуру, состоят из частиц, между которыми находится прослойка электролита. Образование таких агломератов согласуется с теорией ДЛФО, при этом толщина прослойки

составляет порядка 0,5-10 нм в зависимости от ионной силы электролита и заряда частиц [54], то есть при осаждении таких частиц в процессе электрохимического осаждения металла наночастицы могут находиться на минимальном расстоянии друг от друга в пределах толщины прослойки между частицами.

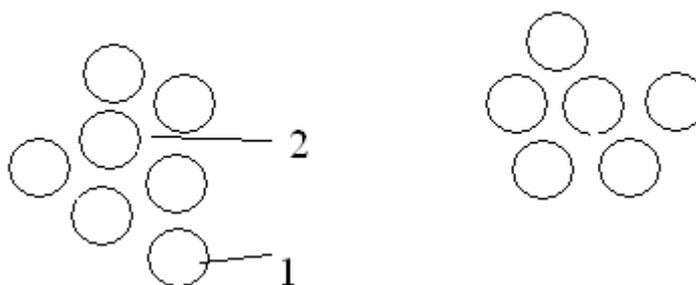


Рисунок 1.10 - Строение рыхлого агломерата

1 – наночастицы

2 – прослойка дисперсионной среды

Однако в значительной степени может происходить агломерация наночастиц на катоде при разрядке мицелл, что будет приводить к более плотной упаковке наночастиц в покрытии. В таком случае будет происходить наложение одной частицы на другую, что в итоге снизит дисперсионное упрочнение покрытия.

В работе [55] авторы исследовали влияние наноалмазов на качество и прочностные характеристики КЭП. Изучение снимков СЭМ полученных КЭП показало, что введение наночастиц в электролит приводит к уменьшению размера зерна. Многие авторы [55-58] отмечают, что наночастицы, находящиеся непосредственно в контакте с поверхностью катода, выступают в качестве центров зародышеобразования никеля. Вследствие большого количества частиц наноалмаза на поверхности катода [59], кристаллизация носит массовый многозародышевый характер. Уменьшение размеров кристаллитов металла приводит к повышению твердости покрытий.

Также авторы [55-60] показали, что нанодисперсные частицы в электролитах коагулируют с образованием различных по прочности агломератов. Различными методами (определение коэффициента светопропускания электролита и седиментационный метод) было показано, что наночастицы не устойчивы в электролитах, применяемых в гальванотехнике [60, 61].

В последнее время для повышения устойчивости наночастиц в электролитах в малых объемах стали использовать ультразвуковую обработку [56], предварительное модифицирование поверхности нанопорошка [57, 58] и введение ПАВ [62-64]. Перспективным методом повышения устойчивости нанопорошка в промышленном масштабе при производстве алмазно-гальванического инструмента является введение ПАВ в электролит и модифицирование поверхности нанопорошка (так как объемы ванн могут достигать 40 л и более невозможно использовать ультразвуковую обработку).

1.4 Методы повышения устойчивости нанодисперсных порошков в электролите

Для повышения стабильности дисперсной фазы в электролите применяют диспергаторы (механические, ультразвуковые, для тех же целей применяют ПАВ (поверхностно-активные вещества) и другие методы).

Под стабилизацией нанодисперсной фазы в электролите понимается снижение агломерации и по возможности увеличение ζ -потенциала с целью увеличения скорости переноса частицы в электролите за счет электрофоретической подвижности.

Механические перемешивающие устройства в основном используются для перемешивания электролита, поэтому использование механических перемешивающих устройств не обсуждается в данной работе, так как все гальванические установки оснащены такими устройствами (для

перемешивания электролита). Использование ультразвука для дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите перспективно в небольших объемах. Использование ультразвука затруднено в промышленных ваннах никелирования, так как объем таких ванн может достигать 40 л. и более. Таким образом, перспективным способом дезагрегации нанодисперсной фазы в электролите является использование ПАВ.

Основная цель использования ПАВ в гальваническом процессе – это улучшение смачивания поверхности детали в электролите (смачивающие добавки) и изменение структуры покрытий (блескообразующие добавки).

Авторы [40] использовали додецилсульфат натрия и цетилтриметил аммония бромид в электролите для получения Ni-P покрытия. В работе отмечается, что введение додецилсульфата натрия изменяет шероховатость поверхности, при этом авторы отмечают наличие максимума R_a (среднее арифметическое значение отклонения профиля от базовой линии), который приходится на 0,5 г/л. При большей концентрации происходит уменьшение шероховатости поверхности вплоть до шероховатости покрытия без ПАВ. Для цетилтриметил аммония бромида наблюдается такая же характерная зависимость, однако с увеличением концентрации ПАВ шероховатость поверхности имеет постоянное значение чуть выше значения шероховатости чистого покрытия. Такая зависимость объясняется наличием свободных мицелл (мицелла – ассоциат дифильных молекул, гидрофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а гидрофобные – соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы), которые снижают агрегативную устойчивость нанопорошка в электролите. В работе авторы не отразили какие-либо данные по использованию оптимального состава электролита с нанопорошком.

В работах [41, 42] авторы показали увеличение твердости КЭП в случае использования ПАВ до определенного значения, после чего увеличение ПАВ никак не влияло на твердость КЭП. Так, для додецилсульфата натрия и цетилтриметил аммония бромида твердость увеличилась с 400 МПа до 480

МПа и с 400 МПа до 550 МПа соответственно для додецилсульфата натрия и цетилтриметил аммония бромид, что позволяет использовать ПАВ для повышения твердости покрытия. Однако авторы сделали большой шаг (0,5 г/л) в изменении концентрации ПАВ в электролите, поэтому невозможно сказать, какое значение твердости КЭП было бы при низких концентрациях ПАВ (0,1 г/л), а также не было отражено в работе влияние ПАВ на разброс твердости КЭП.

Авторами работы [43] было показано влияние додецилсульфата натрия и цетилтриметил аммония бромид на осаждение Ni-P покрытия со смазывающей добавкой политетрафторэтилена. По сравнению с этими двумя ПАВ наибольший эффект оказал цетилтриметил аммония бромид. Использование додецилсульфата натрия не оказало существенного влияния на осаждение смазывающей добавки (содержание политетрафторэтилена в покрытии). Авторы объясняют это тем, что цетилтриметил аммония бромид более сильный, чем додецилсульфат натрия. Однако авторы не исследовали влияние ПАВ со смазывающей добавкой при различных плотностях тока на структуру и твердость КЭП.

Поверхностно-активные вещества широко применяются в качестве стабилизатора нанодисперсных систем. Так, авторы [44] использовали нанодисперсный порошок оксида алюминия (с размером частиц 150-200 нм) и додецилсульфат натрия в качестве стабилизатора электролита. Использование ПАВ позволило увеличить твердость покрытия, но из-за большого размера частиц эффект не так значителен, как если бы использовался более мелкодисперсный порошок. Однако с ростом концентрации ПАВ твердость уменьшается вследствие образования мицелл, способствующих более легкой агломерации нанопорошка в электролите, из-за чего происходит рост зерен никеля и уменьшение концентрации нанопорошка в покрытии. Очевидным недостатком данной работы является использование низкой плотности тока (1,0 А/дм²), а также постоянной концентрации оксида алюминия в электролите (10 г/л).

В работе [45] авторы показали влияние различных по типу ПАВ на образование агломератов оксида циркония в дистиллированной воде. Результаты показали, что применение лаурилсульфата натрия (анионный ПАВ) приводит к стабилизации нанопорошка в дистиллированной воде, однако применение “Brij 30” (неионогенный ПАВ полиоксиэтилен лауриловый эфир) и додецилтриметил аммония бромида (катионный ПАВ) при низких концентрациях приводят к ухудшению стабильности дисперсной фазы (снижение ζ -потенциала (по модулю) по сравнению с базовой жидкостью (нанопорошок в дистиллированной воде)). С ростом концентрации данных ПАВ происходит улучшение стабильности дисперсной фазы в дистиллированной воде, и в максимуме достигается значение базовой жидкости. По-видимому, это связано со свойствами поверхности дисперсной фазы, а также тем, как различные по типу ПАВ образуют мицеллы, которые покрывают наночастицы в дистиллированной воде. Авторы [46] показали влияние додецилсульфата натрия, додецилтриметил аммония бромида и додецилтетраэтиленгликоля на соосаждение оксида циркония в никелевое покрытие. Они отмечают, что применение додецилтриметил аммония бромида из всех перечисленных ПАВ значительно повлияло на прочностные характеристики КЭП, что объясняется более сильным ПАВ, чем остальные, однако в работе не отражено, как влияет ПАВ на твердость КЭП.

В работе [47] авторы использовали додецилсульфат натрия и цетилтриметил аммония бромид для стабилизации наноалмазов в электролите никелирования. В результате проведенных экспериментов авторы отмечают значительное улучшение поверхности покрытия (сглаживание поверхности) при использовании ПАВ. Использование ПАВ и наноалмазов позволило значительно увеличить твердость покрытия. Недостатком данной работы является использование низкой концентрации наноалмазов (0,1 г/л), что недостаточно для значительного повышения прочностных характеристик КЭП [21].

Помимо наноразмерных порошков, в качестве упрочняющей добавки используют нанотрубки. Авторы [48] показали возможность использования нанотрубок в качестве упрочняющей фазы, а также показали влияние додецилсульфата натрия и цетилтриметил аммония бромида на стабилизацию электролита. Значительный эффект увеличения твердости достигается при использовании 0,3 г/л додецилсульфата натрия. Недостатком данной работы является использование концентрации ПАВ до 0,6 г/л, а также не отражено влияние плотности тока на топологию поверхности и твердость КЭП в присутствии нанопорошка и ПАВ в электролите.

Помимо нанодисперсных систем с размером частиц менее 100 нм, авторы [49] использовали порошок карбида кремния размером 100-1000 нм, а также использовали цетилтриметил аммония бромид в качестве ПАВ. Авторы показали значительное влияние ПАВ на содержание карбида кремния в покрытии, а также указали на возможность регулирования абразивной способности и коэффициента трения КЭП при использовании ПАВ с различной концентрацией. Серьезным недостатком данной работы является исследование влияния ПАВ до концентрации 0,4 г/л, когда максимум содержания карбида кремния еще не определен.

Отдельно стоит отметить, что авторы [50] использовали смеси диметилкетона и этилового спирта в различных соотношениях для электрофоретического осаждения никелевого покрытия, содержащего оксид циркония, стабилизированного оксидом иттрия (размер частиц 100-200 нм). Используя данные вещества в различной пропорции, авторы добились получения покрытия без трещин. Это объясняется тем, что данные вещества применяются для увеличения смачивания поверхности электрода, а также использование данных веществ способствует увеличению выхода конечного продукта.

В научной литературе содержится крайне мало информации по применению данных веществ в процессе электрохимического осаждения.

При этом стоит отметить, что этиловый спирт применяется в качестве смачивающей добавки в процессах меднения.

Этиловый спирт обладает низким поверхностным натяжением (22,39 мН/м при 20 °С) и вступает в реакцию с концентрированной серной кислотой с образованием диэтилового эфира, поверхностное натяжение которого составляет 17,0 мН/м при 20 °С, что ниже для этилового спирта. Диэтиловый эфир применяется в медицине в качестве лекарственного средства общеанестезирующего действия, так как его влияние на нейронные мембраны и свойства обездвигивать ЦНС (центральная нервная система) специфично и полностью обратимо. Поэтому данное вещество, образующееся как побочное, допустимо во время процесса гальванического осаждения металла. Диметилкетон обладает поверхностным натяжением 23,7 мН/м. По определению ПАВ, диметилкетон не является собственно поверхностно-активным веществом, однако при его нахождении в жидкости он проявляет характерные для ПАВ свойства.

Стоит отметить, что применение органических веществ в качестве добавок к электролиту приводит к возможному образованию органических соединений, что ухудшает проведение гальванических процессов, однако такие вещества могут быть легко удалены очисткой электролита от органических примесей.

1.5 Заключение к аналитическому обзору литературы и постановка задачи исследования

Объектом исследования являлся алмазно-гальванический инструмент на никелевой связке, поскольку практически 100% такого инструмента производится на никелевой связке.

Для работы был выбран сульфатно-хлоридный электролит, поскольку он является наиболее распространенным, простым в эксплуатации и менее зависимым от примесей.

Выбор нанодисперсной фазы обусловлен тем, что наноалмазы обладают высоким модулем сдвига, а также обладают небольшим размером частиц (размер частиц может достигать до 4-10 нм). Однако из-за высокой стоимости данного нанопорошка дополнительно был выбран оксид алюминия, полученный методом взрыва проводника в кислородсодержащей атмосфере (размер частиц такого порошка может достигать до 60-100 нм). Помимо этого, данные нанопорошки неэлектропроводные, обладают высоким модулем сдвига и химически инертны к электролиту. Использование наноалмазов при получении КЭП известно давно, и в настоящее время проводятся исследования в данном направлении (получение наноалмазов, обработка и модифицирование поверхности частиц наноалмаза), однако реальных испытаний инструмента с применением КЭП, упрочненным наноалмазами, в литературе отсутствуют. В литературе хорошо освещены моменты, касающиеся использования оксида алюминия (альфа и гамма фаз), однако информация по использованию других фаз практически отсутствует, поэтому было решено использовать оксид алюминия с фазами, отличными от альфа и гамма фаз.

В качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия, этиловый спирт и диметилкетон. Додецилсульфат натрия был выбран из-за того, что он уже используется в электролитах, но в качестве смачивающей добавки, поэтому изучение влияния данного ПАВ на прочностные характеристики КЭП является крайне важным, так как это приведет к тому, что не потребуется значительного изменения технологической цепочки изготовления алмазного инструмента на гальванической связке. Этиловый спирт и диметилкетон выбраны, как и у авторов [76]. Данные ПАВ были выбраны из-за того, что наиболее безопасны в работе, а также потому, что в работе авторов [76] было показано, что применение данных ПАВ приводит к увеличению выхода конечного продукта. Информации по влиянию данных ПАВ на прочностные характеристики КЭП отсутствуют, поэтому исследования будут проводиться в направлении использования данных

веществ в процессе электрохимического осаждения никеля с наночастицами алмаза и оксида алюминия.

Целью работы является разработка импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента с композиционной связкой для обработки материалов, имеющих стружку с высокой абразивной стойкостью.

В качестве инструмента получали трубчатые сверла, которые испытывали на износостойкость по стеклу.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- исследовать фазовый и фракционный составы нанопорошков алмаза и оксида алюминия, определить устойчивость нанопорошков в различных дисперсионных средах;

- выявить закономерности влияния концентрации нанопорошка в электролите и плотности тока на твердость и структуру композиционных электрохимических покрытий (КЭП);

- исследовать влияние различных ПАВ для дезагрегирования наноалмазов и оксида алюминия в электролите в процессе осаждения КЭП;

- оптимизировать технологические режимы получения качественных КЭП, используя выявленные зависимости;

- провести сравнительные ресурсные испытания полученного АГИ с упрочненными связками для определения их работоспособности и определения новых областей их эффективного применения.

Глава 2 Исходные объекты, оборудование и методы исследования

2.1 Исходные объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали:

- Коллоидная суспензия наноалмазов марки RUDDM 0-0.25, которые были получены методом детонационного синтеза (изготовитель ООО “Реал-Дзержинск”);
- Нанодисперсный порошок оксида алюминия полученный методом взрыва алюминиевого проводника в кислородсодержащей атмосфере (изготовитель ООО “Передовые порошковые технологии”);
- Электрохимические покрытия на основе никеля на подложках из стали марки Ст3 и латуни марки Л63;
- Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля на подложках из стали марки Ст3 и латуни марки Л63;
- Поверхностно-активные вещества для дезагрегации нанопорошков в электролите:
 - Лаурилсульфат натрия;
 - Этиловый спирт;
 - Диметилкетон.
- Сульфатный электролит никелирования классического состава:
 - $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4465-61) 300 г/л;
 - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4038-74) 50 г/л;
 - H_3BO_4 (ГОСТ 9656-75) 35 г/л.

2.2 Приготовление электролита никелирования и его очистка после длительного использования

Электролит получали растворением в дистиллированной воде сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлористого никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и борной кислоты H_3BO_3 . Нагревали дистиллированную воду до $80 - 90^\circ\text{C}$, затем добавляли борную кислоту, которая находилась в порошкообразном состоянии. Нагрев дистиллированной воды необходим для того, чтобы улучшить растворимость борной кислоты. После полного растворения борной кислоты добавляли сернокислый никель и в последнюю очередь хлористый никель. После полного растворения солей добавляли дистиллированную воду до необходимого расчетного уровня, pH раствора находилось в пределах 4. Затем электролит нагревали до $60 - 80^\circ\text{C}$, тщательно перемешивали и прорабатывали.

После использования в течение долгого времени электролит очищали от неорганических и органических примесей.

Для очистки электролита от неорганических примесей использовали гофрированную сталь марки Ст3, при этом pH электролита доводили до 2 – 2,5 путем добавления разбавленной серной кислоты (1:5). Через стальную гофру пропускали электрический ток плотностью $0,1 - 0,2 \text{ А/дм}^2$, напряжением 1,0 В. Осаждение вели в течение 12 часов.

Очистку от органических примесей проводили путем нагрева электролита до 60°C с повышением pH до 5. В электролит добавляли перманганат калия KMnO_4 (0,25 г/л) и размолотый активированный уголь, обработанный 0,1 Н раствором соляной кислоты. После этого электролит перемешивали в течение 4–6 часов, отстаивали 6 – 12 часов и отфильтровывали. Если все этапы очистки были проведены правильно, то pH такого электролита должен составлять 3,5 – 4,0.

2.3 Введение нанодисперсных порошков алмаза и оксида алюминия в электролиты

В работе использовали водную суспензию наноалмаза и нанодисперсный порошок оксида алюминия, который вводили в дистиллированную воду.

Перед введением в электролиты, заранее подготовленную суспензию оксида алюминия в дистиллированной воде подвергали ультразвуковой обработке при 22 кГц в течение 2 мин. После чего водную суспензию вводили в электролит с учетом объема дистиллированной воды.

2.4 Оборудование для нанесения электрохимических покрытий, подготовка поверхности электродов и параметры осаждения электрохимических покрытий

Электрохимическое осаждение проводили в аппарате гальваностегии АГ-88 (для ванн объемом 40 л) и в лабораторных ваннах малого объема (1-2 л) с помощью источника постоянного тока Б5-47. В качестве анодов в процессе электрохимического осаждения использовали никель марки Н1.

Электрохимическое осаждение никеля и КЭП на основе никеля проводили на катоды (образцы), выполненные из стали марки Ст3 и латуни марки Л63.

Габариты образца составляли 15x20x3 мм. Нерабочую поверхность образца (использовали одну сторону с размером 15x20 мм) покрывали кислотостойким электроизоляционным лаком МЛ-92.

Поверхность образца травили методом электрохимического травления в 25% серной кислоте (в качестве катода использовался свинец) при плотности тока 20 А/дм^2 в течение 2 мин., промывали дистиллированной водой комнатной температуры, после чего образец помещали в ванну для

нанесения покрытия. Образец располагали параллельно противоэлектродам (перпендикулярно плоскости основания ванны).

Электрохимическое осаждение проводили при температуре электролита $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Толщина покрытий во всех экспериментах (кроме заранее оговоренных случаев) составляла 40 мкм. Осаждение никеля проводили при плотности тока от 0,7 до 5,0 А/дм². Концентрацию дисперсной фазы изменяли в пределах 0-45 г/л.

Для перемешивания использовали помпы. Режим перемешивания определяли опытным путем - скорость перемешивания выбирали такую, которая обеспечивала бы хорошее перемешивание, создавая равномерное распределение дисперсной фазы по объему электролита.

2.5 Изучение нанопорошков методом просвечивающей электронной микроскопии

Для проведения структурных исследований применяли просвечивающий электронный микроскоп JEM – 2100 высокого разрешения фирмы JEOL (Япония).

Для анализа нанопорошков на ПЭМ предварительно отбирали пробу, добавляли гептан для дезагрегации нанопорошка, затем проводили ультразвуковую обработку полученной суспензии при частоте 22 кГц в течение 2 мин, после чего пипеткой отбирали пробу и наносили каплю на углеродную сетку. Далее высушивали сетку и исследовали ее на ПЭМ.

Для анализа тонкой структуры КЭП на ПЭМ использовали предварительно осажденное КЭП толщиной 5-10 мкм на медную подложку. Медную подложку стравливали в 30% растворе азотной кислоты до удаления меди с небольшого участка, затем стравливали никель в 10% растворе азотной кислоты до образования сквозных протравленных участков никеля, после чего фольгу промывали в дистиллированной воде, сушили, отбирали пробу (часть фольги) и анализировали на ПЭМ.

2.6 Определение фракционного состава частиц дисперсной фазы

Размер частиц нанопорошка в водной суспензии определяли на приборе Malvern Zetasizer ZEN 3600. Измерение размеров частиц осуществляли методом динамического рассеяния света (рассеяние света на частицах в процессе броуновского движения).

Перед проведением эксперимента водную суспензию нанодисперсного порошка (концентрация 0,01 г/л) подвергали ультразвуковой обработке при 22 кГц в течение 20 сек.

2.7 Рентгенофазовый анализ нанопорошков и электрохимических покрытий

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М в $Co_{K\alpha}$ — излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано, с шагом съемки $0,05^\circ$.

2.8 Измерение твердости электрохимических покрытий

Твердость покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 [81] методом статического вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° . Нагрузка на индентор составляла 200 г. Отпечатки наносили на расстоянии не менее двух диагоналей друг от друга. В результате испытания определяли величину диагонали восстановленного отпечатка и рассчитывали число твердости по формуле:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2},$$

где P — нагрузка на пирамиду, кг;

d — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Обработка данных проводилась на трех параллельных сериях, по 15 измерений в каждой.

2.9 Исследование морфологии поверхности КЭП и содержания нанодисперсных порошков методом сканирующей электронной микроскопии

Морфологию поверхности покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Однородность фазового состава и морфологии глубинных и поверхностных слоев покрытия оценивали по подобию контраста и морфологии поверхности на изображениях, зафиксированных в различных режимах, - во вторичных электронах, изображение в которых наиболее чувствительно к топографическим деталям строения поверхности осадков, и в отраженных электронах, изображение в которых чувствительно к порядковому номеру элемента в покрытии.

Для определения содержания нанодисперсных порошков в КЭП использовали пластины, на поверхность которых было нанесено КЭП. После нанесения КЭП образцы промывали в дистиллированной воде, после чего поверхность образцов очищали ватой, смоченной в этиловом спирте. Анализ содержания элементов в покрытии проводили в двух различных областях (центральная и боковая части образца) по 3 измерения в каждой области с участка площадью 1,0-2,0 мм².

2.10 Измерение абразивной способности КЭП

Для проведения испытаний применяли:

а) установка УАС-2М конструкции ИСМ (Институт сверхтвердых материалов) и характеристикой:

- частота вращения планшайбы 100 ± 8 об/мин;
 - число двойных ходов блока с образцами по планшайбе в минуту 59 ± 5 ;
 - длина хода 50 ± 2 мм;
 - суммарная масса груза, прижимающего образцы к планшайбе, $2 \pm 0,005$ кг;
- b) планшайба из керамики марки 22ХС, диаметром не менее 110 мм, толщиной не более 15 мм;
- c) металлический блок диаметром 50 мм, толщиной 4 мм;
- d) весы лабораторные 2-го класса по ГОСТ 24104;
- e) клей БФ-2 по ГОСТ 12172;
- f) индустриальное масло марки 12 по ГОСТ 207995;
- g) три цилиндра с покрытием (на одно испытание).

Образцы представляли собой цилиндры из латуни марки Л63, диаметром 5 мм и высотой 4 мм. Чертеж образцов представлен на рисунке 2.1. Толщина нанесенного слоя L варьировалась и определялась временем осаждения покрытия.

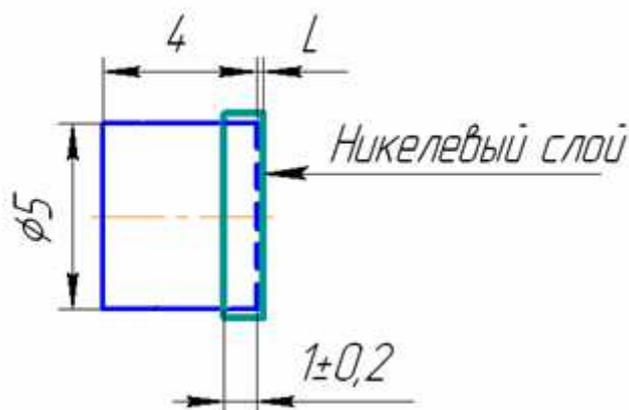


Рисунок 2.1 – Чертеж образца для проведения испытания на износостойкость

Для испытания использовали навеску алмазного порошка марки АСМ зернистостью 10/7 массой 0,025 г с погрешностью определения массы $\pm 0,0005$ г. Три образца приклеивали клеем БФ – 2 по краю металлического блока на равном расстоянии друг от друга. Блок устанавливали в обойму, закрепляли и регулировали механизм, перемещающий блок по планшайбе так, чтобы длина хода блока соответствовала 50 мм. Далее притирали рабочие поверхности образцов к поверхности планшайбы алмазным порошком в смеси с индустриальным маслом, для этого добавляли 10 капель индустриального масла и размешивали порошок до образования однородной смеси. Время испытания во всех случаях составляло 10 минут. Извлекали блок из обоймы, протирали его и планшайбу ватой, смоченной в этиловом спирте, и высушивали на воздухе в течение 10 минут. Затем взвешивали блок с образцами с погрешностью 0,0005 г. После этого очищали все поверхности этиловым спиртом, брали вторую навеску и повторяли испытание.

Убыль массы определяли как разность масс образцов до и после испытания. За результат измерений абразивной способности покрытия принимали среднее арифметическое значение трёх испытаний.

2.11 Измерение износостойкости алмазно-гальванического инструмента с наномодифицированной связкой

Испытания алмазно-гальванического инструмента – трубчатых сверл, проводили в соответствии с ТУ 2–037–68-85 с использованием сверлильного станка С–ТВМ–13-180. Скорость вращения сверла составляла 2500 оборотов в минуту при нагрузке 15 Н.

В качестве величины ресурса алмазно-гальванического инструмента (трубчатых сверл) принимали суммарную толщину отверстий в оконном стекле.

Испытания алмазно-гальванического инструмента – шлифовальных головок, проводили на фрезерном сверлильном станке марки ZX6350С

фирмы UNITECH. Перемещение абразивного материала – абразивного круга из белого электрокорунда 25А (зерно фракции F60) на керамической связке (среднемягкий) [82] задавали постоянной и равной 13 мм/мин.

В качестве величины износостойкости принимали суммарную длину дорожек в абразивном материале до слома головки с АКЭП.

2.12 Комплексное исследование исходных нанодисперсных порошков алмаза и оксида алюминия

Перед проведением экспериментов по нанесению композиционных электрохимических покрытий были проведены исследования исходных нанодисперсных порошков алмаза и оксида алюминия.

На рисунке 2.2 представлен общий вид частиц наноалмазов, полученный на ПЭМ

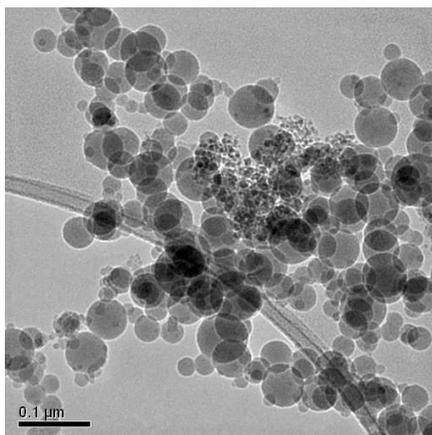


Рисунок 2.2 – Общий вид частиц наноалмазов

Методом ПЭМ было показано, что исходный порошок наноалмазов представлял собой смесь двух фаз: кристаллической, соответствующей фазе алмаза, и рентгеноаморфной (рисунок 2.2). Фракция наноалмазов с размерами до 20 нм составляет примерно 55% общего числа обчисленных частиц.

Для исследования кристаллической и рентгеноаморфной фаз приготавливали суспензию, которая содержала нанодисперсный порошок и гептан, обработанную в ультразвуке при 22 кГц в течение 1 мин и

настоенную в течение 10 минут. Из полученной суспензии забирали две пробы – одну из приповерхностного слоя, вторую из нижних слоев, затем пробы наносили на углеродные подложки сеток для ПЭМ, сушили сетки и затем исследовали на ПЭМ - искали отдельные частицы в различных областях пленки, а также области, содержащие максимальное содержание определенной фазы.

На рисунке 2.3 представлена частица, имеющая кристаллическую структуру (а), и ее Фурье-образ (б) [83].

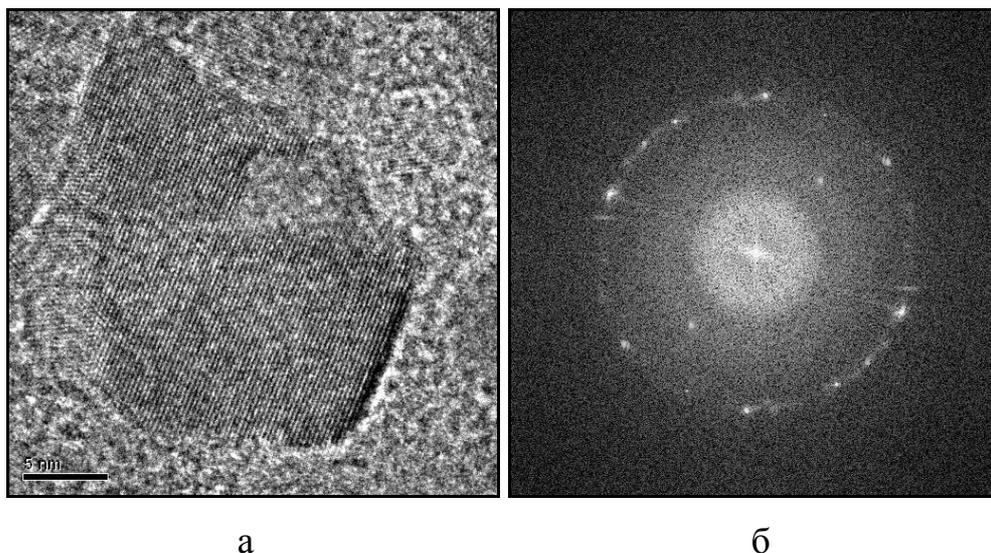
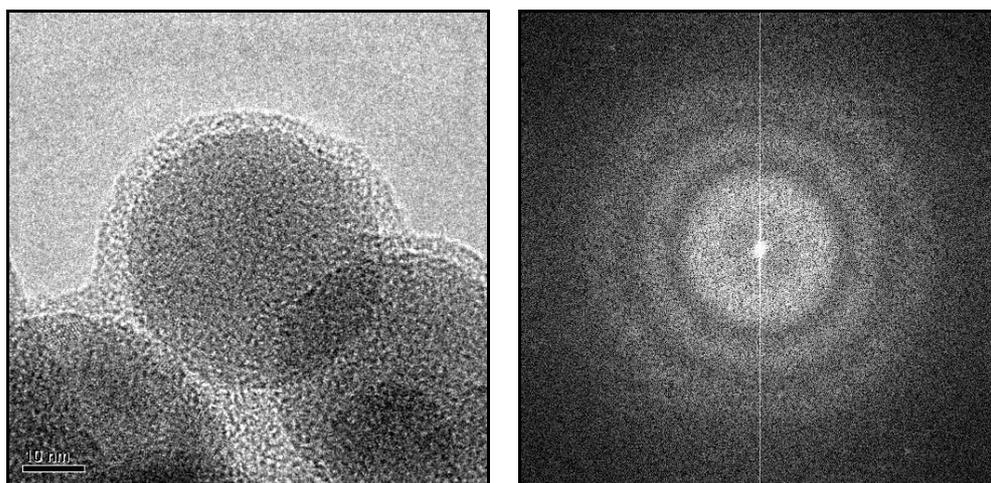


Рисунок 2.3 – Фотография кристаллической частицы наноалмаза (а) и ее Фурье-образ (б)

На рисунке 2.4 представлена аморфная частица (а) и ее Фурье-образ (б). Размытие линии колец на Фурье-образе свидетельствуют о том, что фаза рентгеноаморфна.

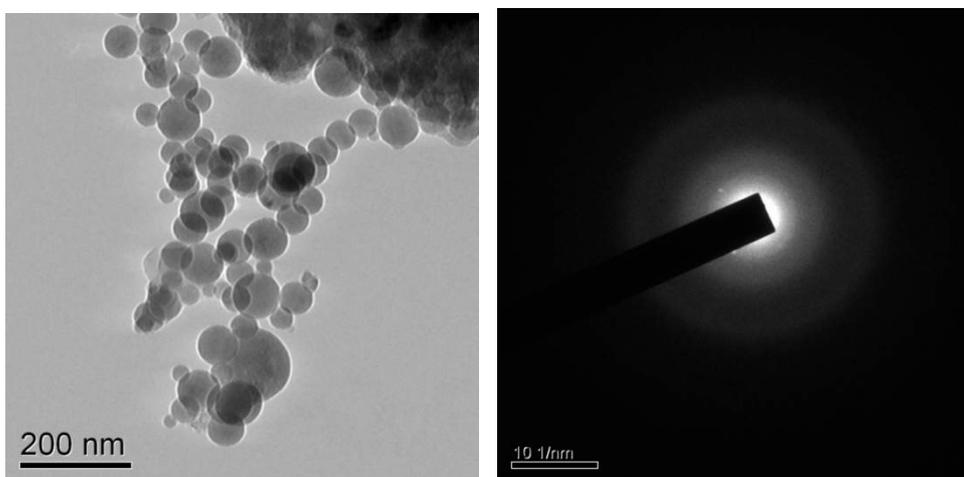


а

б

Рисунок 2.4 – Фотография аморфной частицы наноалмаза (а) и ее Фурье-образ (б)

На рисунке 2.5 изображены частицы, имеющие аморфные структуру, и их электронограммы. На электронограмме линии колец размыты, что говорит об аморфности фазы [83]. Рентгеноаморфные частицы преимущественно обладают диаметром больше 20 нм.

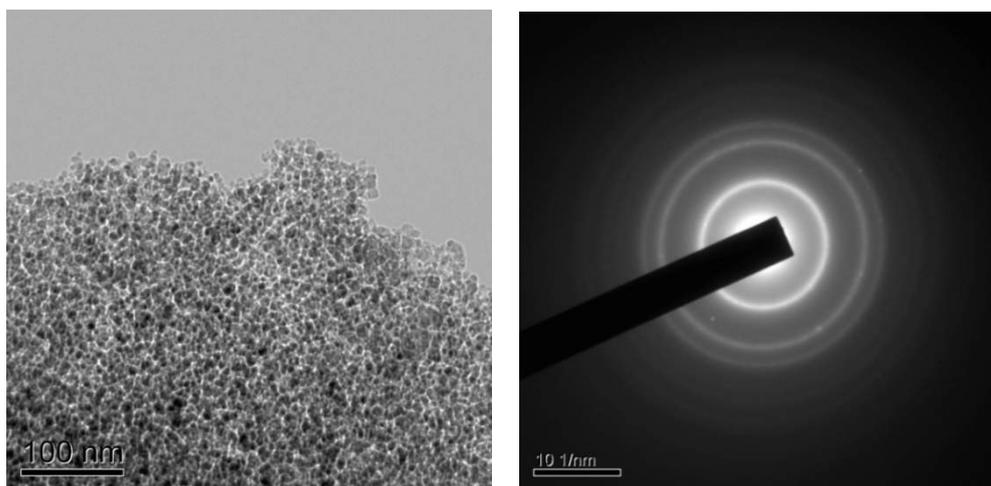


а

б

Рисунок 2.5 – Фотография частиц наноалмаза, имеющих аморфную структуру (а), и их электронограмма (б)

Ниже представлены частицы кристаллической фазы наноалмаза и их электронограмма (рисунок 2.6).



а

б

Рисунок 2.6 – Фотография частиц наноалмаза, имеющих кристаллическую структуру (а), и их электронограмма (б)

На электронограмме линии колец четкие, что говорит о кристаллической структуре частиц. Кристаллические частицы алмаза обладают размером до 20 нм, при этом наибольшее количество кристаллической фазы имеет несферическую форму с диаметром в диапазоне 3-8 нм

На рисунке 2.7 представлен общий вид частиц нанопорошка оксида алюминия, полученный методом ПЭМ.

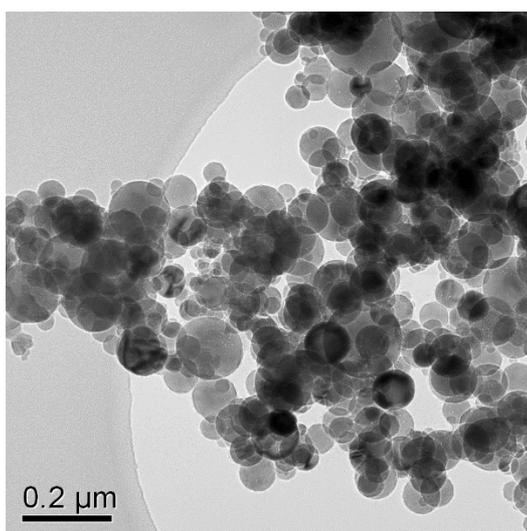


Рисунок 2.7 – Общий вид нанодисперсного порошка оксида алюминия

На рисунке 2.7 частицы нанопорошка оксида алюминия имеют сферическую форму с диаметром в диапазоне 30-100 нм.

На рисунке 2.8 представлены частицы нанопорошка оксида алюминия и их электронограмма.

По эталонному образцу (золото) была определена постоянная прибора [83], с помощью которой расшифровали электронограмму нанопорошка оксида алюминия. По полученным значениям d/n были идентифицированы по справочным данным следующие фазы оксида алюминия: γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , ε - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 фаза.

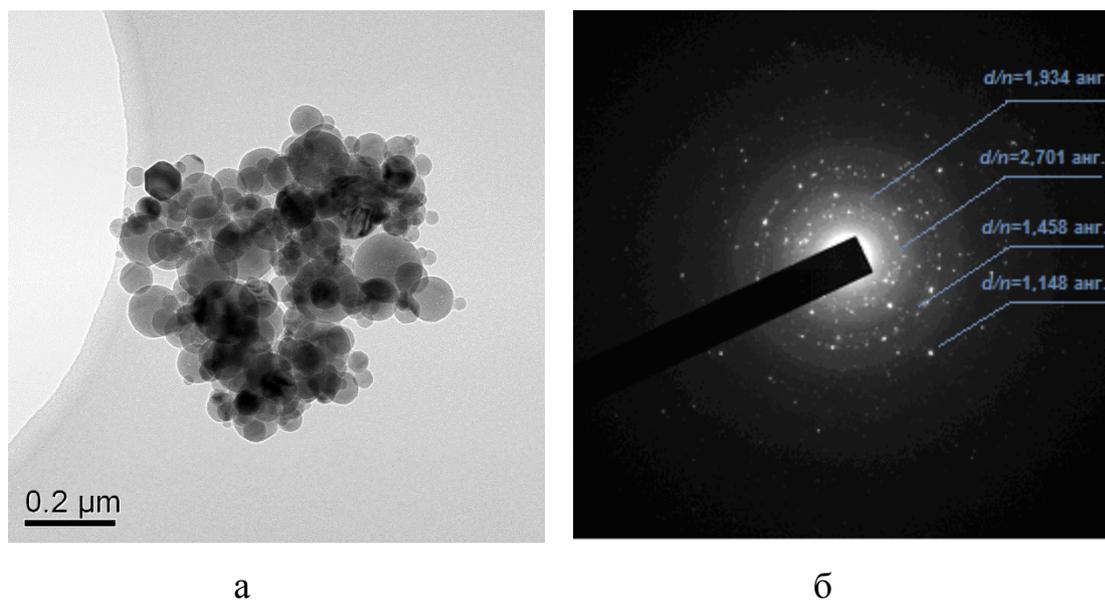


Рисунок 2.8 – Частицы нанопорошка оксида алюминия (а) и их электронограмма (б)

На рисунке 2.9 представлены кристаллические структуры частиц нанопорошка оксида алюминия.

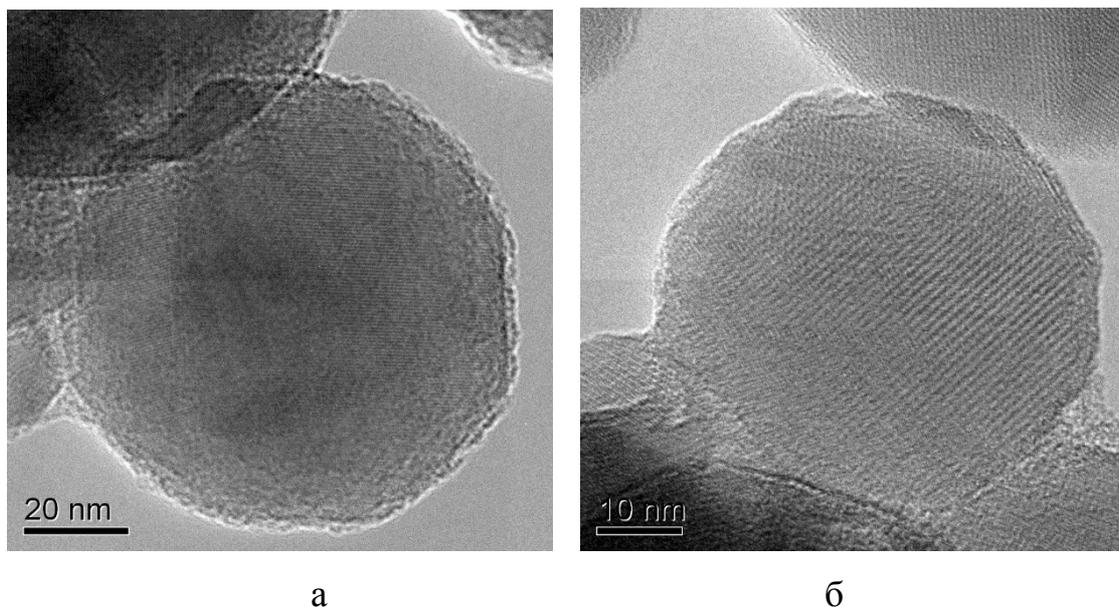


Рисунок 2.9 – Фотографии наночастиц порошка оксида алюминия

Проведенный анализ фотографий нанопорошка оксида алюминия показал, что нанопорошок имеет фракционный состав 30-200 нм (представлены часть фотографий на рисунке 2.10). Частицы с размером до 100 нм составляли примерно 80% от всего количества частиц.

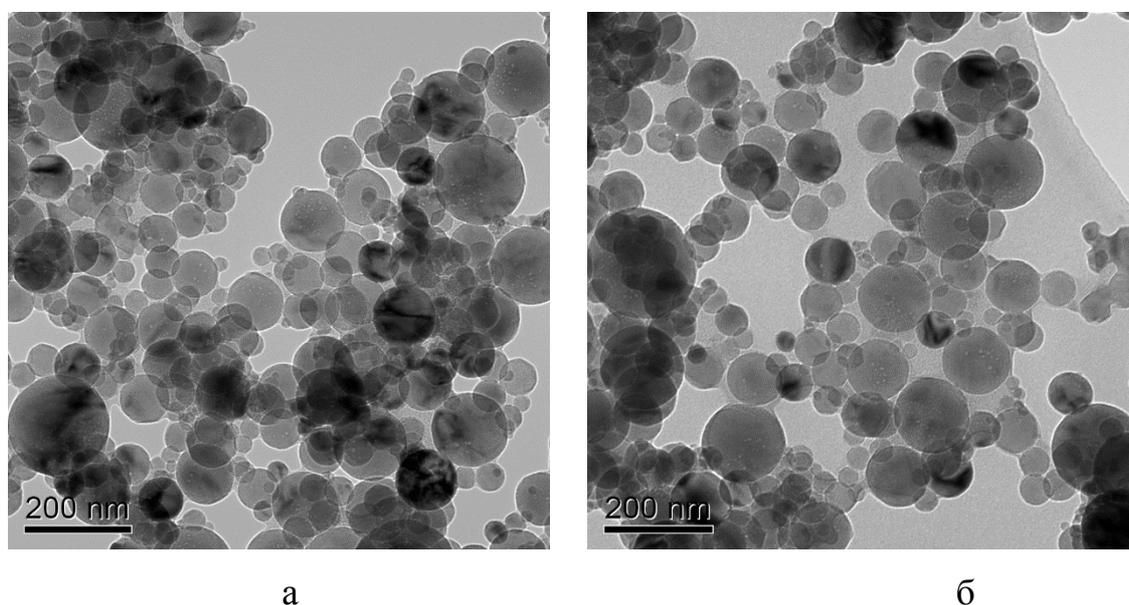


Рисунок 2.10 – Фотографии нанопорошка оксида алюминия

Значение удельной поверхности нанопорошка оксида алюминия (измерения проводились на приборе QuantachromeNova 2200), измеренной методом БЭТ (в качестве адсорбата использовался аргон), составило

23,9 м²/г; рассчитанное значение среднего размера частиц по данному методу составило 64,4 нм, что совпадает со значением в результате анализа снимков с ПЭМ.

Определение фракционного состава наноалмазов методом динамического рассеяния света водной суспензии показало, что наибольшее количество частиц имели размер 15-30 нм, нанопорошок оксида алюминия состоял преимущественно из частиц размером 70-120 нм (рисунок 2.11).

Завышенные значения размера наночастиц, полученные методом динамического рассеяния света, по сравнению с ПЭМ и значения диаметра, рассчитанного по удельной поверхности, можно объяснить тем, что частицы, находящиеся в водной среде, были агломерированы, так как во время процесса анализа ультразвук не использовали.

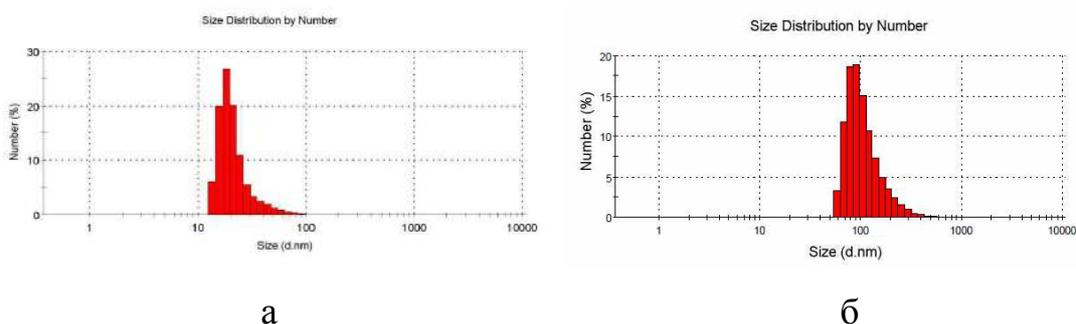


Рисунок 2.11 – Гистограммы распределения частиц нанопорошка алмаза (а) и оксида алюминия (б) в дистиллированной воде (концентрация 0,01 г/л)

Данные РФА нанопорошков представлены на рисунке 2.12. Рентгенофазовый анализ показал, что порошок наноалмазов состоял из кристаллической и рентгеноаморфной фаз.

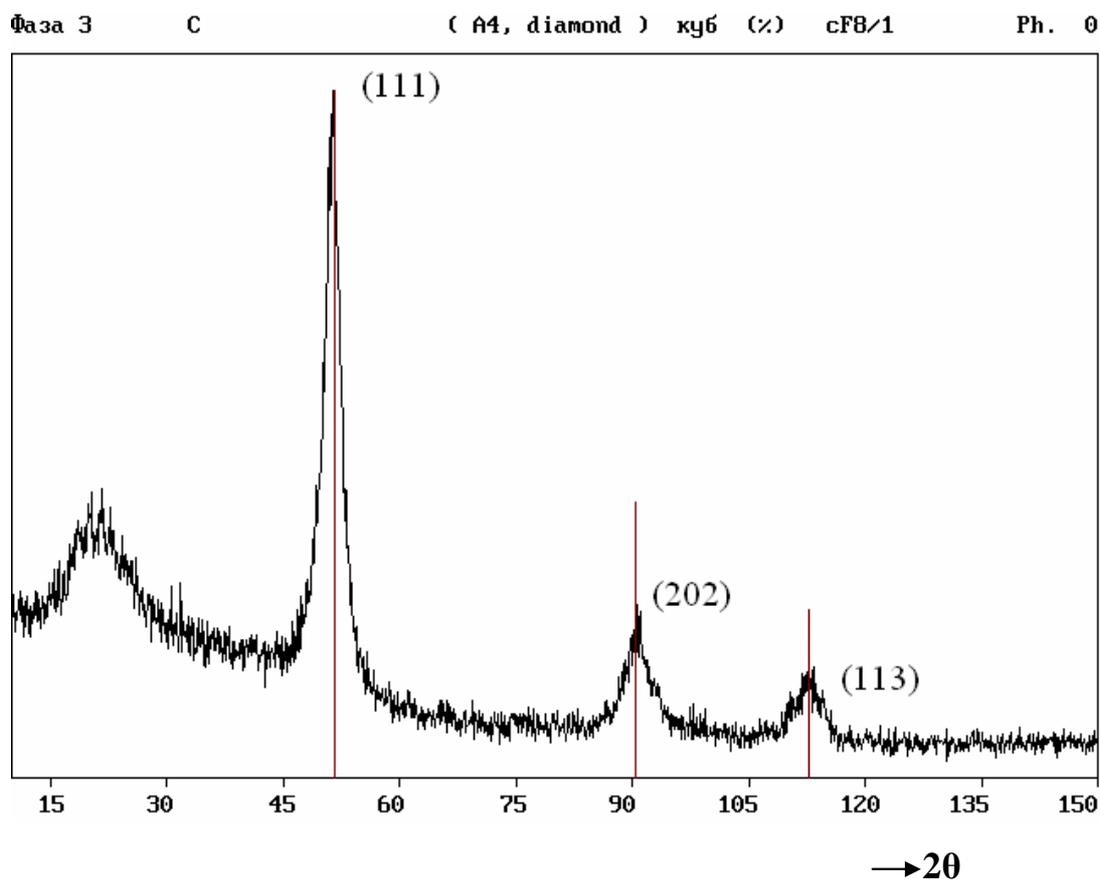


Рисунок 2.12 – Дифрактограмма порошка наноалмазов марки RUDDM 0–0.25

На дифрактограмме нанопорошка алмаза (рисунок 2.12) в области малых углов ($2\theta=15-20^\circ$) наблюдали гало [58], что свидетельствовало о присутствии в образце рентгеноаморфной фазы. Наличие пиков ((111), (202) и (113)) на дифрактограмме было обусловлено наличием алмазной структуры с параметром решетки 3,567 Å и средним диаметром бездефектного сферического блока 4,7 нм.

На рисунке 2.13 представлена дифрактограмма нанопорошка оксида алюминия. В области малых углов ($2\theta = 10\div 25^\circ$) присутствовало искажение линии фона, что свидетельствовало о наличии нанодисперсной фазы.

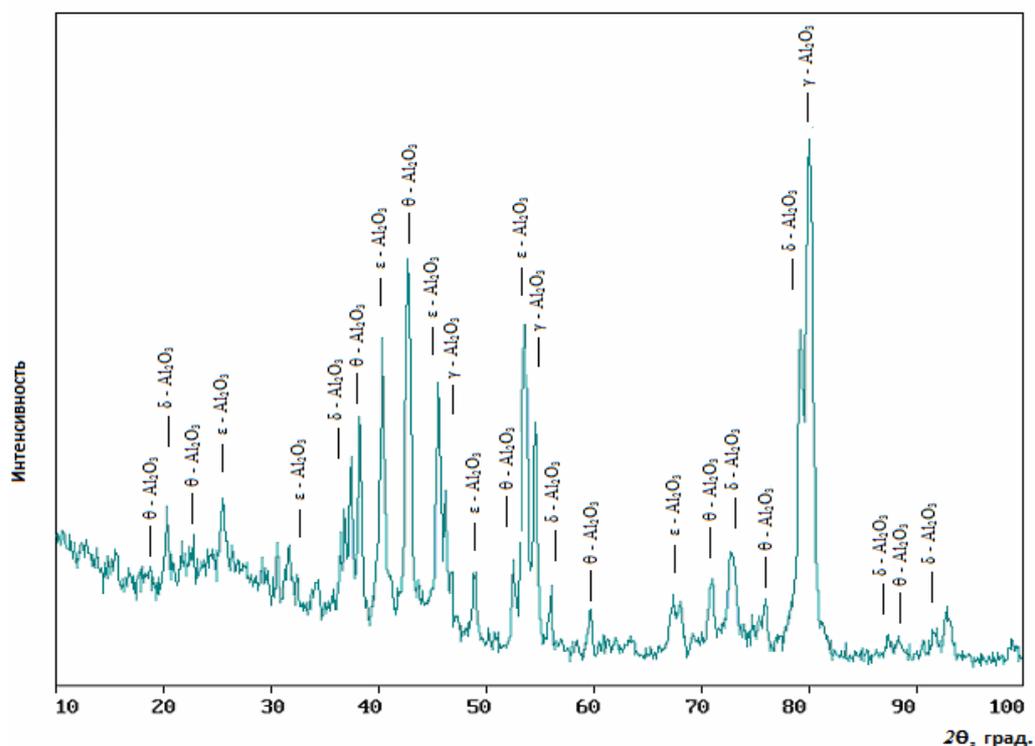


Рисунок 2.13 – Рентгенограмма нанопорошка оксида алюминия

РФА было установлено, что нанопорошок оксида алюминия состоял из следующих кристаллических фаз: γ , θ , ϵ и δ .

Для практического использования необходимо было знать содержание фаз в нанопорошке. В таблице 2.1 представлены данные кристаллических фаз оксида алюминия, из которых состоял исследуемый нанодисперсный порошок.

Таблица 2.1 – Результаты количественного рентгенофазового анализа нанопорошка оксида алюминия

Фаза	Объемная доля, %	Весовая доля, %	ОКР, нм	Тип решетки
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	19	24	17	кубическая
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	9	11	76	моноклинная
$\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$	32	29	27	гексагональная
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	36	11	тетрагональная

Из таблицы 2.1 видно, что порошок представляет собой смесь фаз, при этом порошок не содержит самую прочную фазу оксида алюминия – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу.

Одной из проблем использования нанодисперсных порошков в гальванотехнике является их склонность к агломерации и седиментации, что приводит к снижению прочностных характеристик КЭП. Поэтому для оценки стабильности дисперсных фаз в среде использовали значение электрофоретического потенциала [85, 86].

Для определения стабильности (агрегативной устойчивости) дисперсной фазы в суспензии использовался дзетта-потенциал методом динамического рассеяния света. Были подготовлены следующие пробы: суспензия нанодисперсных порошков в дистиллированной воде и разбавленные электролиты с нанопорошками 1:100 для 25 г/л и 30 г/л соответственно для наноалмазов и нанодисперсного порошка оксида алюминия, а также в присутствии ПАВ (этилового спирта, диметилкетона и лаурилсульфата натрия).

Результаты анализа приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Зависимость электрофоретического потенциала (мВ) от типа среды

Среда		Дзетта-потенциал суспензии, мВ	
		Материал дисперсной фазы	
		Наноалмазы	Нанопорошок оксид алюминия
Водная суспензия без электролита	Без ПАВ	-34,8	-17,5
	Этиловый спирт	-43,7	-17,1
	Диметилкетон	-50,5	-20,2
	Лаурилсульфат натрия	-50,9	-22,6
Водная суспензия в разбавленном электролите (1:100)	Без ПАВ	-2,01	-4,23
	Этиловый спирт	-3,65	-5,76
	Диметилкетон	-2,31	-6,17
	Лаурилсульфат натрия	-3,73	-9,03

Из таблицы 2.2 видно, что наноалмазы в дистиллированной воде образуют стабильную коллоидную суспензии, нанопорошок оксида алюминия в дистиллированной воде менее стабилен, чем наноалмазы и в течение времени происходит его осаждение. Добавление ПАВ в суспензии в обоих случаях приводит к повышению стабильности дисперсной фазы. Добавка электролита (разбавленный в пропорции 1:100) приводит к значительному снижению стабильности суспензии как для наноалмазов так и для нанопорошка оксида алюминия приводящее к сильной агломерации нанопорошка в суспензии. Это связано с изменением поверхностного заряда наночастиц в такой среде, что в свою приводит к снижению агрегативной устойчивости. Добавление ПАВ приводит к незначительному повышению стабильности нанопорошка в электролите. Исходя из этого, была высказана гипотеза о том, что значительное повышение твердости КЭП с наноалмазами в присутствии этилового спирта или диметилкетона обусловлена не увеличением стабильности дисперсной фазы за счет эффекта Ребиндера, а за счет повышения устойчивости гидратных слоев вокруг мицелл [85]. Суспензии нанопорошков в разбавленных электролитах нестабильны и

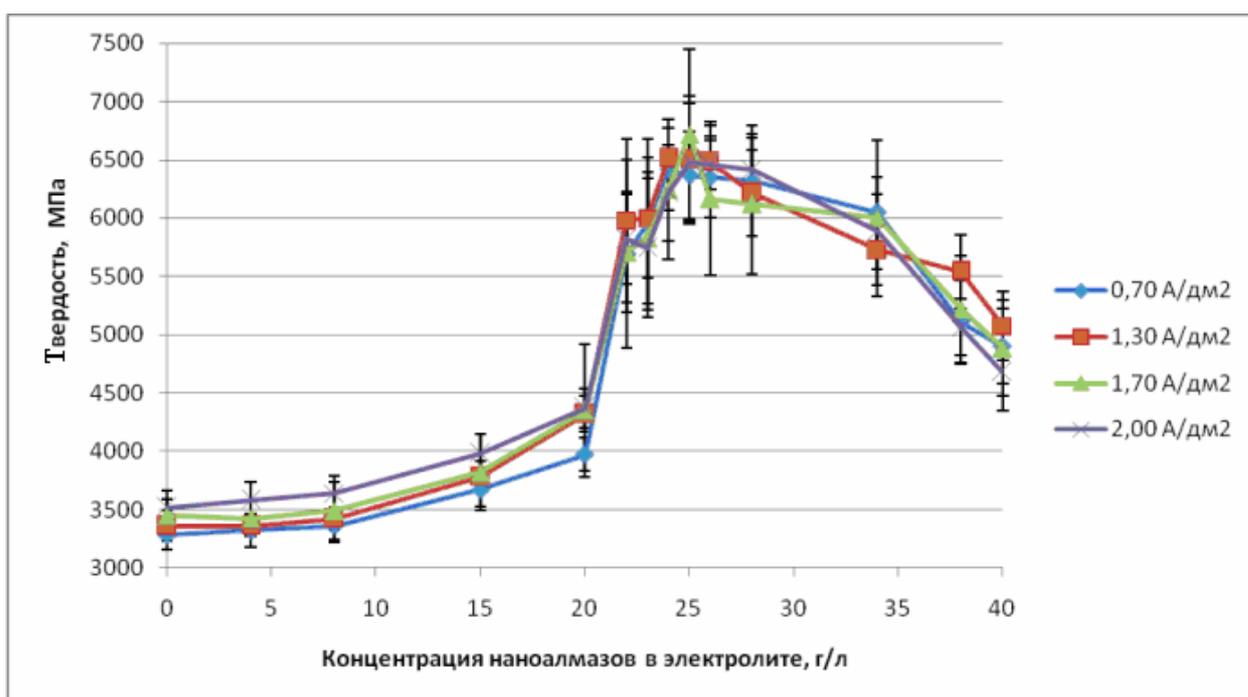
агломерируют, следовательно, нанопорошки так же будут нестабильны в неразбавленном электролите.

Глава 3 Исследование КЭП с нанодисперсными порошками

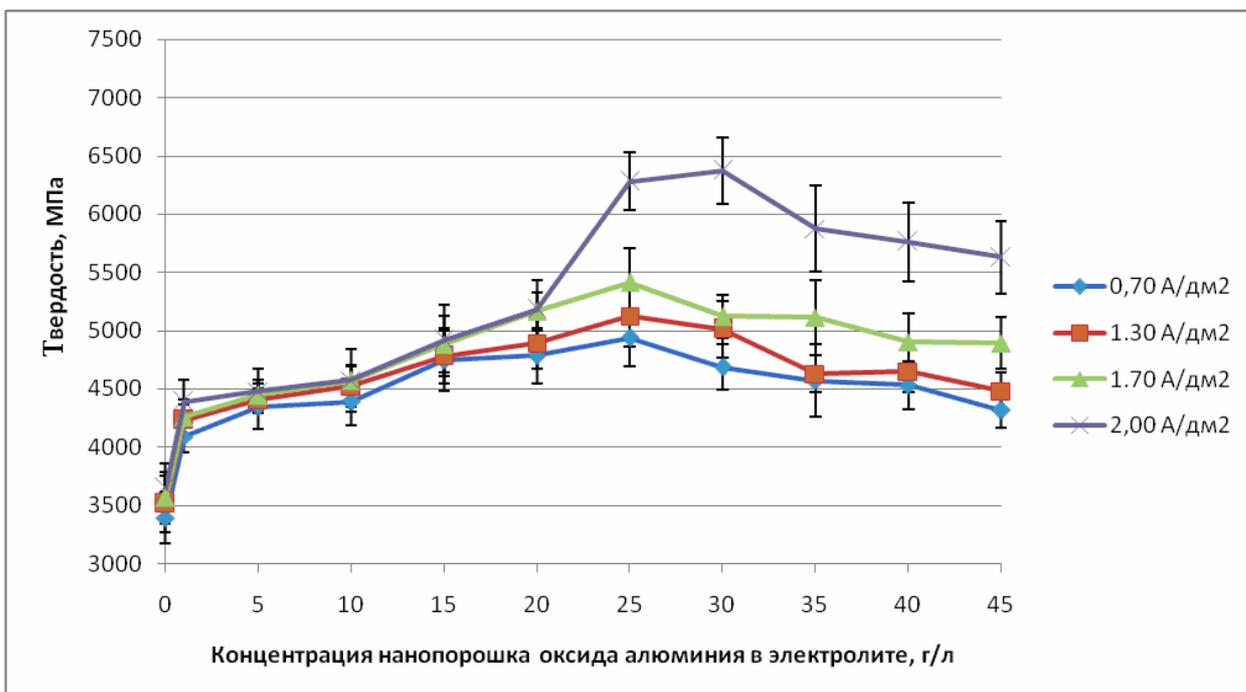
3.1 Исследование влияния концентрации нанопорошков алмаза и оксида алюминия на твердость и ОКР КЭП

В ходе эксперимента использовали плотности тока до $2,00 \text{ А/дм}^2$. Ограничение по току осаждения связано с качеством покрытия – его минимальной дефектностью (дендритообразование). При использовании плотностей тока больше $1,00 \text{ А/дм}^2$ происходит в некоторых случаях образование дендритов и/или увеличение внутренних микронапряжений в структуре покрытия [5, 6]. Поэтому большие плотности тока используются крайне редко для сульфатных электролитов за исключением скоростного осаждения тонких слоев никеля. Исходя из этого, для проведения эксперимента нами были выбраны следующие плотности тока: $0,70 \text{ А/дм}^2$, $1,30 \text{ А/дм}^2$, $1,70 \text{ А/дм}^2$ и $2,00 \text{ А/дм}^2$.

На рисунке 3.1 представлены зависимости твердости КЭП, упрочненных напорошками алмаза и оксида алюминия, от концентрации нанопорошка в электролите при различных плотностях тока.



а



б

Рисунок 3.1 – Зависимость влияния концентрации наноалмазов (а) и оксида алюминия (б) в электролите на твердость КЭП

Увеличение концентрации нанопорошка алмаза до 24-26 г/л в электролите приводит к росту твердости КЭП (рисунок 3.1 а), что связано с увеличением содержания нанопорошка в КЭП, а также с измельчением никелевой матрицы (рисунки 3.3 и 3.13). Дальнейшее увеличение содержания (более 27 г/л) нанопорошка в электролите приводит к снижению твердости КЭП, как показано на рисунке 3.1. Снижение твердости КЭП обусловлено увеличением количества агломератов наноалмаза в электролите из-за его нестабильности в данной среде, что отражено в таблице 2.2, а также с тем, что с ростом концентрации нанопорошка в электролите возрастает вероятность образования крупных агломератов, что подтверждается авторами работы [29, 30]. Образование агломератов наноалмаза приводит к снижению их подвижности в электролите и уменьшению вероятности закрепления агломерата, обладающего размером большим, чем критический размер агломерата, который при заданной плотности тока может быть закреплен слоем никеля в прикатодной области. Из-за этого происходит

уменьшение твердости КЭП (рисунок 3.1) вследствие уменьшения содержания нанопорошка в КЭП (таблица 3.4), снижение эффекта дисперсного упрочнения и увеличения ОКР КЭП (рисунок 3.3) из-за снижения центров зародышеобразования никелевых зерен. Повышение плотности тока до $2,00 \text{ А/дм}^2$ не оказывает сильного влияния на твердость КЭП (рисунок 3.1). Однако значительное повышение плотности тока приводит к увеличению твердости КЭП (рисунок 3.17) из-за того, что с ростом плотности тока (увеличение скорости образования никелевого покрытия) увеличивается критический размер агломерата, который может быть закреплен слоем никеля в прикатодной области. Это подтверждается увеличением содержания нанопорошка в КЭП (таблица 3.4). Помимо влияния нанодисперсных частиц на твердость КЭП, при повышенных плотностях тока дополнительное увеличение твердости КЭП может быть обусловлено наводораживанием покрытия [5]. Аномальное увеличение микротвердости КЭП с нанопорошком оксида алюминия обусловлено изменением структуры никеля, происходит изменение формы зерна с равноосной на игольчатую, что таким образом увеличивает удельную площадь границ зерен дополнительно препятствуя движению дислокаций в никелевой матрице.

Для нанопорошка оксида алюминия наблюдается схожая зависимость твердости КЭП от концентрации нанопорошка в электролите при различных плотностях тока. Отличие двух рассмотренных зависимостей состоит в том, что в интервале концентраций 10-40 г/л при всех значениях плотности тока для оксида алюминия отсутствует ярко выраженный максимум твердости (рисунок 3.1 б), что обусловлено повышенной склонностью нанопорошка оксида алюминия к агломерации (таблица 2.2) и уменьшением эффекта дисперсного упрочнения за счет их размера по сравнению с наноалмазами (размер наночастиц алмаза 4-20 нм, размер наночастиц оксида алюминия 50-80 нм).

РФА показал КЭП, что образцы состоят из фазы Ni, при этом линии (111), (202) и (113) фазы нанодиазмов или (111), (202) и (113) оксида алюминия (линии для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на соответствующих дифрактограммах не обнаруживались из-за низкого содержания нанопорошка в покрытии (рисунок 3.2).

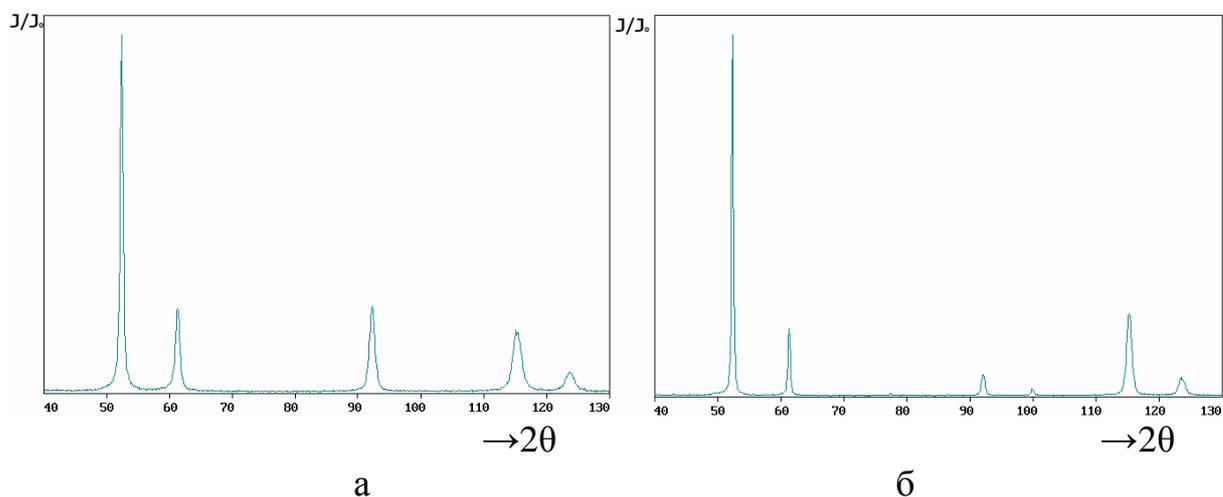
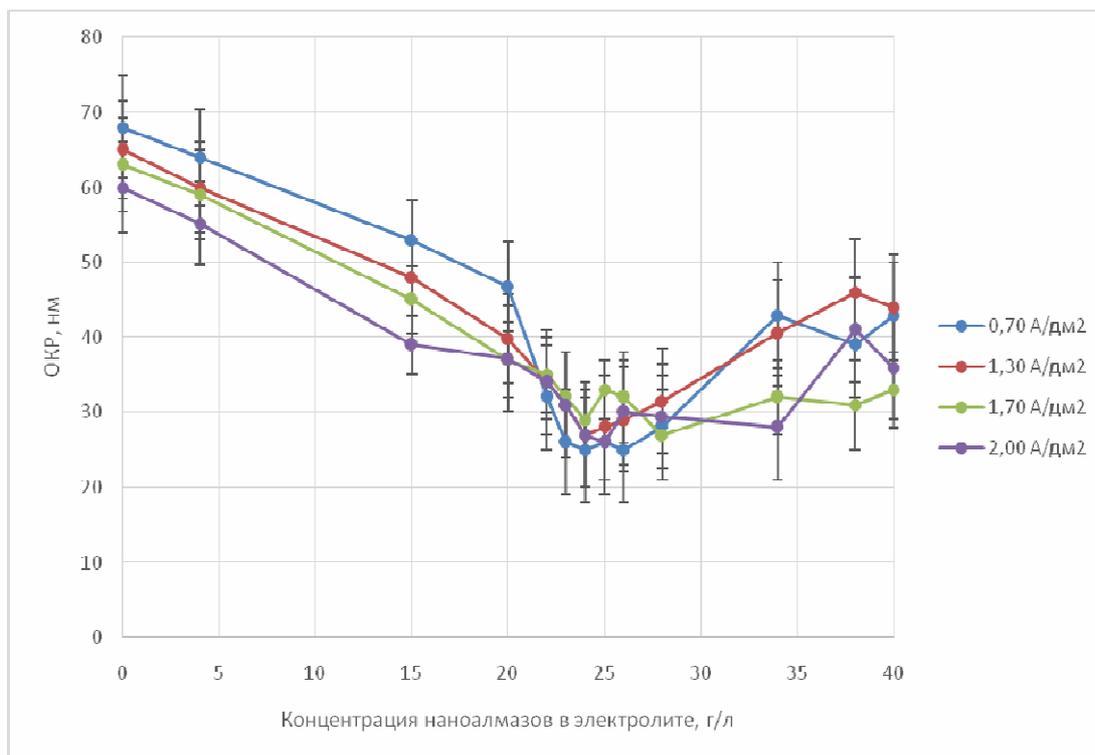
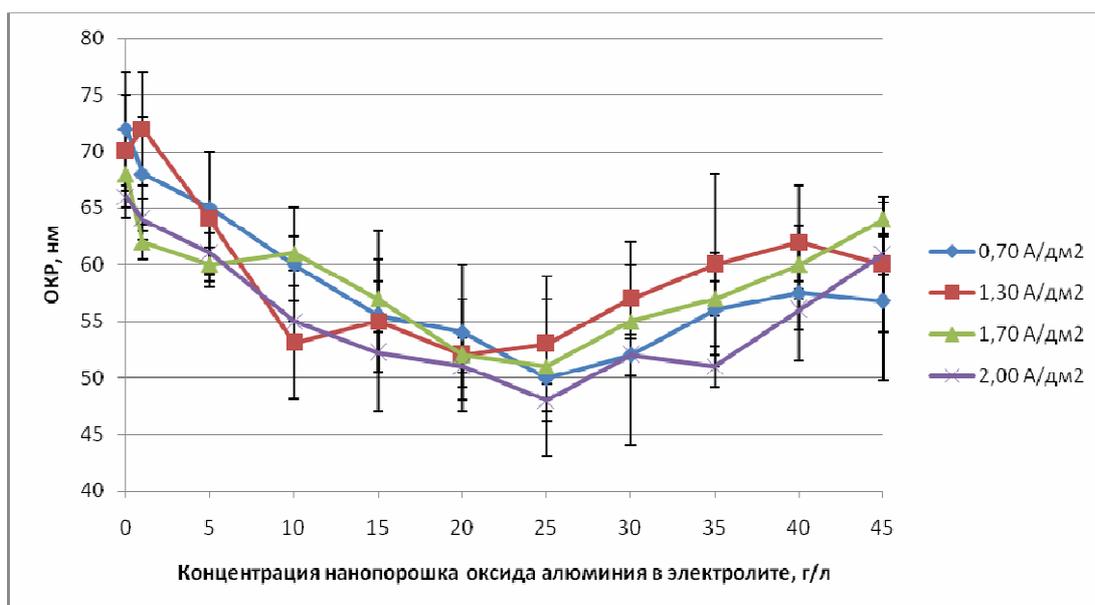


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы КЭП, упрочненных нанодиазмами (а) и нанопорошком оксида алюминия (б), полученные при плотности тока 2,00 А/дм² и концентрации нанопорошка 25 и 30 г/л соответственно

Методом РСА [86] были определены области когерентного рассеяния никеля. Изменение ОКР никелевых покрытий в зависимости от содержания нанодиазмов и оксида алюминия в электролите при плотностях тока 0,7-2,0 А/дм² представлено на рисунке 3.3.



а



б

Рисунок 3.3 – Зависимость ОКР КЭП, упрочненных наноалмазами (а) и нанопорошком оксида алюминия (б), от плотности тока и концентрации нанопорошка в электролите

Увеличение концентрации нанопорошка алмаза до 23-25 г/л способствует измельчению ОКР никелевых покрытий с наноалмазами

(рисунок 3.3 а) с 60-70 до 12-18 нм. Увеличение концентрации нанопорошка оксида алюминия до 25-30 г/л способствует измельчению ОКР никелевых покрытий с наноалмазами (рисунок 3.3 б) с 60-70 до 48-52 нм. Уменьшение размера ОКР КЭП связано с тем, что с увеличением концентрации нанопорошка в электролите увеличивается содержание нанопорошка в прикатодной области, при этом наночастицы на поверхности катода (катодом является токопроводящая поверхность образца, на которую наносят КЭП) представляют собой центры зародышеобразования никелевых зерен, а также выступают в качестве второй фазы, тормозящей рост зерен никеля. Рост ОКР КЭП в интервале концентраций 25-40 г/л связан с агломерацией нанопорошка в электролите – с увеличением концентрации нанопорошка в электролите увеличивается шанс образования агломератов нанопорошка, что снижает содержание нанопорошка в КЭП (таблица 3.4) и соответственно приводит к уменьшению твердости КЭП из-за снижения эффекта дисперсного упрочнения (рисунок 3.1) и росту ОКР никелевой матрицы (рисунок 3.3). Отличие минимального размера ОКР КЭП, упрочненных наноалмазами и оксидом алюминия, обусловлено дисперсностью наночастиц, осаждаемых вместе с никелем из электролита (применение наноалмазов размером 4-20 нм приводит к возможности получения ОКР КЭП размером 12-18 нм, для нанопорошка оксида алюминия со средним диапазоном размера 50-80 нм ОКР КЭП измельчается до 48-55 нм).

3.2 Исследование на ПЭМ структуры КЭП, содержащих наноалмазы и нанопорошок оксида алюминия

Исследование характера распределения дисперсной фазы в никелевой матрице КЭП с нанопорошками было проведено на ПЭМ.

Структура никелевого покрытия, упрочненного нанопорошком алмаза, была более подробно изучена на ПЭМ. На рисунке 3.4 (а) представлена структура никелевого покрытия, упрочненного наноалмазами, полученного

при плотности тока $2,00 \text{ A/дм}^2$ и концентрации нанодiamondов в электролите 25 г/л . Наличие дисперсной фазы алмаза было подтверждено визуально на ПЭМ (наличие мелкодисперсной фазы на рисунке 3.4 а). С этого же участка образца было снято темнопольное изображение кристаллических фаз (рисунок 3.4 б). На темнопольном изображении видно, что область с нанодiamondами, определенная по светлопольному изображению (рисунок 3.4 а), содержит кристаллическую фазу алмаза. При этом частицы алмаза расположены равномерно в никелевой структуре. Области, не содержащие кристаллическую фазу алмаза, имеют большую толщину, не позволяющую определить наличие нанодiamondов как визуально (рисунок 3.4 а), так и по темнопольному изображению, где показаны кристаллические фазы (рисунок 3.4 б).

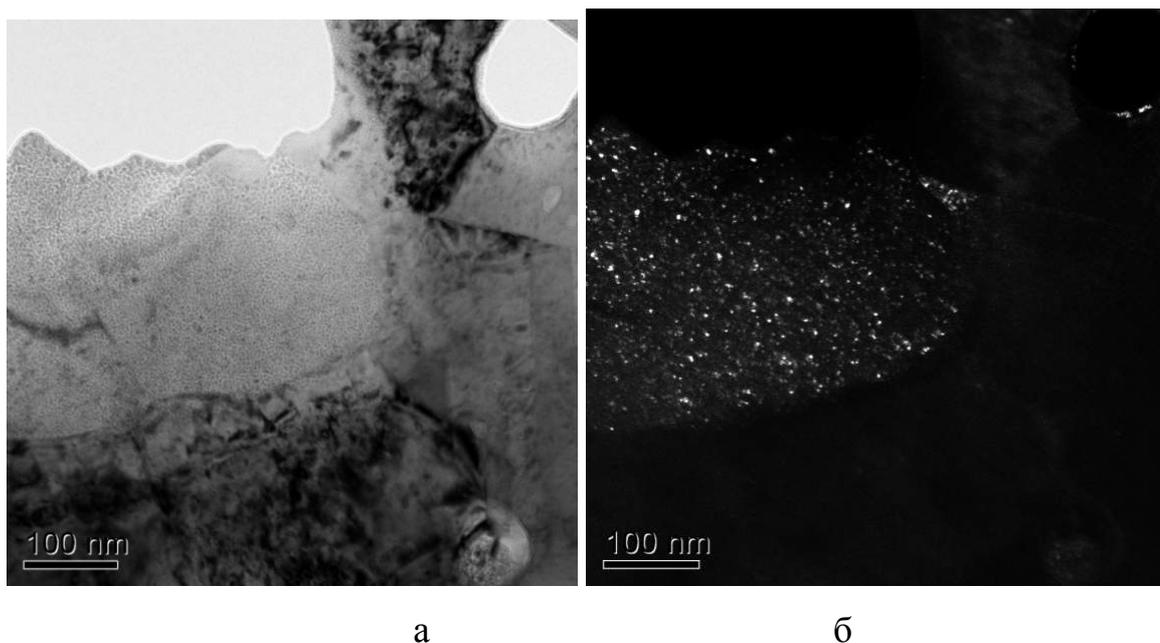
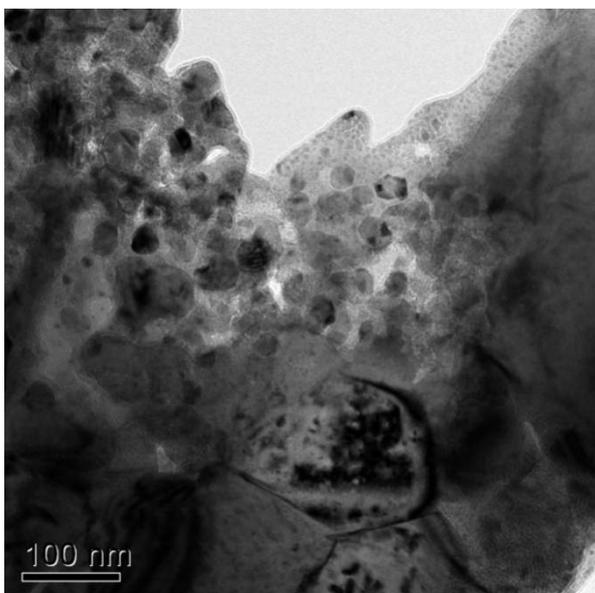
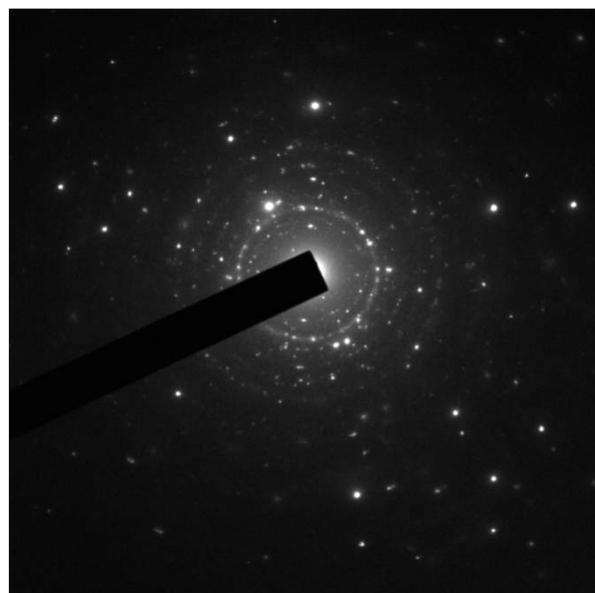


Рисунок 3.4 – Общий вид никелевого покрытия с нанодiamondами (а) и темнопольное изображение с данного участка образца (б)

Для подтверждения наличия нанодiamondов в структуре КЭП были получены электронограммы никелевых покрытий (рисунки 3.5, 3.6).

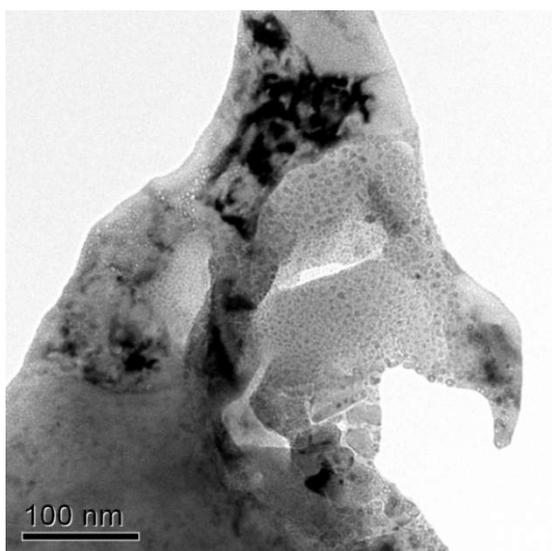


а

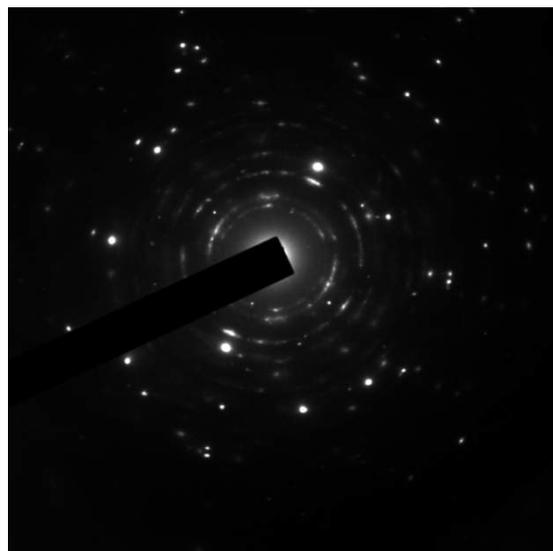


б

Рисунок 3.5 – Общий вид никелевого покрытия с нанодиамазами (а) и снятая с этого же участка образца электронограмма (б)



а



б

Рисунок 3.6 – Общий вид никелевого покрытия с нанодиамазами (а) и снятая с этого же участка образца электронограмма (б)

С помощью эталонного образца (золото) была определена постоянная прибора, и с помощью этого значения были расшифрованы электронограммы структур никелевых покрытий с нанодиамазами [83, 84]. Расшифровка электронограмм (таблица 3.1), представленных на рисунках 3.5 (б) и 3.6 (б),

подтвердила наличие кристаллического алмаза в никелевой матрице на рисунках 3.5 (а) и 3.6 (а).

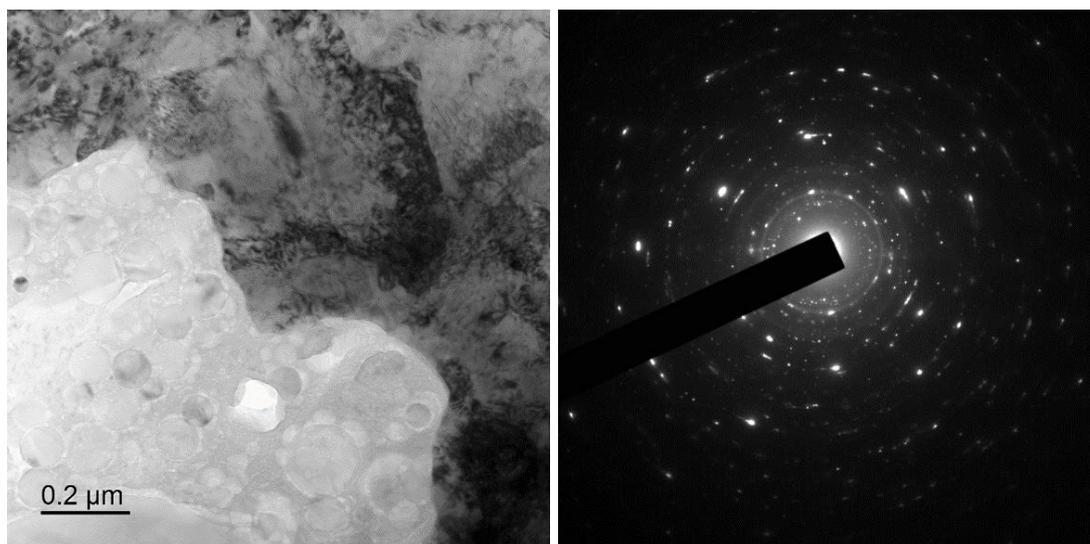
Таблица 3.1 – Сопоставление рассчитанных и табличных значений d/n по электронограмме

Рисунок	$d/n_{\text{расч}}$	$d/n_{\text{табл}}$	Возможная фаза
3.5	2,392	-	-
	2,057	2,050	C_A
	1,771	1,762	Ni
	1,252	1,26/1,246	C_A/Ni
	1,078	1,072/1,063	C_A/Ni
3.6	2,541	-	-
	2,059	2,050	C_A
	1,725	1,762	Ni
	1,270	1,26/1,246	C_A/Ni

Анализ фотографий, приведенных на рисунках 3.4, 3.5 и 3.6 показал, что при умеренных плотностях тока наночастицы алмаза преимущественно расположены в виде отдельных частиц, однако на отдельных участках возможно образование агломератов. В некоторых областях наблюдаются крупные скопления наночастиц алмаза в никелевой матрице (рисунок 3.5), которые снижают эффект дисперсного упрочнения.

На рисунках 3.7 и 3.8 показаны фотографии, сделанные на ПЭМ, КЭП с нанодобавками оксида алюминия, полученного при плотности тока $2,00 \text{ А/дм}^2$ и концентрации нанопорошка в электролите 30 г/л.

На рисунке 3.7 представлена электронограмма никелевого покрытия, упрочненного нанопорошком оксида алюминия.



а

б

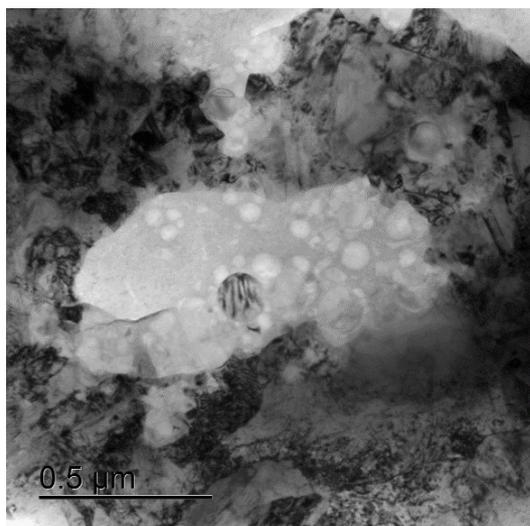
Рисунок 3.7 – Общий вид никелевого покрытия с нанопорошком оксида алюминия (а) и снятая с этого же участка образца электронограмма (б)

Наличие не размытых колец свидетельствует о наличии кристаллической фазы (рисунок 3.7 б). Расшифровка электронограммы с участка на рисунке 3.7 (а) (таблица 3.2) позволила подтвердить наличие нанопорошка оксида алюминия в никелевой структуре, ранее было показано РФА, что нанопорошок оксида алюминия состоял из следующих фаз оксида алюминия: γ , θ , ε и δ (таблица 2.2).

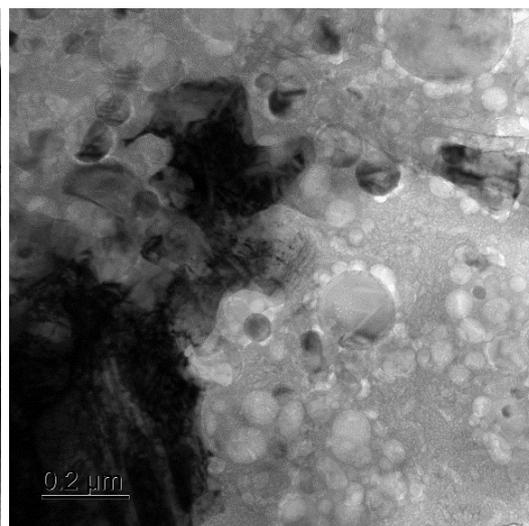
Таблица 3.2 – Сопоставление рассчитанных и табличных значений d/n по электронограмме

$d/n_{\text{расч}}$	$d/n_{\text{табл}}$	Возможная фаза
3,931	-	-
2,702	2,793/2,732/2,744/2,760	γ , θ , ε , δ – Al_2O_3
2,331	2,381/2,327/2,340/2,300	γ , θ , ε , δ – Al_2O_3
1,809	1,812/1,960/1,762	γ , ε – Al_2O_3 или Ni
1,373	1,397/1,390/1,390/1,390/1,246	γ , θ , ε , δ – Al_2O_3 или Ni
1,107	1,106/1,108/1,101/1,063	γ , θ – Al_2O_3 или Ni

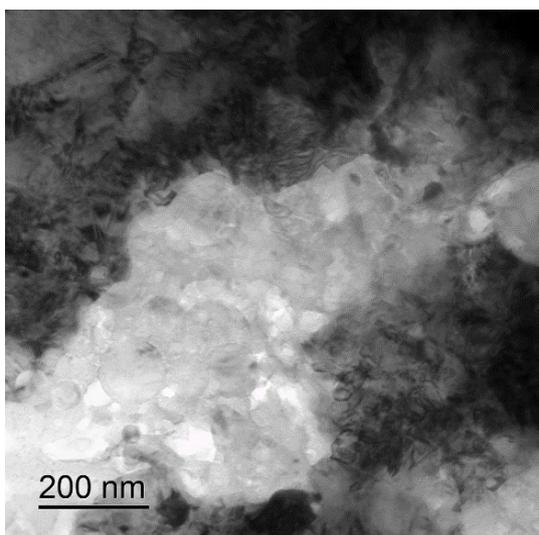
Структура никелевого покрытия, упрочненного нанопорошком оксида алюминия, была более подробно изучена на ПЭМ. Анализ фотографий, приведенных на рисунке 3.8, показал, что наночастицы оксида алюминия преимущественно расположены в виде отдельных частиц, однако на некоторых участках возможно образование агломератов. В отдельных областях наблюдаются крупные скопления наночастиц оксида алюминия в никелевой матрице (рисунок 3.8 в, г), образующиеся как в электролите так и на поверхности катода, которые снижают эффект дисперсного упрочнения.



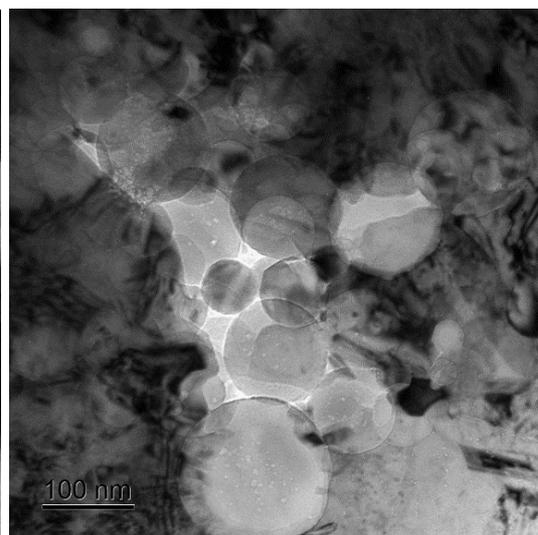
а



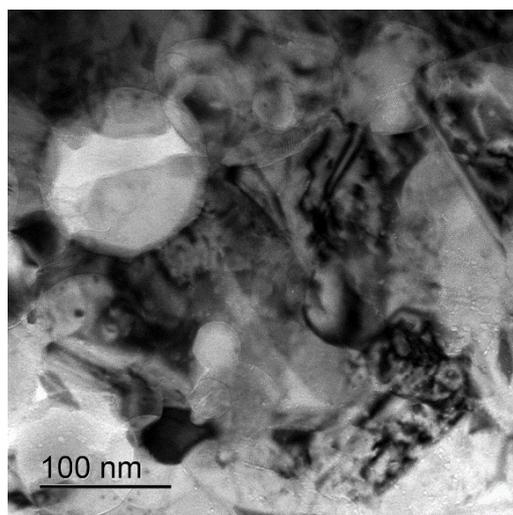
б



в



г



Д

Рисунок 3.8 – Наночастицы оксида алюминия в КЭП

Из теории дисперсного упрочнения металла следует, что чем равномерней расположены отдельные частицы дисперсной фазы (с высоким модулем сдвига) в матрице и чем ближе значение расстояния между частицами к среднему диаметру частиц в матрице, тем больших значений прочности композита можно добиться. На основе анализа фотографий с ПЭМ КЭП с наноалмазами и нанопорошком оксида алюминия можно сделать вывод, что дополнительного увеличения прочностных характеристик матрицы можно добиться более равномерным распределением частиц в матрице, а также применением различных методов по дезагрегации агломератов наночастиц [85, 86].

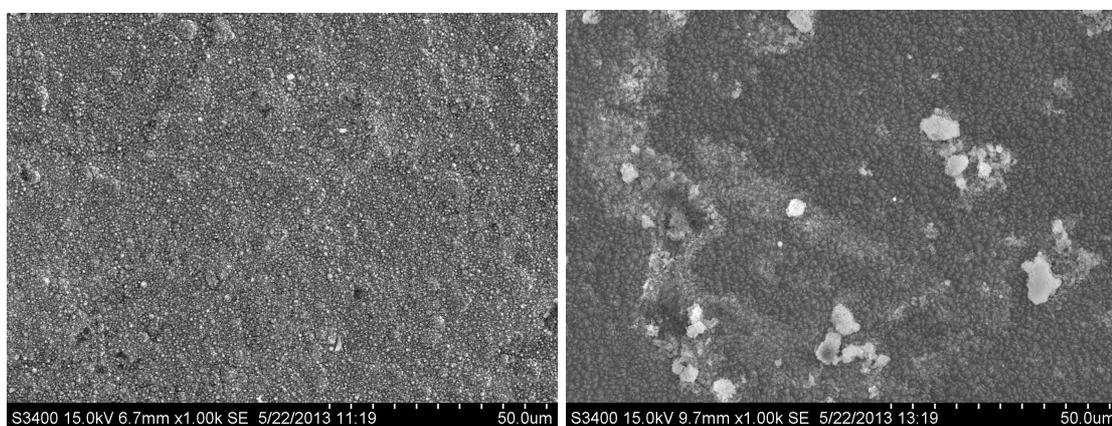
3.3 Исследование КЭП, упрочненных нанодисперсными порошками алмаза и оксида алюминия, на СЭМ

Образование дендритов на никелевой связке мешает эксплуатации алмазно-гальванического инструмента (из-за того, что образовавшиеся дендриты закрывают рабочие кристаллы алмаза и инструмент не работает), поэтому необходимо наносить КЭП без образования дендритов на поверхности образца. Для определения влияния нанопорошков на

дендритообразование были исследованы методом СЭМ никелевые электрохимические покрытия, а также КЭП с нанодиамазами при концентрации нанопорошка в электролите 25 г/л и КЭП с оксидом алюминия при концентрации порошка в электролите 30 г/л при различных плотностях тока.

На рисунке 3.9 представлены результаты анализа топографии поверхности покрытий без нанопорошка и с нанопорошком оксида алюминия для объяснения повышенных значений твердости КЭП при плотности тока 2,00 А/дм².

Из рисунка 3.9 видно, что увеличение плотности тока до 2,00 А/дм² приводит к образованию дендритов на поверхности образца без применения нанопорошков (рисунок 3.9 а, в, д). Добавление нанопорошка оксида алюминия приводит к значительному измельчению никелевых зерен (рисунок 3.9 а, б), а также приводит к измельчению ОКР КЭП (рисунок 3.3). При 2,00 А/дм² зерна никеля значительно мельче, чем при плотности тока 1,70 А/дм², и имеют игольчатую форму (рисунок 3.10), что объясняет повышенную твердость КЭП. Изменение формы и размеров зерен связано с неравномерной скоростью роста зерен и наличием дисперсной фазы оксида алюминия в структуре КЭП, что обуславливает более мелкозернистую структуру по сравнению КЭП, упрочненным нанопорошком оксида алюминия, при меньших плотностях тока.



а

б

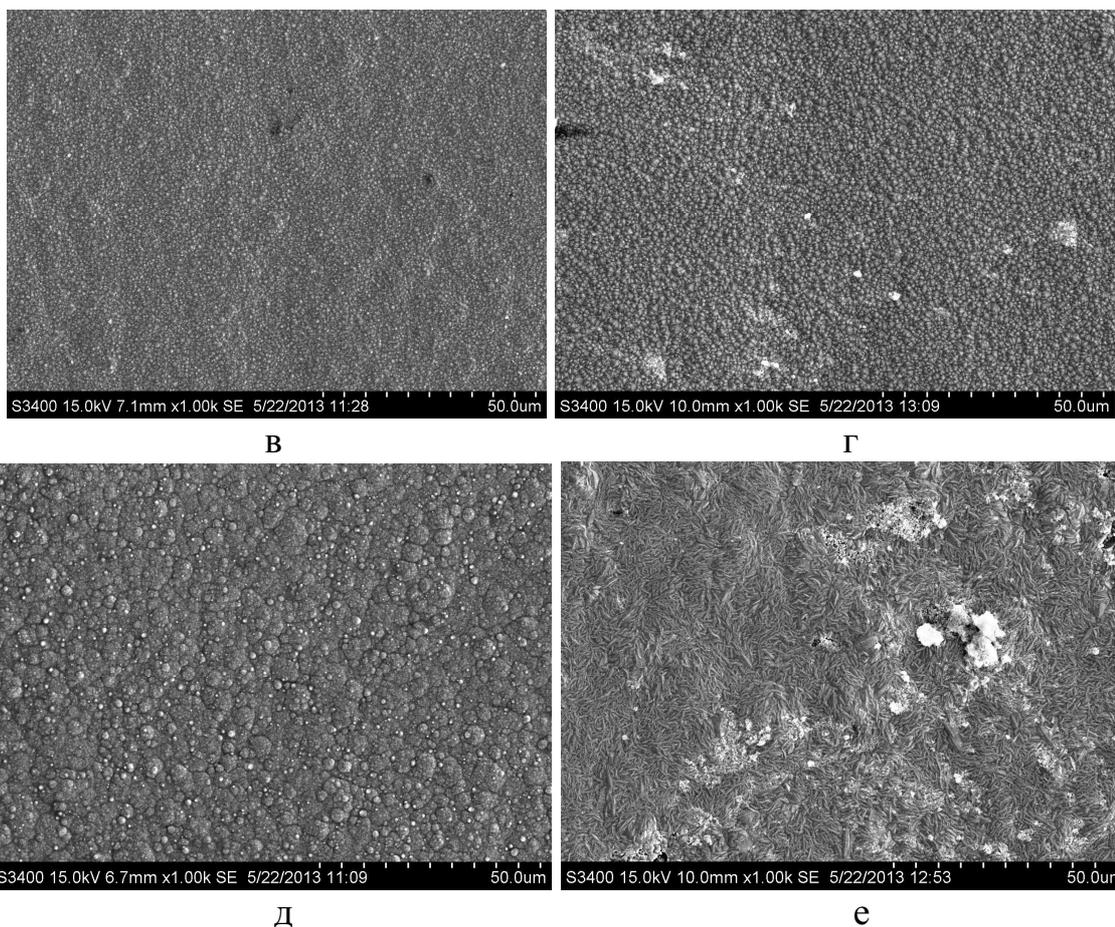


Рисунок 3.9 – Поверхности чистого никелевого электрохимического покрытия (а, в, д) и никелевого КЭП при концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите 30 г/л (б, г, е) при плотностях тока соответственно 1,30 (а, б), 1,70 (в, г) и 2,00 (д, е) А/дм² (толщина покрытия во всех случаях составляла 100 мкм)

На рисунке 3.10 рассмотрена структура чистого никелевого электрохимического покрытия и покрытия, полученного при добавлении нанопорошка оксида алюминия при 2,00 А/дм² при большом увеличении.

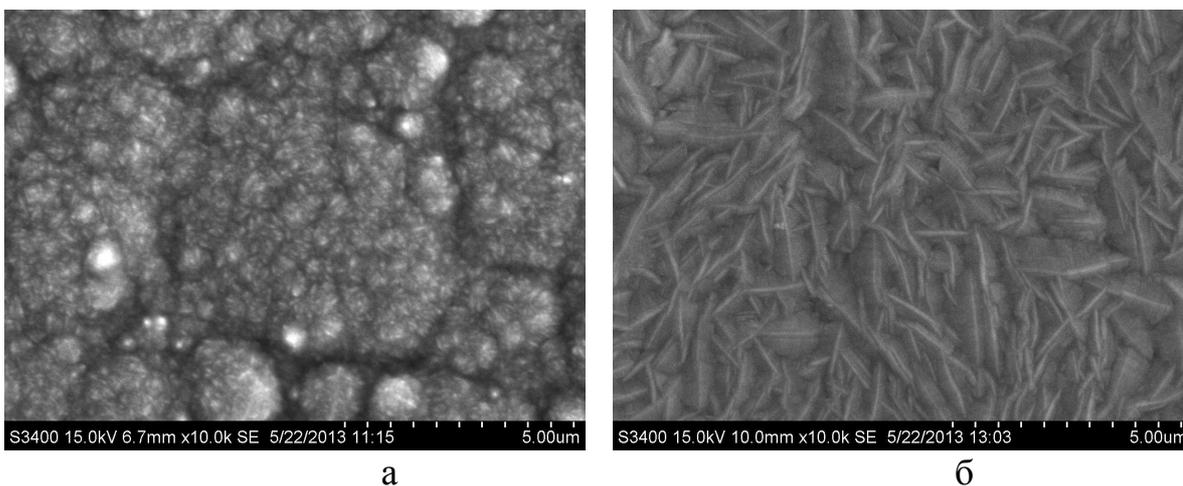


Рисунок 3.10 – Поверхности никелевого электрохимического покрытия (а) и никелевого КЭП при концентрации нанодисперсного порошка оксида алюминия в электролите 30 г/л (б) и плотности тока 2,00 А/дм²

На рисунке 3.10 отчетливо видно различие в структуре никелевого покрытия при добавлении нанопорошка оксида алюминия в электролит: зерна уменьшаются и изменяют форму с изотропной на анизотропную (игольчатую).

Для определения формы никелевых зерен по толщине КЭП были изготовлены сколы фольги из КЭП с наноалмазами и КЭП с нанопорошком оксида алюминия (КЭП осаждали на медную подложку). На рисунке 3.11 представлены структуры сколов КЭП с наноалмазами и с нанопорошком оксида алюминия.

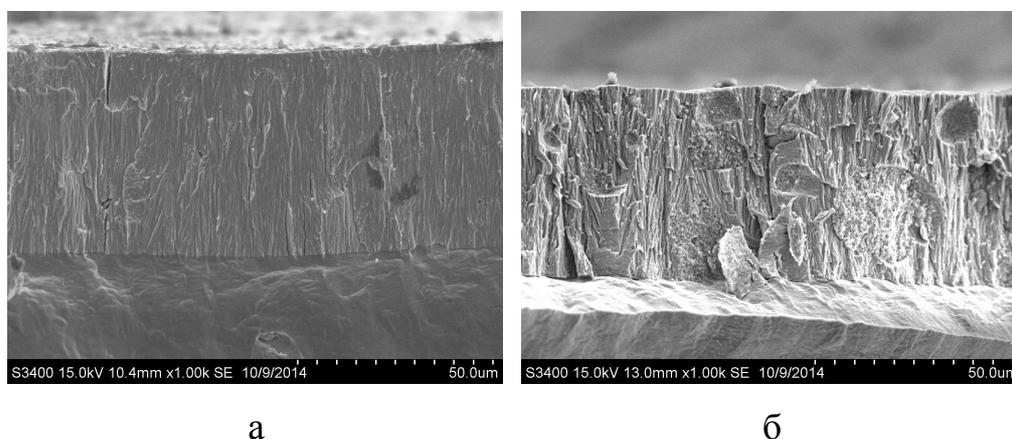


Рисунок 3.11 – Микроструктура скола КЭП с наноалмазами (а) и КЭП с нанопорошком оксида алюминия (б)

этом стоит отметить, что проведение процесса соосаждения или закрепления алмазного зерна не целесообразно, так как значительно уменьшается эффективная площадь покрываемой поверхности, что может в итоге увеличить итоговую плотность тока, что приведет в свою очередь к образованию дендритов на поверхности изделия и питтенгу.

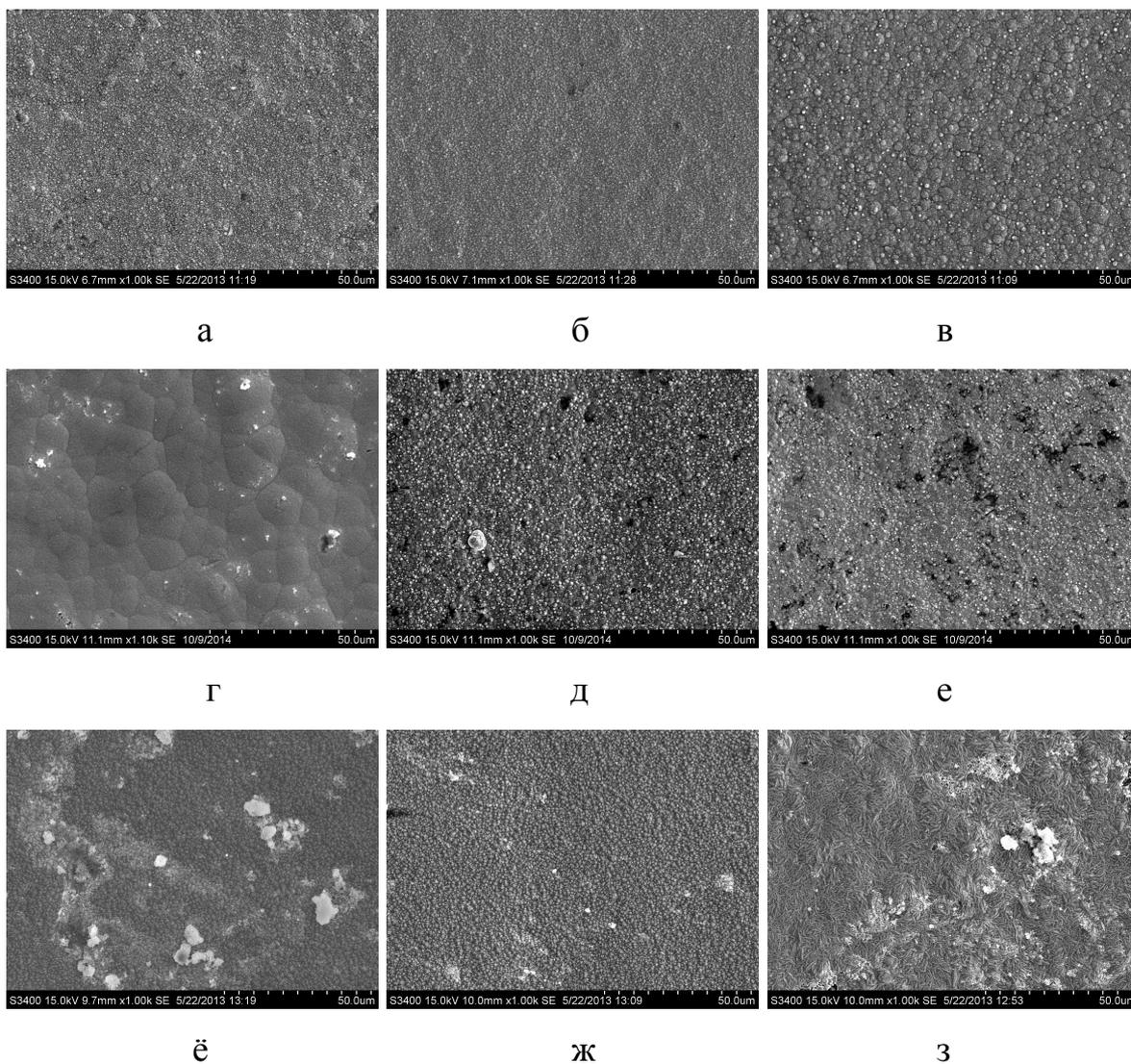


Рисунок 3.13 – Микроструктура поверхности никелевого электрохимического покрытия (а, б, в), никелевых КЭП при концентрации наноалмазов электролите 25 г/л (г, д, е) и нанопорошка оксида алюминия в электролите 30 г/л (ё, ж, з) при плотностях тока соответственно 1,30 (а, г, ё), 1,70 (б, д, ж) и 2,00 (в, е, з) А/дм² (толщина покрытия во всех случаях составляла 100 мкм)

Микроструктура КЭП с нанодиамаами представлена на рисунке 3.13 (г, д, е). Пывышение плотности тока приводит к измельчению никелевого зерна, что обусловлено большим количеством центров зародышеобразования из-за наличия наночастиц, пывышенной скоростью роста никелевых зерен, а также в связи с торможением роста зерен при наличии дисперсной фазы. Сравнивая рисунки 3.13 (б и в) и (д и е), можно отметить, что пывышение плотности тока приводит в случае чистого никелевого покрытия к значительному развитию поверхности, а в случае с КЭП с нанодиамаами приводит к измельчению никелевого зерна без дендритообразования, что положительно сказывается на прочностных характеристиках КЭП при пывышенных плотностях тока, а также на возможности использовать пывышенные плотности тока для скоростного осаждения АКЭП.

Микроструктура КЭП, содержащая нанопорошок оксида алюминия, более мелкозернистая по сравнению с никелевым покрытием без нанопорошка (рисунок 3.13 ё-з, а-б). Аналогично варианту КЭП с нанодиамаами измельчение микроструктуры никелевой матрицы связано с большим количеством центров зародышеобразования, пывышенной скоростью роста никелевых зерен, а также с торможением роста зерен в связи с наличием дисперсной фазы.

По данным значений твердости КЭП, микроструктуры поверхности КЭП и значений ОКР КЭП установлены оптимальные параметры нанесения КЭП, которые достигаются для нанодиамаа при концентрации нанопорошка в электролите 25-27 г/л и плотности тока 0,7-2,0 А/дм², а для нанопорошка оксида алюминия – при концентрации 25-30 г/л и плотности тока 0,7-2,0 А/дм², стоит отметить, что при использовании нанопорошка оксида алюминия целесообразно применять плотность тока 2,0 А/дм² для получения КЭП со значительно измельченной структурой.

3.4 Определение содержания нанодисперсных порошков в КЭП

В таблицах 3.1, 3.2 и 3.3 представлены данные по элементному анализу, полученные с использованием СЭМ.

Таблица 3.1 – Элементное содержание в КЭП с наноалмазами (концентрация нанопорошка в электролите 25 г/л)

Элемент	Содержание, % _{масс}
C	4,2
O	6,3
Ni	89,5

Сложность определения точного содержания углерода в КЭП с использованием элементного анализа СЭМ связана с конструкцией СЭМ. Из-за необходимости поддержания низкого вакуума в систему с образцом попадает форвакуумное масло, что приводит к загрязнению поверхности КЭП и снижению точности определения данного элемента [84]. Поэтому полученные данные по углероду представлены с целью примерной оценки его содержания в покрытии. Анализ КЭП, упрочненного наноалмазами, показал, что содержание углерода составило 4,2%_{масс}.

В таблице 3.2 приведены результаты элементного анализа по содержанию алюминия в КЭП при различной концентрации нанопорошка при плотности тока 2,0 А/дм². Как видно из таблицы, наибольшее содержание нанопорошка приходится на максимум твердости КЭП. Определив содержание алюминия в КЭП, можно утверждать, что увеличение твердости КЭП связано с увеличением содержания нанопорошка в КЭП вследствие эффекта дисперсного упрочнения никелевой матрицы, а также из-за измельчения ОКР КЭП в присутствии нанопорошка оксида алюминия в электролите во время формирования КЭП. Достижение максимума твердости (рисунок 3.1) обусловлено максимальным содержанием нанопорошка в

покрытии (максимальный эффект от дисперсного упрочнения никелевой матрицы), что подтверждается результатами элементного анализа, а также значительным измельчением никелевой структуры (рисунки 3.3 и 3.13). Уменьшение твердости КЭП (рисунок 3.1) связано с уменьшением концентрации нанопорошка в покрытии из-за образования агломератов нанопорошка в электролите [66] (склонность нанопорошка к агломерации показана в табл. 2.2), что приводит к снижению эффекта дисперсного упрочнения никелевой матрицы (см. раздел 1.2.1) и к увеличению размера ОКР КЭП (рисунок 3.2): концентрация нанопорошка в КЭП уменьшается с оптимальной $1,73 \pm 0,17 \text{ \%}_{\text{масс}}$ до $1,25 \pm 0,13 \text{ \%}_{\text{масс}}$ при концентрации нанопорошка в электролите 40 г/л.

Погрешность измерений, приведенных в таблицах с использованием количественного анализа СЭМ, обусловлена тем, что для анализа процентного содержания элемента учитывается интенсивность линии данного элемента. Из-за того, что при концентрациях менее 1% пик элемента на рентгенограмме практически сливается с фоном, ошибка в определении количественного значения для заданного элемента может достигать до 100%.

Определив содержание оксида алюминия в КЭП составляющее $\approx 3,27 \text{ \%}_{\text{масс}}$ и оценив это значение в объемных процентах получим значение равное 1,57%. Ранее в литературном обзоре нами было показано, что оптимальное содержание оксида алюминия в КЭП должно составлять 3,85%, таким образом, в полученные КЭП содержали $\approx 41\%$ дисперсной среды от оптимального.

Как видно из таблицы 3.2 увеличение концентрации нанодисперсного порошка оксида алюминия приводит к увеличению его содержания в КЭП, однако после концентрации нанопорошка 30 г/л в электролите наблюдается снижение его содержания в КЭП, что обусловлено агломерацией нанопорошка в электролите и снижением закрепления крупных агломератов на поверхности катода.

Таблица 3.2 – Элементное содержание алюминия в КЭП с нанодисперсным порошком оксида алюминия при различных концентрациях нанопорошка в электролите при плотности тока 2,0 А/дм²

Концентрация нанопорошка в электролите, г/л	Содержание алюминия (элемент), % _{масс}
10	0,54±0,49
20	0,83±0,80
30	1,73±0,17
40	1,25±0,13

Из таблицы 3.3 видно, что содержание нанопорошка оксида алюминия в КЭП, полученного при концентрации нанопорошка в электролите 10 г/л, не изменяется и входит доверительный интервал (при плотностях тока до 2,00 А/дм²). Увеличение концентрации нанопорошка в электролите до 30 г/л приводит к увеличению содержания нанопорошка в КЭП по сравнению с КЭП, полученным при концентрации нанопорошка в электролите 10 г/л. Увеличении плотности тока (при концентрации нанопорошка в электролите 30 г/л) приводит к увеличению содержания нанопорошка в КЭП, что объясняется повышенной скоростью образования слоя никеля и соответственно увеличением критического размера агломерата, который может быть закреплен слоем никеля на поверхности КЭП в прикатодном слое (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Элементное содержание алюминия в КЭП с нанодисперсным порошком оксида алюминия при различных плотностях тока и концентрации нанопорошка в электролите равной 10 и 30 г/л

Плотность тока, А/дм ²	Содержание алюминия (концентрация нанопорошка в электролите 10 г/л), % _{масс}	Содержание алюминия (концентрация нанопорошка в электролите 30 г/л), % _{масс}
1,3	0,50±0,45	1,05±0,10
1,7	0,47±0,40	1,24±0,12
2,0	0,54±0,49	1,73±0,17

Исходя из анализа содержания алюминия в КЭП предложен следующий способ определения текущей концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите и поддержания постоянной концентрации нанопорошка другого вида при использовании эталонного образца:

- для определения текущей концентрации оксида алюминия в электролите необходимо провести на СЭМ элементный анализ, после чего по заранее градуированной кривой (зависимость содержания алюминия в КЭП при заданной плотности тока от концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите) определить соответствие содержания оксида алюминия в электролите. Затем, рассчитав разницу между необходимой оптимальной концентрацией нанопорошка оксида алюминия в электролите и текущим значением добавить в электролит необходимое количество нанопорошка;

- для определения содержания нанопорошка, который невозможно определить элементным составом (например, наноалмазы), необходимо ввести в электролит известную концентрацию нанопорошка оксида алюминия, после чего осадить КЭП и провести его элементный анализ. Определив содержание оксида алюминия и зная исходную концентрацию

неизвестного нанопорошка можно рассчитать количество нанопорошка, которое необходимо добавить в электролит, чтобы достичь оптимальной концентрации.

Разработанный способ позволил поддерживать оптимальную концентрацию в электролите, а также поддерживать постоянную концентрацию нанопорошка, которую нельзя определить по элементному составу, вводя в электролит эталон – оксид алюминия с известной концентрацией, последующим элементным анализом КЭП на СЭМ и сравнении с заранее построенным реперным графиком зависимости концентрации нанопорошка оксида алюминия в КЭП от концентрации этого же нанопорошка в КЭП.

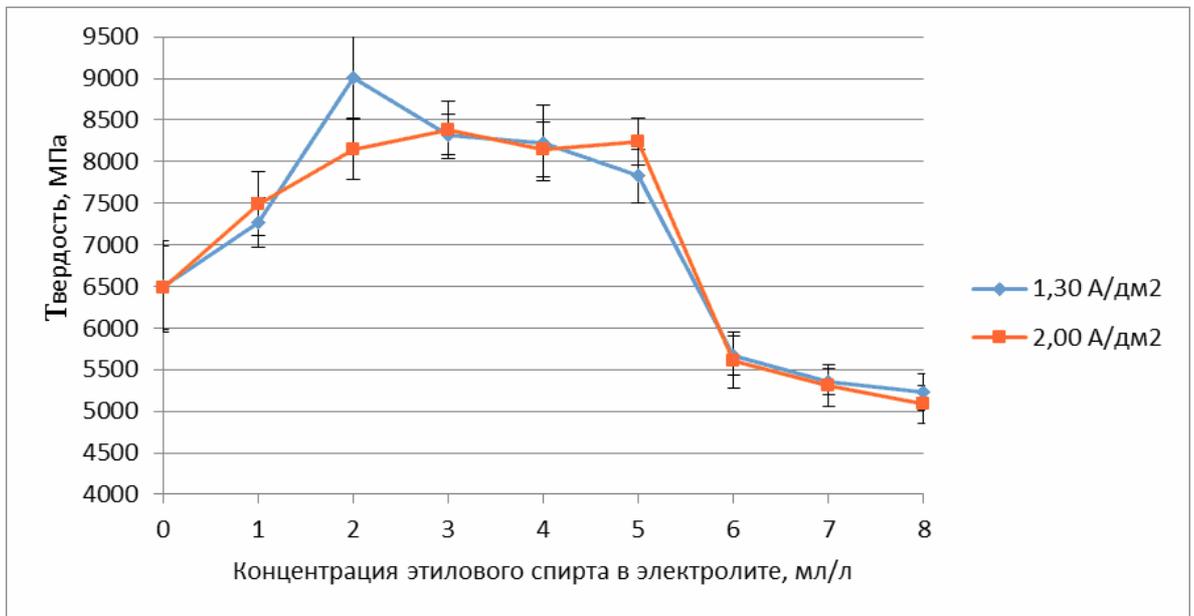
Глава 4 Исследование возможности дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите в процессе осаждения КЭП

4.1 Исследование влияния ПАВ на дезагрегацию наноалмазов в электролите в процессе осаждения КЭП

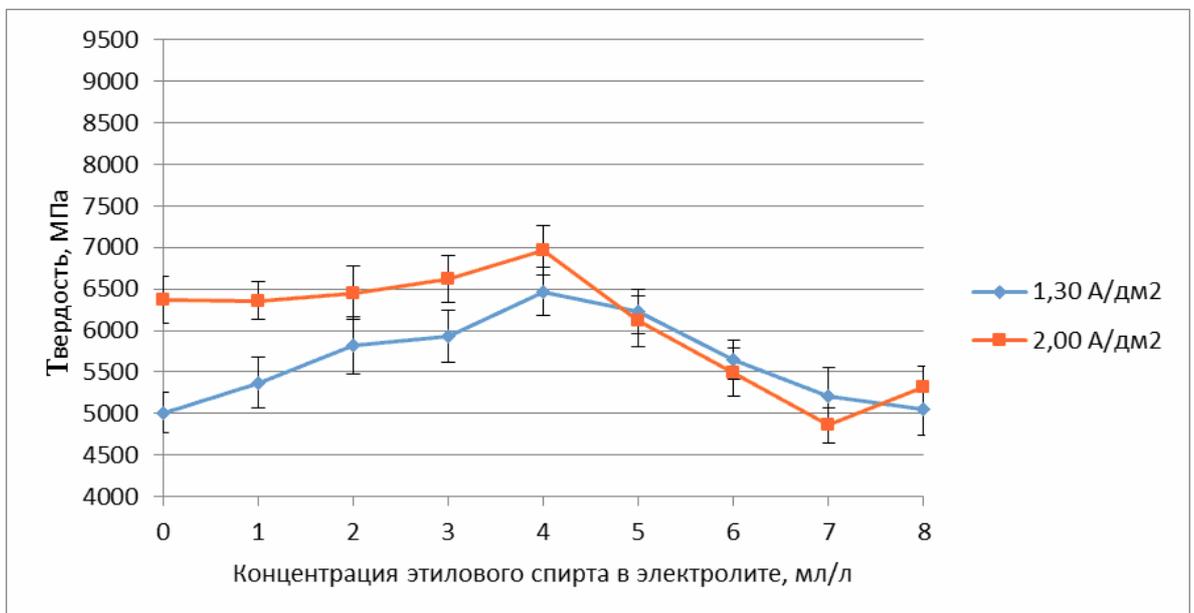
Для эксперимента по дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите применяли следующие ПАВ: этиловый спирт, диметилкетон и лаурилсульфат натрия. В гальванотехнике данные вещества применяются на отдельной стадии подготовки образца к нанесению покрытия для повышения смачивающей способности образца в электролите [5, 6]. Лаурилсульфат натрия, помимо применения в гальванотехнике в качестве смачивающей добавки, применяется в других областях для дезагрегации нанодисперсных частиц [9, 10].

Эксперимент проводили для КЭП с ранее определенным оптимальным содержанием нанопорошка в электролите – 25 г/л для наноалмазов и 30 г/л для нанопорошка оксида алюминия при плотностях тока 1,3 и 2,0 А/дм².

На рисунках 4.1, 4.2 и 4.3 представлены результаты измерений твердости КЭП с использованием этилового спирта, диметилкетона и лаурилсульфата натрия при концентрации нанопорошка алмаза в электролите 25 г/л и оксида алюминия 30 г/л. При этом твердость чистого никелевого электрохимического покрытия составляла 3500 МПа.

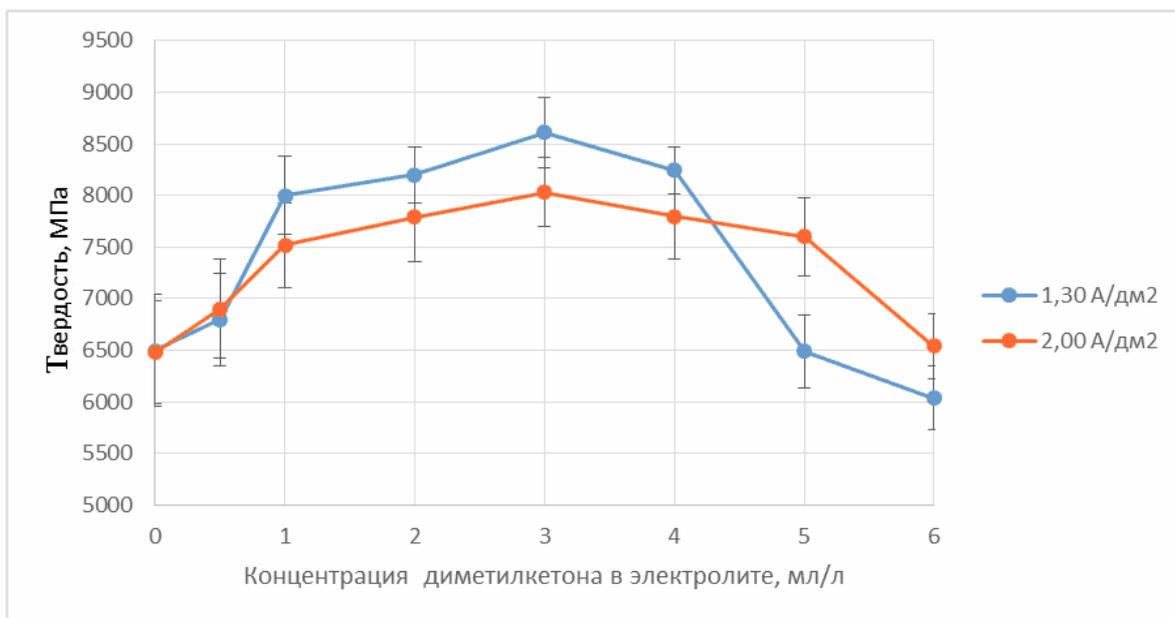


а

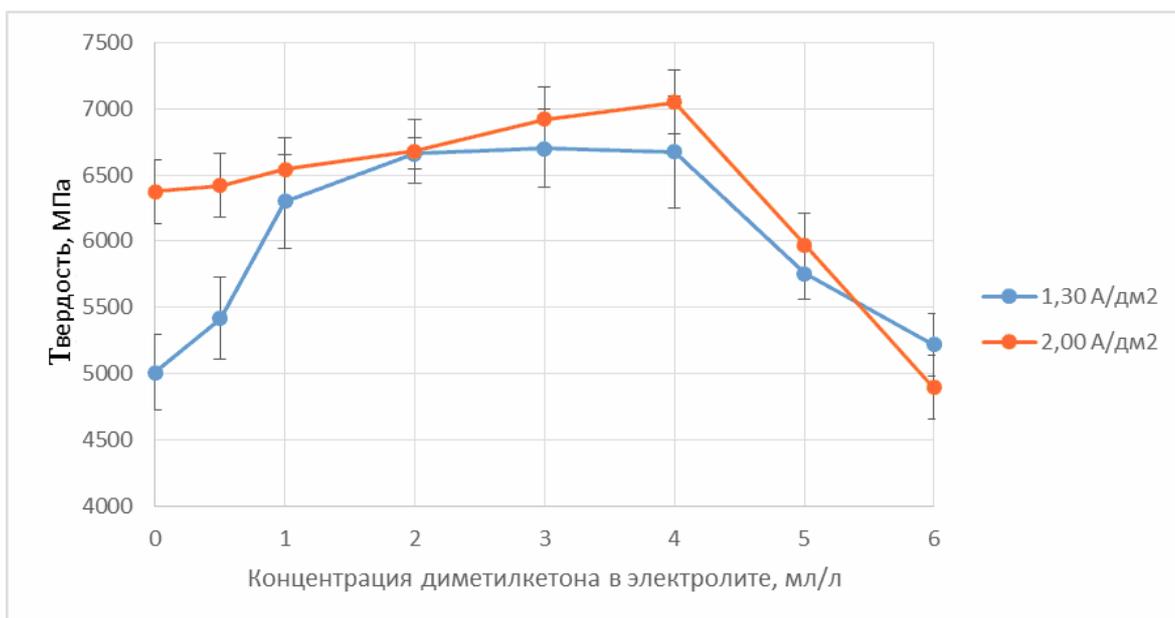


б

Рисунок 4.1 – Графики зависимости твердости КЭП с нанопорошком алмаза (а) и оксидом алюминия (б) от концентрации этилового спирта в электролите

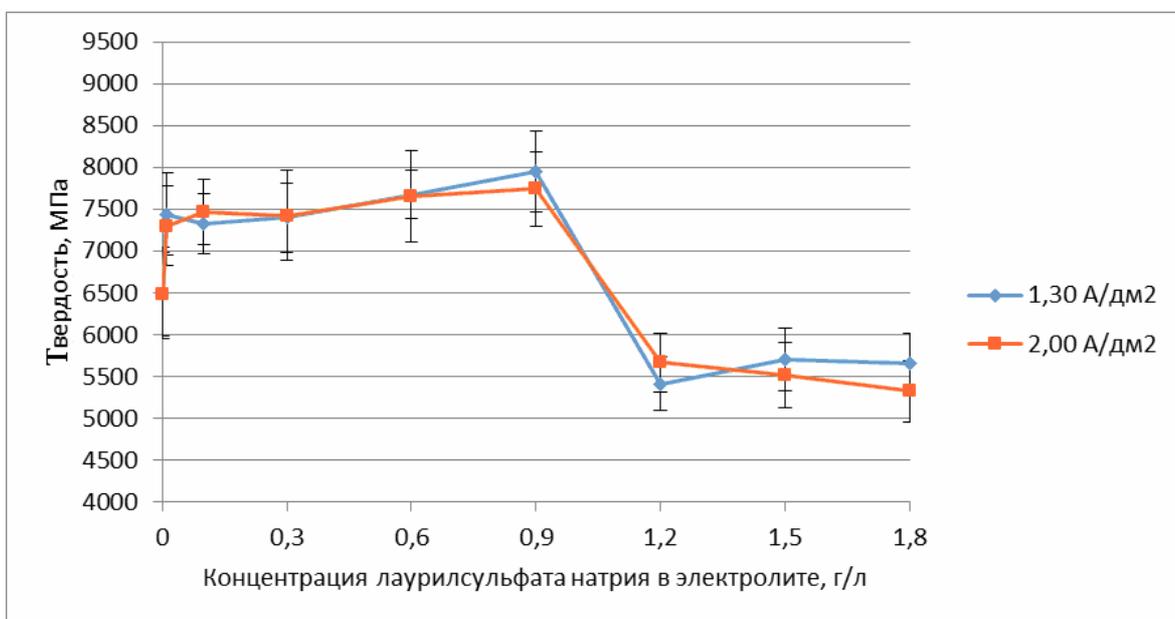


а

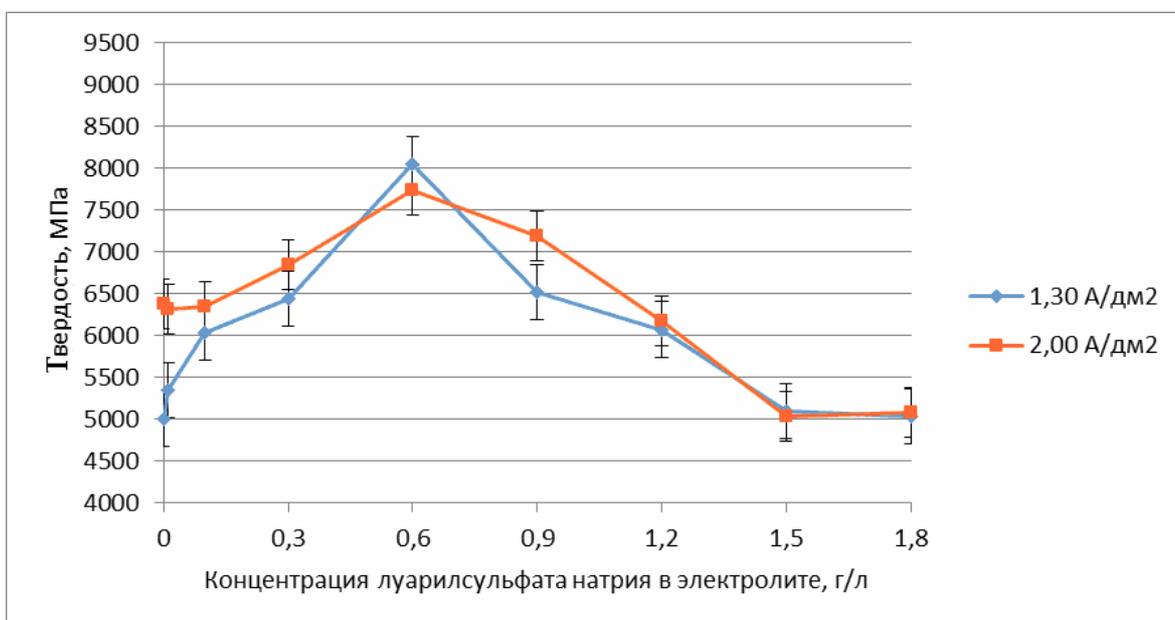


б

Рисунок 4.2 – Графики зависимости твердости КЭП с нанопорошком алмаза (а) и оксидом алюминия (б) от концентрации диметилкетона в электролите



а



б

Рисунок 4.3 – Графики зависимости твердости КЭП с нанопорошком алмаза (а) и оксидом алюминия (б) от концентрации лаурилсульфата натрия в электролите

Из графиков, представленных на рисунках 4.1, 4.2, 4.3, видно, что кривые зависимости твердости КЭП от содержания ПАВ в электролите имеют максимумы. Повышение твердости КЭП с увеличением содержания ПАВ обусловлено дезагрегацией нанопорошка в электролите и измельчением

структуры (максимум твердости). Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к снижению твердости, что связано с образованием большого количества крупных мицелл [88], связывающих наночастицы и снижающих эффект дисперсного упрочнения [86].

По графикам, представленным на рисунках 4.1, 4.2 и 4.3, были определены оптимальные концентрации ПАВ. Оптимальной концентрацией ПАВ считалась такая концентрация, при которой наблюдалась максимальная твердость КЭП.

Оптимальная концентрация этилового спирта составляет 2-5 мл/л (рисунок 4.1 а), что соответствует увеличению максимальной твердости КЭП с наноалмазами с 6,5 ГПа до 8,5-9,0 ГПа. Для КЭП с оксидом алюминия оптимальная концентрация составляет 3-5 мл/л (рисунок 4.1 б), что соответствует увеличению твердости КЭП с 6,0 ГПа до 6,5-7,0 ГПа.

Добавка диметилкетона (2-4 мл/л) в электролит с нанопорошком позволяет увеличить твердость КЭП с наноалмазами до 8,0-8,5 ГПа (рисунок 4.2 а), а КЭП с нанопорошком оксида алюминия с 6,0-6,5 ГПа до 6,5-7,0 ГПа в зависимости от плотности тока (рисунок 4.2 б).

Добавление лаурилсульфата натрия увеличивает твердость КЭП с наноалмазами и оксидом алюминия до 7,5-8,0 ГПа при концентрации ПАВ 0,4-0,7 г/л.

Использованные в работе ПАВ этиловый спирт и диметилкетон повышают твердость КЭП на 500-1000 МПа по сравнению с использованием лаурилсульфата натрия. Использование ПАВ повышает твердость КЭП с наноалмазами в 1,30-1,40 раза по сравнению с КЭП с наноалмазами без использования ПАВ. Применение ПАВ для дезагрегации наночастиц оксида алюминия позволяет повысить твердость КЭП с нанопорошком оксида алюминия в 1,20-1,45 раза.

Таблица 4.1– Зависимость влияния различных ПАВ на твердость КЭП с нанодобавками

Нанопорошок (концентрация нанопорошка в электролите)	ПАВ (оптимальная концентрация в электролите)	Плотность тока, А/дм ²	
		1,3	2,0
		Твердость, МПа	
Наноалмазы (25 г/л)	Без ПАВ	6500±500	6500±500
	Этиловый спирт (2-5 мл/л)	8400±400	8000±400
	Диметилкетон (2-4 мл/л)	8500±400	8500±400
	Лаурилсульфат натрия (0,6-0,8 г/л)	7900±400	7800±400
Нанопорошок оксида алюминия (30 г/л)	Без ПАВ	5100±400	6400±400
	Этиловый спирт (3-5 мл/л)	6500±400	7000±400
	Диметилкетон (2-4 мл/л)	6600±400	7000±400
	Лаурилсульфат натрия (0,4-0,8 г/л)	8000±300	7800±300

Исследование влияния зависимости ПАВ на дезагрегацию частиц нанопорошка показало перспективность использования данного метода с целью дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите и повышению прочностных характеристик никелевой связки, упрочненной нанопорошками.

Применение лаурилсульфата натрия не требует герметизации ванны. Применяемые ПАВ используются в гальванотехнике как смачивающие добавки на различных этапах нанесения слоя металла на поверхность изделия. При использовании этилового спирта или диметилкетона требуется герметизация ванны для поддержания постоянной концентрации ПАВ из-за высокой летучести соответствующих ПАВ (таблица 4.2) и снижения влияния их на организм человека и окружающую среду.

Таблица 4.2 – Вредность и область использования ПАВ в гальванотехнике

Вещество	ПДК в рабочей зоне, мг/м ³	Класс опасности	Область применения в гальванотехнике	Удобство работы с веществом
Этиловый спирт	1000	4 (малоопасный)	Смачивающая и выравнивающая добавка, уменьшение шероховатости поверхности изделия	Требуется герметизация ванны
Диметилкетон	200	4 (малоопасный)	н/д	Требуется герметизация ванны
Лаурилсульфат натрия	0,01*	4 (малоопасный)	Смачивающая добавка	Не требуется герметизация

Чтобы показать основное влияние добавки ПАВ на дезагрегацию нанодисперсного порошка в электролите, а не на значительное увеличение твердости КЭП, обусловленное введением органических добавок, был проведен следующий эксперимент. Для каждого ПАВ проводили серию экспериментов по получению электрохимических покрытий (таблица 4.3):

- без ПАВ без нанопорошка оксида алюминия;
- с ПАВ без нанопорошка оксида алюминия;
- без ПАВ с нанопорошком оксида алюминия;
- с ПАВ с нанопорошком оксида алюминия.

Таблица 4.3 – Твердость электрохимического покрытия при различных режимах получения при 2,0 А/дм²

ПАВ	Твердость электрохимического покрытия, МПа			
	Без ПАВ без нано Al ₂ O ₃	С ПАВ без нано Al ₂ O ₃	Без ПАВ с нано Al ₂ O ₃	С ПАВ с нано Al ₂ O ₃
Этиловый спирт	3400±400	3700±400	6300±300	7100±400
Диметилкетон	3400±400	3600±300	6400±400	7000±400
Лаурилсульфат натрия	3400±300	3800±300	6400±300	7700±300

Из таблицы 4.3 видно, что добавка ПАВ без нанопорошка оксида алюминия увеличивает твердость электрохимического покрытия на 200-400 МПа, при этом увеличение твердости КЭП от введения ПАВ составляет 600-1300 МПа, что является следствием дезагрегации нанодисперсного порошка оксида алюминия в электролите.

На основании данных по влиянию ПАВ на снижение агломерации наночастиц при их оптимальной концентрации в электролите (25 г/л для наноалмаза и 30 г/л для оксида алюминия) сформулирована гипотеза о том, что увеличение стабильности нанопорошков обусловлено увеличением толщины диффузного слоя на межфазной границе частица-электролит, препятствующего сближению наночастиц, при этом более эффективно использование этилового спирта и диметилкетона при дезагрегации наноалмазов.

Исследование влияния зависимости ПАВ на дезагрегацию частиц нанопорошка показало перспективность использования данного метода с целью увеличения стабильности дисперсной фазы в электролите для получения КЭП с повышенными прочностными характеристиками.

4.2 Определение содержания оксида алюминия в КЭП при различных плотностях тока и концентрации нанопорошка в электролите при использовании ПАВ

На рисунках 4.4, 4.5 и 4.6 представлены зависимости содержания алюминия (анализ по элементу на СЭМ) в КЭП при различных концентрациях нанопорошка оксида алюминия в электролите.

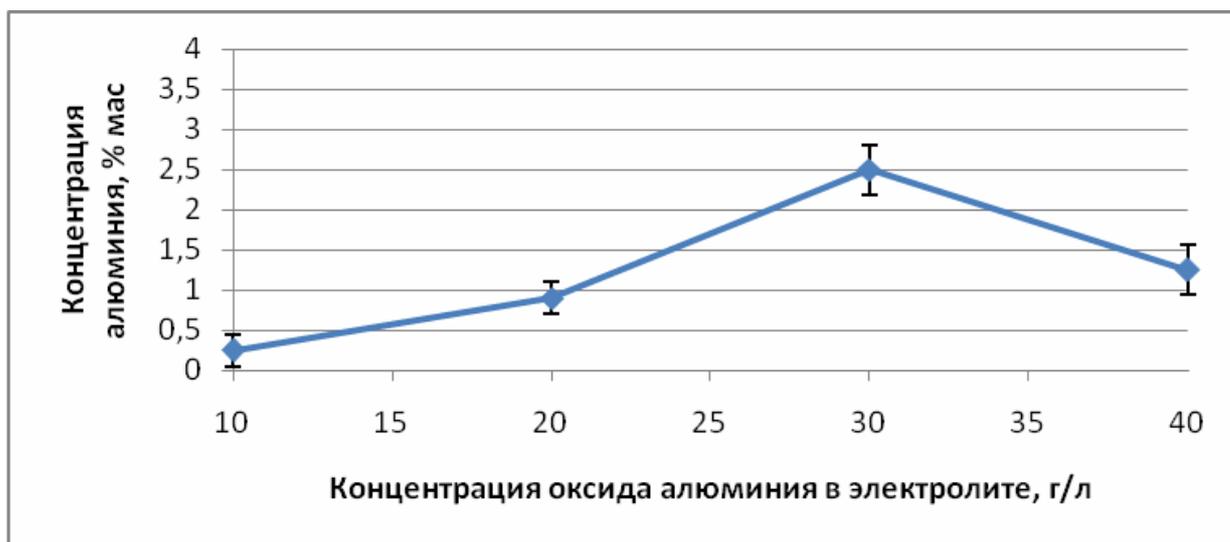


Рисунок 4.4 – График зависимости содержания алюминия (элемент) при различных концентрациях нанопорошка оксида алюминия в электролите и плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ с применением этилового спирта

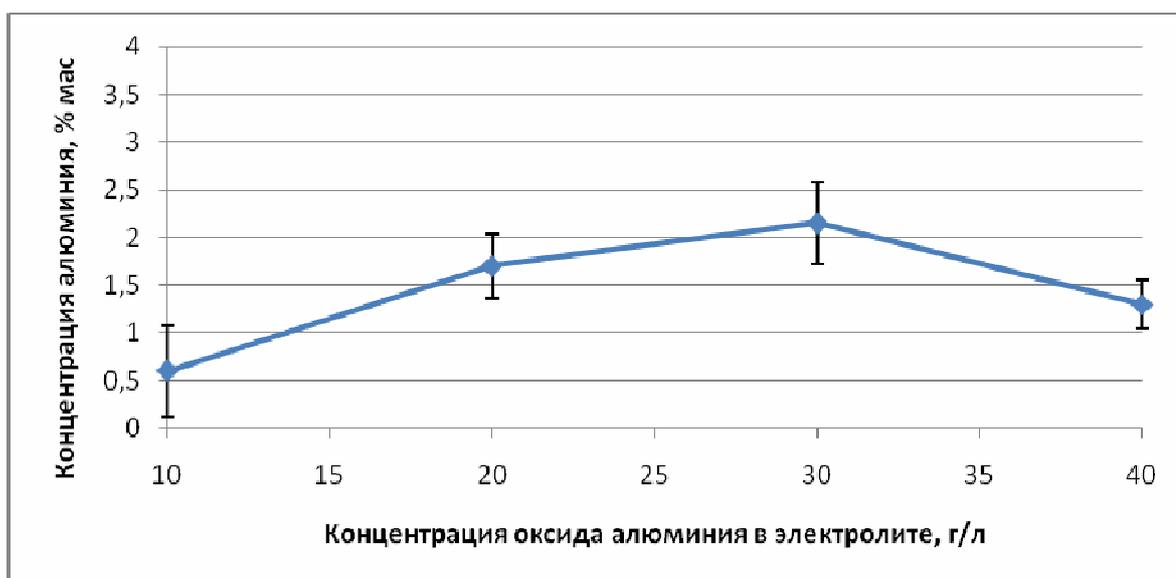


Рисунок 4.5 – График зависимости содержания алюминия (элемент) при различных концентрациях нанопорошка оксида алюминия в электролите и плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ с применением диметилкетона



Рисунок 4.6 – График зависимости содержания алюминия (элемент) при различных концентрациях нанопорошка оксида алюминия в электролите и плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ с применением лаурилсульфата натрия

Из графиков, представленных на рисунках 4.4-4.6, видно, что с увеличением содержания нанопорошка оксида алюминия в электролите, а также с пропорциональным увеличением содержания ПАВ при некоторой концентрации нанопорошка достигается максимум твердости, что

обусловлено повышенным содержанием оксида алюминия в КЭП (увеличение эффекта дисперсного упрочнения за счет диспергации наночастиц в электролите), а также из-за измельченной структуры никеля. Дальнейшее увеличение концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите и увеличение концентрации ПАВ приводит к снижению твердости КЭП, что связано с уменьшением содержания нанопорошка в КЭП, то есть со значительной агломерацией нанопорошка оксида алюминия в электролите и образованием крупных мицелл. В отличие от этилового спирта и диметилкетона, лаурилсульфат натрия практически не влияет на содержание оксида алюминия в КЭП (рисунок 4.6), так как все значения входят в доверительный интервал из-за низкой концентрации нанопорошка в КЭП и большой погрешности в определении содержания элемента (алюминия) при низких концентрациях в КЭП. Применение ПАВ позволяет повысить твердость КЭП по сравнению с КЭП без ПАВ на 500-1500 МПа (с 6000 МПа до 7500 МПа).

На основании данных по твердости КЭП и стабильности дисперсной фазы в суспензии сформулирована следующая гипотеза, что отличие в дезагрегации нанодисперсного порошка алмаза этиловым спиртом, диметилкетонам и лаурилсульфатом натрия, заключается в том, что дезагрегация нанопорошка алмаза связана с полярностью молекул этилового спирта и диметилкетона и ориентацией гидрофильным радикалом в сторону молекул воды, что значительно повышает устойчивость гидратных слоев (диэлектрическая постоянная этилового спирта 25,2, диметилкетона 20,7) по сравнению с лаурилсульфатом натрия.

В случае КЭП с нанопорошком оксида алюминия больший эффект в дезагрегации нанодисперсной фазы наблюдается у лаурилсульфата натрия из-за того, что на поверхности частицы образуется мицелла, состоящая из более устойчивых длинноцепочечных радикалов молекулы лаурилсульфата натрия, образующиеся длинноцепочечные радикалы лаурилсульфата натрия

на поверхности частицы, а также тем обстоятельством, что оксид алюминия обладает гидрофильной поверхностью в большей степени, чем алмаз.

Исследование влияния зависимости ПАВ на дезагрегацию частиц нанопорошка показало перспективность использования данного метода с целью увеличения прочностных характеристик никелевой связки, упрочненной нанопорошками.

Глава 5 Испытания КЭП на абразивную стойкость и алмазного инструмента с наномодифицированной связкой на износостойкость

5.1 Испытание КЭП на абразивную стойкость

На рисунке 5.1 представлены твердости различных материалов, применяемых при производстве алмазного инструмента методом гальваностегии [5], а именно латуни марки Л63, применяемой в качестве корпуса для кольцевых сверл, никеля марки Н1, используемого для нанесения покрытий, осажденного никеля из сульфатного электролита, а также КЭП с нанопорошками алмазов и оксида алюминия при 25 и 30 г/л соответственно.

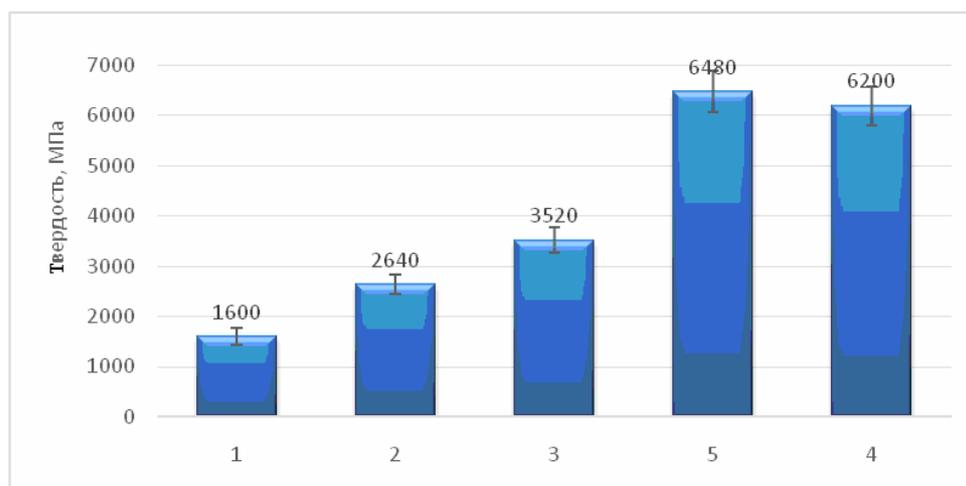


Рисунок 5.1 – Твердость некоторых материалов, применяемых в гальванотехнике

- 1 – латунь Л63;
- 2 – никель Н1;
- 3 – никель осажденный;
- 4 – КЭП с нанопорошком алмаза при 25 г/л;
- 5 – КЭП с нанопорошком порошка оксида алюминия при 30 г/л.

Как видно из рисунка 5.1, наименьшей твердостью обладает латунь марки Л63, примерно в два раза меньше, чем осажденный никель. Поэтому при изготовлении кольцевых сверл гальваническим методом целесообразно уменьшать толщину корпуса, где наносится АКЭП. Уменьшенная толщина стенок корпуса позволит увеличить толщину АКЭП, что положительно скажется на сроке службы такого инструмента. Применение КЭП с нанопорошками также позволит значительно увеличить срок службы алмазного инструмента [89].

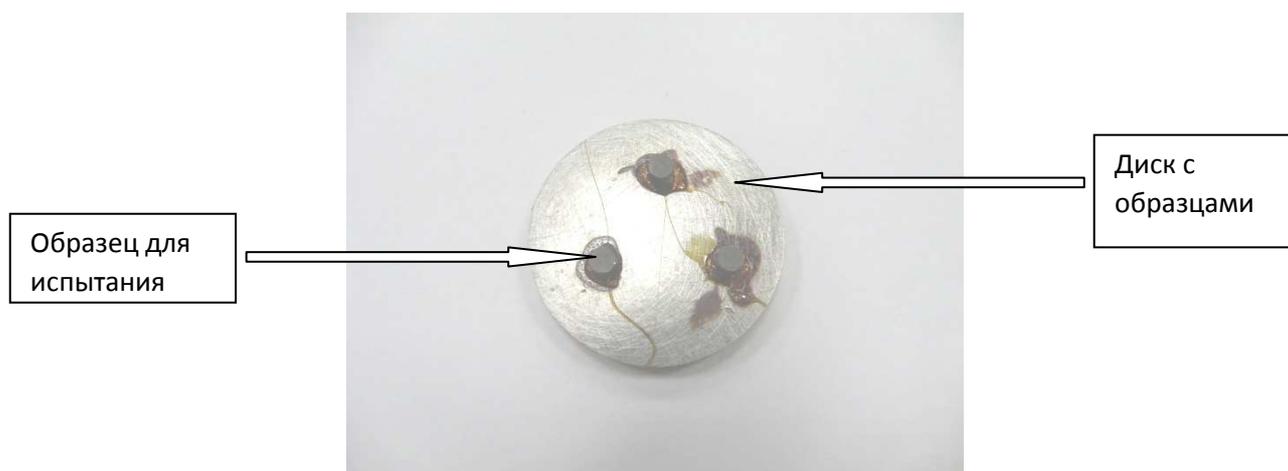
Из-за повышенного ресурса инструмента, увеличивается длительность испытаний опытной партии. С целью уменьшения времени испытания для оптимизации процесса, а также для сравнения различных покрытий была предложена методика ускоренного испытания КЭП. Методика основана на истирании самой связки инструмента, что позволяет значительно приблизить такое испытание к реальным условиям эксплуатации инструмента [64].

Для испытания КЭП на износостойкость использовали установку УАС-2М, изображенную на рисунке 5.2.

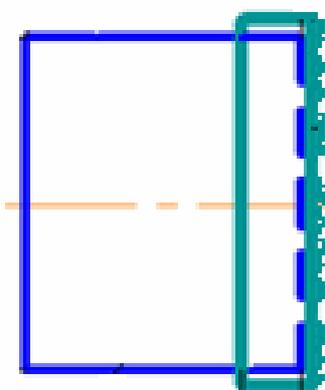


Рисунок 5.2 – Установка УАС-2М

На рисунке 5.3 показан диск с латунными цилиндрами, на которые нанесено АКЭП до испытания.



а



б

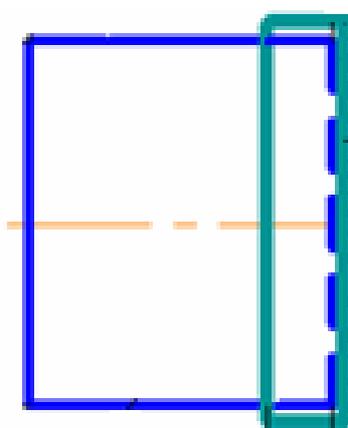
Рисунок 5.3 – Диск с образцами для испытания КЭП на износостойкость (а) и эскиз цилиндра с КЭП (б)

Для обеспечения равномерного истирания поверхности КЭП перед началом эксперимента диск с цилиндрами с КЭП притирают для того, чтобы во время проведения испытания КЭП на износостойкость площадь контакта КЭП с подложкой была постоянной. На рисунке 5.4 представлены цилиндры после притирки и после испытания на износ КЭП.

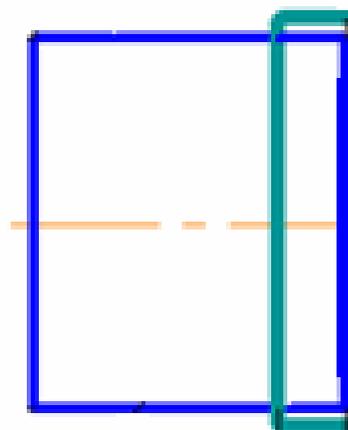


а

б



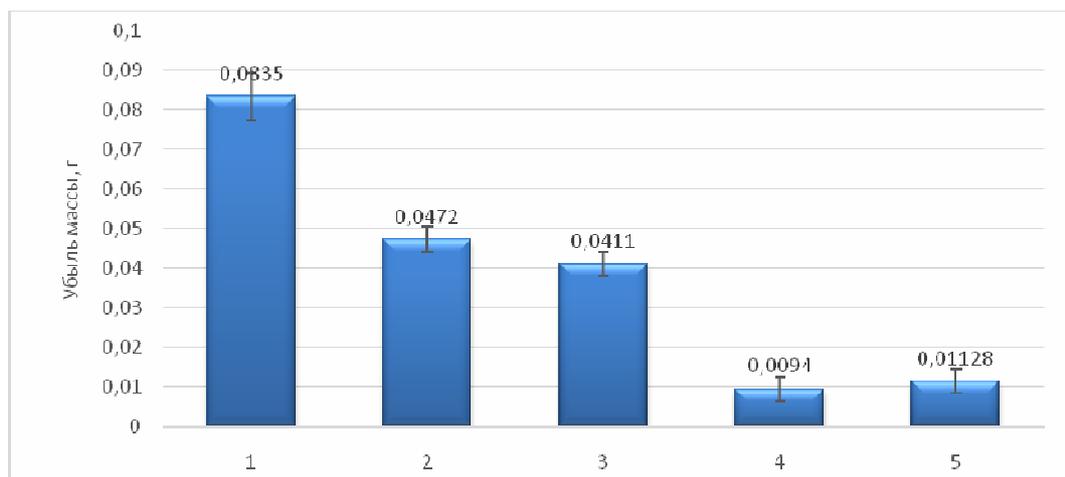
в



г

Рисунок 5.4 – Диск с цилиндрами с КЭП после притирки (а) и после проведения испытания (б) и эскизы цилиндров с КЭП после притирки (в) и после проведения испытания (г)

Ниже представлены результаты испытаний покрытий для латуни Л63, никеля Н1 и КЭП с нанодобавками.



- 1 – Латунь Л63;
- 2 – никель Н1;
- 3 – никель, осажденный из сульфатного электролита;
- 4 – КЭП с нанопорошком алмаза;
- 5 – КЭП с нанопорошком порошка оксида алюминия.

Рисунок 5.5 – Абразивная стойкость некоторых материалов, применяемых в гальванотехнике

Из рисунка 5.5 видно, что при добавлении в электролит нанопорошков алмаза и оксида алюминия износостойкость покрытий увеличивается в несколько раз. Сравнивая абразивную стойкость и твердость материалов, можно видеть, что чем выше твердость, тем выше его износостойкость.

Также была изучена зависимость абразивной стойкости покрытий от концентрации нанопорошков в электролите (рисунки 5.6 и 5.7).

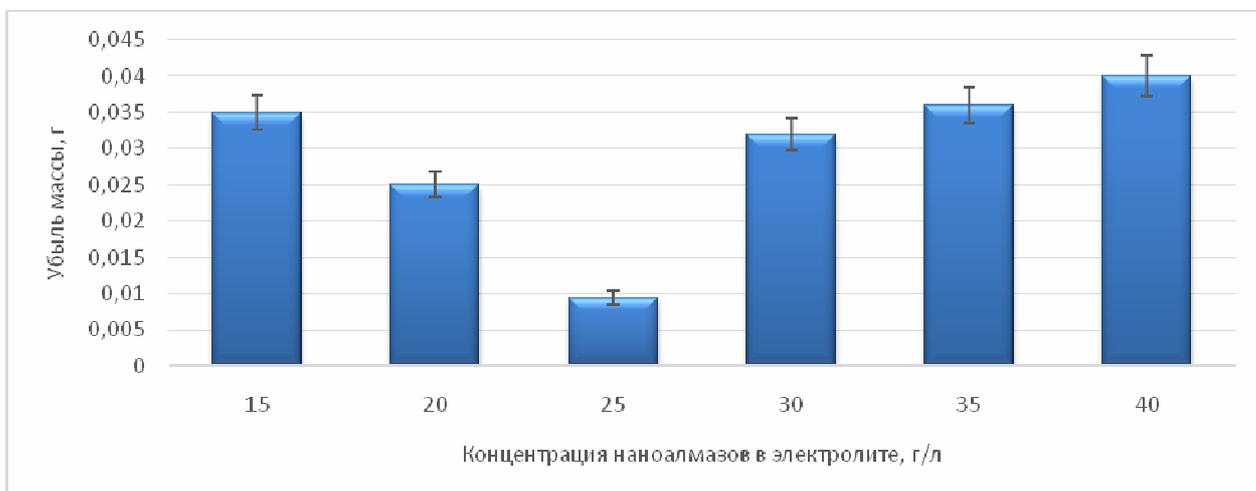


Рисунок 5.6 – Абразивная стойкость КЭП с наноалмазами

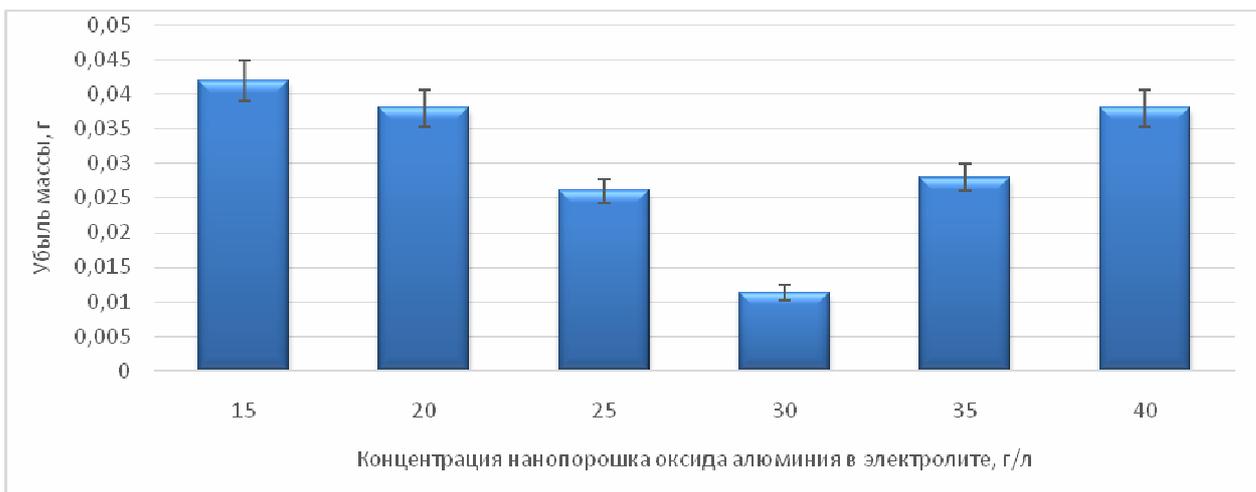


Рисунок 5.7 – Абразивная стойкость КЭП с нанопорошком оксида алюминия

Сравнивая рисунки 5.6 и 5.7 и графики зависимости твердости и ОКР КЭП (рисунки 3.1 и 3.3), можно проследить зависимость. С увеличением твердости и снижением ОКР КЭП абразивная стойкость повышается. С ростом концентрации нанопорошка в электролите (после оптимальной концентрации) твердость КЭП снижается, ОКР КЭП увеличивается, а абразивная стойкость снижается.

Используя данную методику, можно за короткий промежуток времени определить абразивную стойкость связки для ряда концентраций с целью оптимизации процесса нанесения КЭП и выявления наилучшего результата. Исходя из проведенных исследований, наилучшие показатели имеют КЭП при концентрации наноалмазов в электролите 25 г/л и нанопорошка оксида алюминия 30 г/л.

5.2 Испытание алмазного инструмента на износостойкость

Для испытаний на износостойкость были изготовлены двухслойные алмазно-гальванические сверла на трубчатых латунных корпусах диаметром 6 мм, длиной 50 мм и толщиной стенки 0,25 мм (рисунок 5.8).



Рисунок 5.8 – Алмазно-гальванические сверла с наномодифицированной связкой

Для изготовления алмазно-гальванических сверл использовали два вида электролита:

- 1) электролит никелирования с содержанием 25 г/л наноалмазов и алмазный порошок марки АС32 фракции 125/100.
- 2) электролит никелирования с содержанием 30 г/л нанопорошка оксида алюминия и алмазный порошок марки АС32 фракции 125/100.

Получали две партии инструмента по 5 трубчатых сверл в каждой. Одна партия содержала наноалмазы, другая содержала оксид алюминия.

Партию сверл изготавливали в два этапа для получения двухслойного АКЭП:

- закрепление алмазных зерен (при этом происходит электрохимическое наращивание алмазных зерен слоем никеля на 20 - 25 % от высоты зерна, находящихся в непосредственном соприкосновении с корпусом)

- наращивание алмазных зерен на ~75 % от высоты зерна никелевым КЭП с наночастицами [14].

Для получения второго слоя АКЭП повторяли этапы закрепления и наращивания.

Износостойкость сверл определялась общей длиной просверленных отверстий в стекле (рисунок 5.9), соответствующей количеству отверстий в стекле, умноженному на толщину стекла.

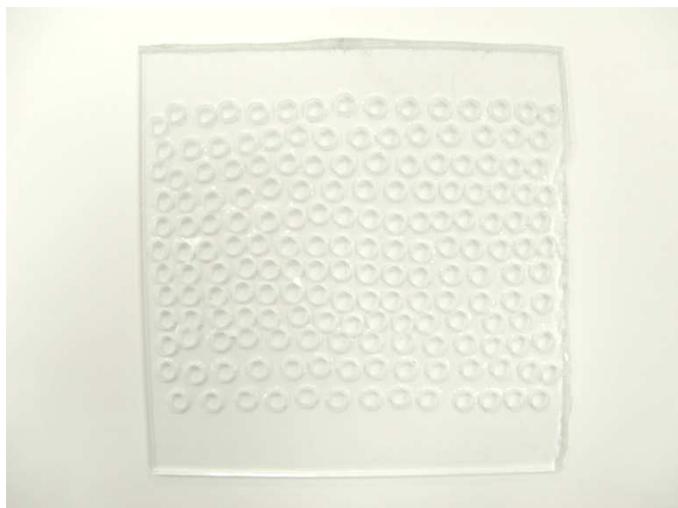


Рисунок 5.9 – Стекло с просверленными отверстиями

Испытания проводили в соответствии с ТУ 2–037–68–85 с использованием сверлильного станка С–ТВМ–13–180 (рисунок 5.10). Скорость вращения сверла составляла 2500 оборотов в минуту при нагрузке 15 Н. В качестве охлаждающей жидкости использовали воду.

На рисунке 5.10 представлен сверлильный станок с установленным сверлом для испытания и стекло в специальном устройстве. Для удобства проведения испытания стекло (1) зажимали в специальном устройстве (2), которое позволяло перемещать закрепленное стекло в специальном креплении внутри ванны (3) относительно алмазно-гальванического трубчатого сверла (4).

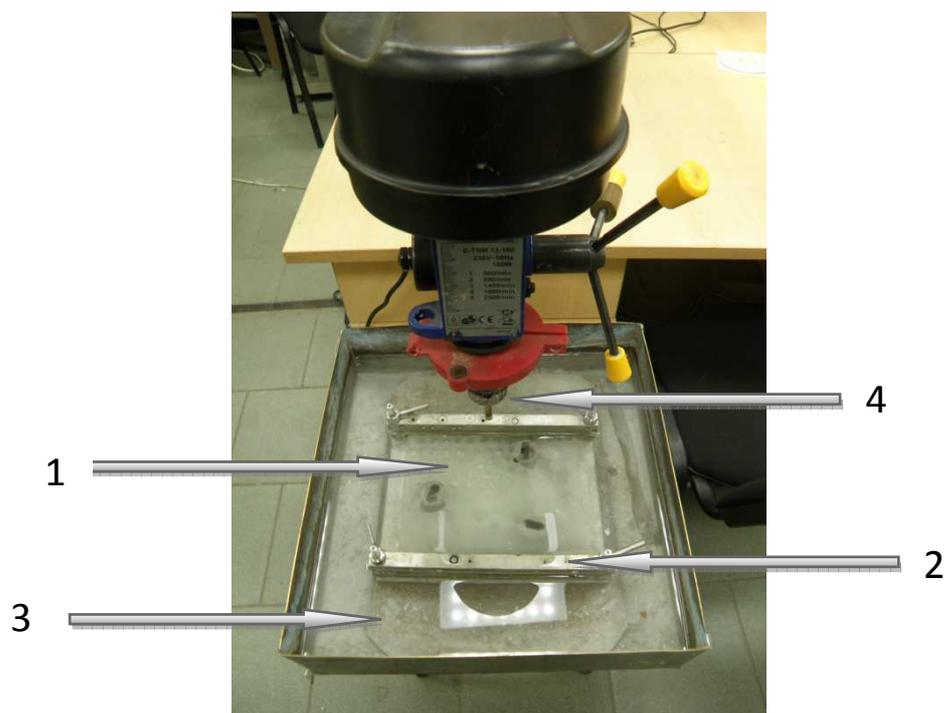


Рисунок 5.10 – Сверлильный станок С-ТВМ-13-180 с установленными алмазно-гальваническим сверлом и стеклом для испытания

На рисунке 5.11 представлены результаты испытания средней проходки трубчатых сверл.

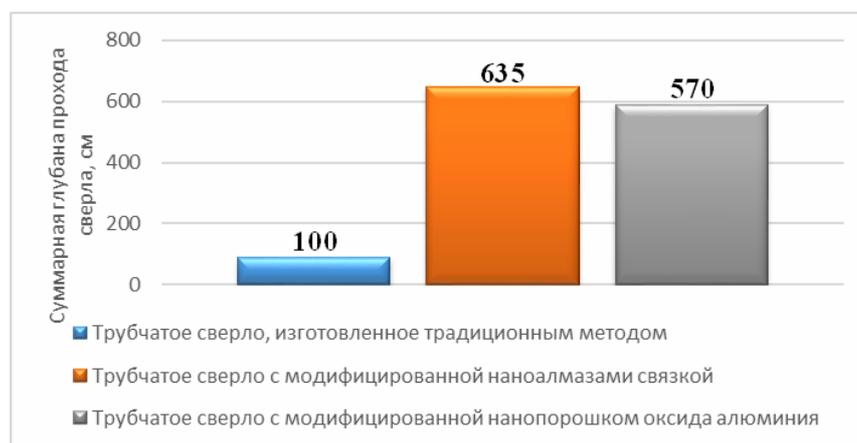
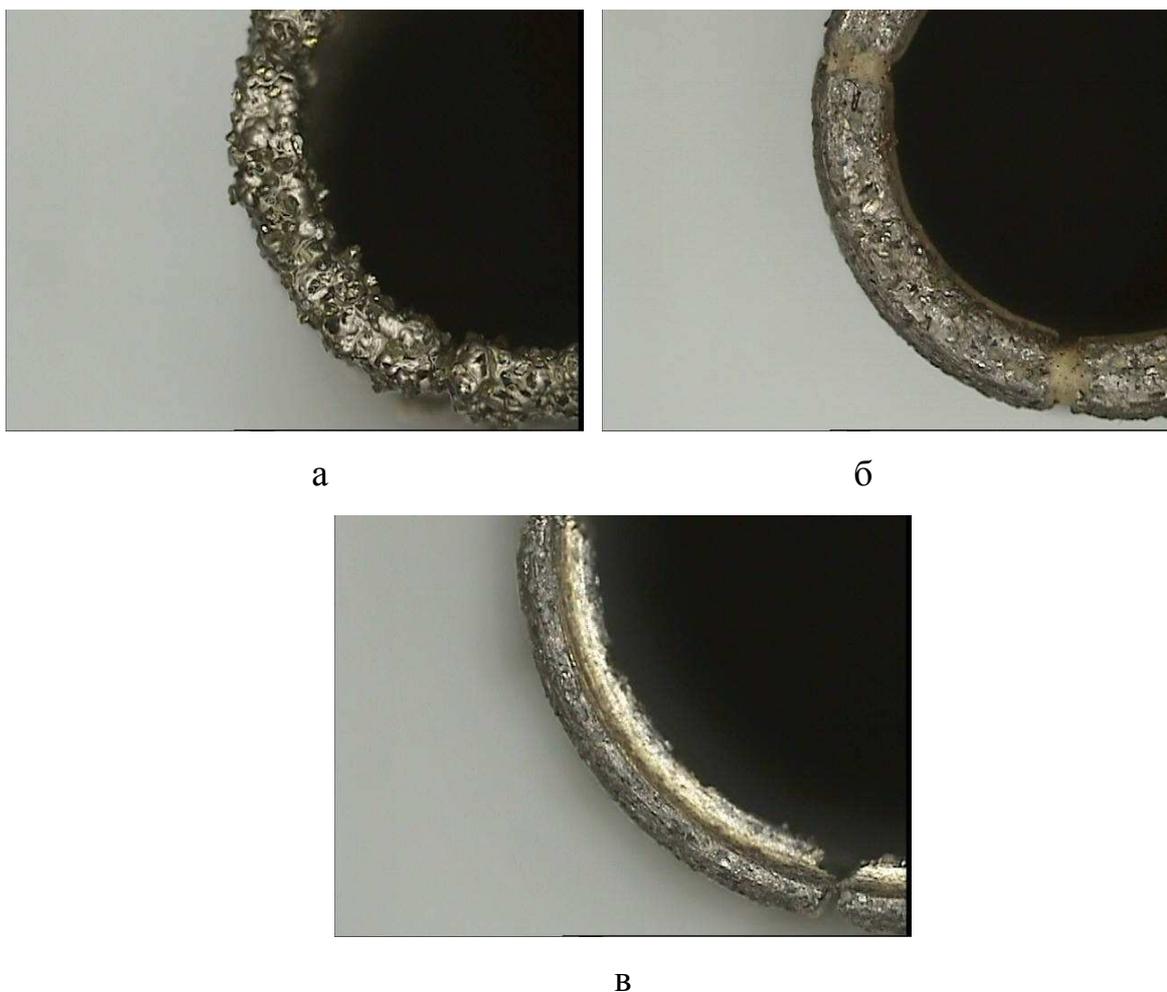


Рисунок 5.11 – Гистограмма результатов испытания сверл на износостойкость (средние значения)

В результате испытаний алмазных трубчатых сверл с наномодифицированной связкой установлено, что введение нанодисперсных частиц алмаза и оксида алюминия увеличивают ресурс инструмента в 6,5 и

5,7 раза соответственно по сравнению с промышленно выпускаемыми трубчатыми сверлами. Также в результате испытаний было показано, что скорость проходки сверла с наномодифицированной связкой не изменилась.

На рисунках 5.12 представлен характер износа алмазно-гальванического сверла с наномодифицированной связкой.



а – до начала испытания;

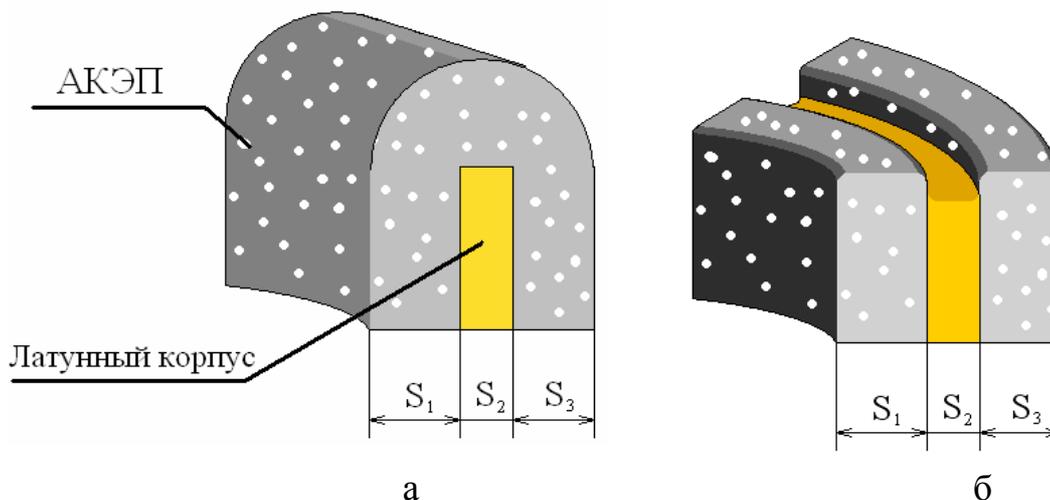
б – во время испытания;

в – после износа.

Рисунок 5.12 – Характер износа алмазно-гальванического трубчатого сверла

Как видно из рисунка 5.12 (в), корпус сверла изнашивается быстрее, чем никелевая связка с алмазами. Исходя из этого целесообразно уменьшать

толщину стенок корпуса для последующего нанесения КЭП большей толщины при сохранении габаритов сверла (рисунок 5.13).



S_1 – толщина никелевого покрытия с внутренней стороны трубчатого сверла, содержащая нанопорошок;
 S_2 – толщина латунного корпуса;
 S_3 – толщина никелевого покрытия с внешней стороны трубчатого сверла, содержащая нанопорошок.

Рисунок 5.13 – Элементы алмазно-гальванического трубчатого сверла

На рисунке 5.13 схематически показано алмазно-гальваническое трубчатое сверло до (рисунок 5.13 а) и после (рисунок 5.13 б) испытания. Исходя из результатов, представленных на рисунке 5.13 (б), чем тоньше корпус трубчатого сверла, тем больше можно нанести никеля, сохраняя габариты связки, получаемой при традиционном изготовлении алмазно-гальванических трубчатых сверл. Уменьшив соответственно толщину стенок и увеличив при этом толщину КЭП, удастся добиться повышенного срока службы такого инструмента [63]. За счет применения более износостойкого материала – наномодифицированной никелевой связки, упрочненной нанопорошками алмаза и оксида алюминия, удастся значительно повысить ресурс алмазно-гальванического инструмента.

На рисунке 5.14 представлены двухслойные алмазно-гальванические шлифовальные головки на стальном стержне диаметром 2 мм и длиной 50 мм.



Рисунок 5.14 – Алмазно-гальванические шлифовальные головки с наномодифицированной связкой

Для изготовления алмазно-гальванических шлифовальных головок использовали электролит с нанопорошком следующего состава:

1) электролит никелирования без нанопорошка и алмазный порошок марки АС32 фракции 125/100;

2) электролит никелирования с содержанием 25 г/л наноалмазов и алмазный порошок марки АС32 фракции 125/100.

Получали две партии инструмента по 5 шлифовальных головок в каждой. Одна партия содержала наноалмазы, другая была без нанопорошка.

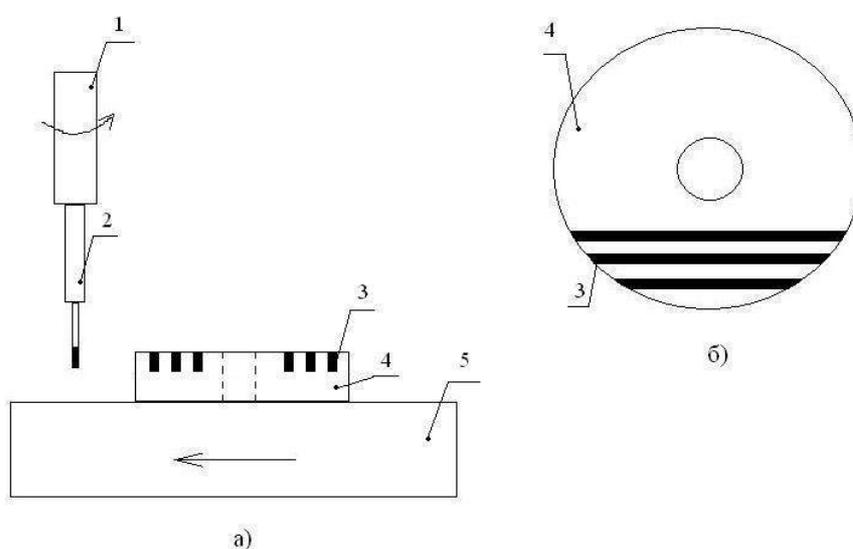
Партию шлифовальных головок изготавливали в два этапа для получения двуслойного АКЭП:

- закрепление алмазных зерен (при этом происходит электрохимическое наращивание алмазных зерен слоем никеля на 20 - 25 % от высоты зерна, находящихся в непосредственном соприкосновении с корпусом)

- наращивание алмазных зерен на ~75 % от высоты зерна никелевым КЭП с наночастицами [14].

Для получения второго слоя АКЭП повторяют этапы закрепления и заращивания.

Износостойкость шлифовальных головок определяли по общей длине дорожки, которая была обработана шлифовальной головкой в абразивном круге (рисунок 5.15). Для испытаний использовали абразивный круг из белого электрокорунда марки 25А (зерно фракции F60) на керамической связке (среднемягкий).



а) схема испытания шлифовальной головки;

б) вид сверху абразивного круга во время испытания.

1. патрон;
2. шлифовальная головка;
3. дорожка;
4. абразивный круг;
5. столик для подачи абразивного материала.

Рисунок 5.15 – Кинематическая схема испытания

Испытания проводили на фрезерном сверлильном станке марки ZX6350С фирмы UNITECH.

На рисунке 5.16 представлены результаты испытания средней проходки шлифовальных головок в абразивном круге.

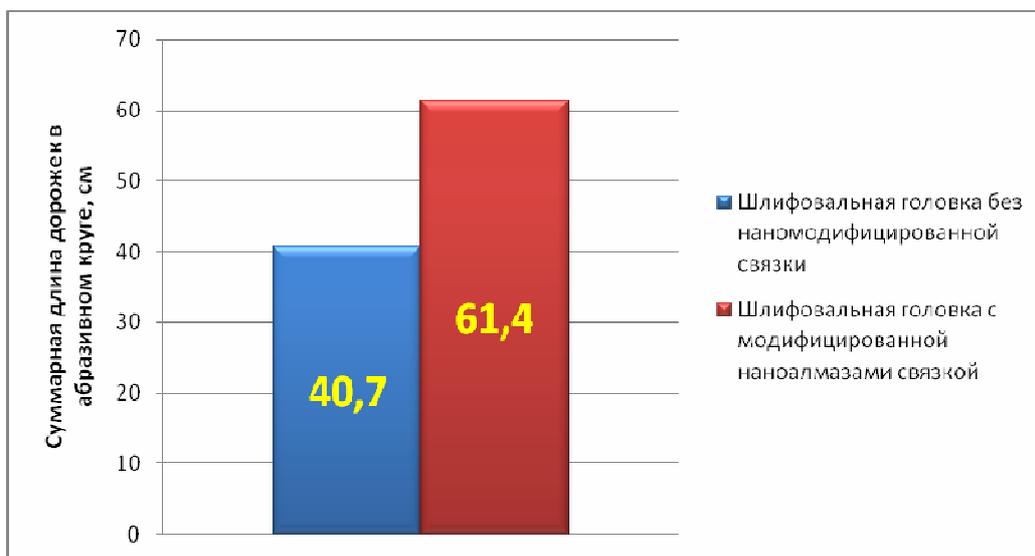
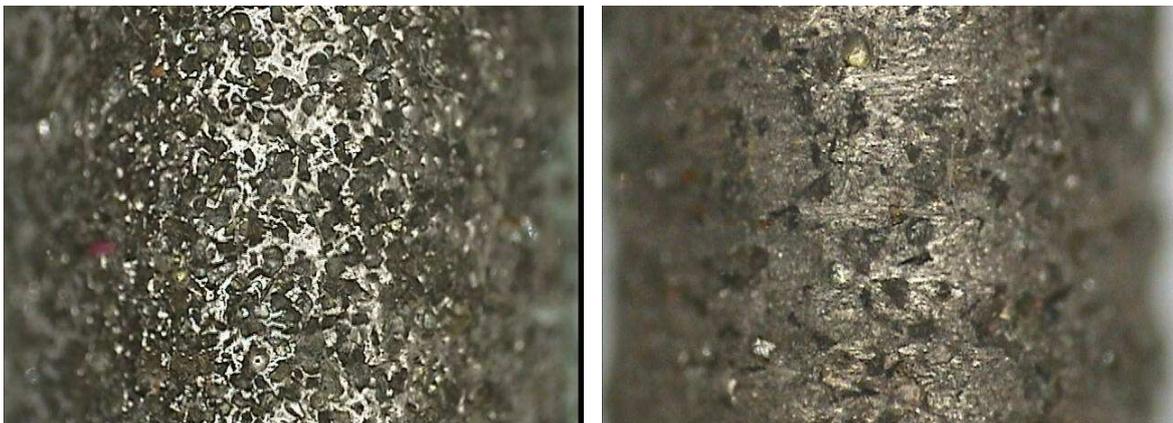


Рисунок 5.16 – Гистограмма результатов испытания сверл на износостойкость (средние значения)

В результате испытаний шлифовальных головок с наномодифицированной связкой установлено, что введение нанодисперсных частиц алмаза увеличивает ресурс инструмента в 1,5 раза по сравнению со шлифовальными головками, изготовленными традиционным методом.

На рисунках 5.17 представлен характер износа шлифовальной головки с наномодифицированной связкой.



а

б

а – до начала испытания;

б – после износа (до слома головки с АКЭП).

Рисунок 5.17 – Характер износа шлифовальной головки с наномодифицированной связкой

На рисунке 5.18 видно, что в связке осталась часть алмазов, это говорит о том, что скорость обработки абразивного круга снизилась настолько, что произошел слом головки с АКЭП.

Таким образом, использование наномодифицирования связки шлифовальных головок увеличило срок службы такого инструмента 1,5 раза. Отличие результатов испытаний трубчатых сверл и шлифовальных головок заключается в различной схеме использования инструмента. Возникающие нагрузки при использовании схемы для испытания шлифовальных головок значительно больше, чем при схеме испытания трубчатых сверл. Ускоренный износ связан также с тем, что происходит значительное истирание связки алмазного инструмента другим абразивом (электрокорундом) в отличие от стекла, используемого в качестве материала для испытания трубчатых сверл.

5.3 Технико-экономический анализ внедрения наномодифицированных связок

В данном подразделе диссертационной работы приведен расчет себестоимости партии двухслойных трубчатых алмазно-гальванических сверл в количестве 1000 шт, изготовленных с наномодифицированной связкой, диаметром 6 мм.

В качестве промышленного изделия предполагается выпуск сверл с алмазно-гальваническим покрытием с наномодифицированной связкой в объеме 100 штук в два дня (рабочий цикл).

Себестоимость сверл с алмазно-гальваническим покрытием (на партию из 1000 штук в месяц) рассчитана по калькуляционным статьям:

- материалы (стеклянные емкости, изоляционная лента, алмазный порошок, фильтровальная бумага, электролиты);
- электроэнергия (для гальванической ванны, освещения и дистиллятора);
- амортизационные отчисления на оборудование (на гальваническую ванну, оснастку ванны, дистиллятор, электролит);
- заработная плата 20000 рублей в месяц;
- ремонт и содержание оборудования;
- отчисления на социальные нужды;
- накладные расходы.

Себестоимость партии сверл приведена в таблице 1.

Таблица 5.1 – Себестоимость выпуска двухслойных трубчатых алмазно-гальванических сверл в количестве 1000 шт.

Себестоимость инструмента в количестве 1000 шт.		
Необходимые ресурсы	Количество	Цена, руб
1	2	3
Амортизационные отчисления на оборудование в год		
Ванна АГ-88	1	10000
Оснастка под гальваническую ванну и ванну травления	1	500
Электролит для ванн	40 л	5000
Дистиллятор	1	2000
Расходы при производстве		
Латунные корпуса	1000 шт	4000
Обезжиривание и травление	500 мл	50
Расход алмазов марки АС32 фракции 125/100	Не более 150 ст	900
Электричество (ванны, освещение, дист. вода)	Не более 700 кВт·ч	3200
Расход нанодисперсного порошка алмаза	28 г (400 тыс руб/кг)	11200
Расход нанодисперсного порошка оксида алюминия	29 г (10 тыс руб/кг)	290
Прочие расходы (микроскоп, испытания и другие расходные материалы)	15 % от общей стоимости	1450
Сумма расходов на производство 1000 шт. без наномодификации		31100
Сумма расходов на производство 1000 шт. с наномодификацией связкой наноалмазами		42300
Сумма расходов на производство 1000 шт. с наномодификацией связкой нанопорошком оксида алюминия		31400

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3
Себестоимость одной единицы товара без наномодификации		31,1
Себестоимость одной единицы товара с наномодификацией связки наноалмазами		42,3
Себестоимость одной единицы товара с наномодификацией связки нанопорошком оксида алюминия		31,4

В таблице 5.2 представлена себестоимость изготовления одного трубчатого двухслойного сверла с различными связками, его износостойкость и эффективность.

Таблица 5.2 – Тип связки трубчатого сверла

Тип связки трубчатого сверла	Себестоимость 1 шт., руб	Износостойкость, м	Соотношение себестоимость/износостойкость, руб/м
Без наномодиф. (НИТУ МИСиС)	31,1	1,0	31,1
С наномодиф. связки наноалмазами	42,3	6,3	6,7
С наномодиф. связки нанопорошком оксида алюминия	31,4	5,7	5,5

Из таблицы 5.2 видно, что введение наноалмазов в связку увеличивает себестоимость сверла с 31,1 руб. до 42,3 руб. или на 36% по сравнению с себестоимостью сверла без наномодификации (НИТУ МИСиС) и снижает стоимость сверления с 31,1 руб/м до 6,7 руб/м. Введение нанопорошка

оксида алюминия в связку увеличивает себестоимость сверла до 31,4 руб. или на 1% по сравнению с себестоимостью сверла без наномодификации (НИТУ МИСиС) и снижает стоимость сверления с 31.1 руб/м до 5,5 руб/м. При этом по соотношению себестоимость/износостойкость, применение нанопорошка оксида алюминия снижает стоимость сверления 1 м стекла на 22% по сравнению с использованием наноалмазов. Также необходимо учитывать тот факт, что в процессе получения алмазно-гальванического инструмента и композиционных электрохимических покрытий на изделиях возможно частичное удаление нанопорошка из электролита в процессе промывки изделий, при испарении, унос с оснасткой, а также другие безвозвратные потери, поэтому целесообразно и рекомендовано использовать нанодispersный порошок оксида алюминия для формирования КЭП и АКЭП, стоимость которого на порядки меньше стоимости наноалмазов (стоимость нанопорошка оксида алюминия составляет 10000 руб/кг, а стоимость наноалмазов может достигать до 400000 руб/кг и выше).

Общие выводы

1. Поставленная цель диссертационной работы решена полностью, а изготовленный алмазно-гальванический инструмент позволяет обрабатывать материалы со стружкой, обладающей высокой абразивной способностью;

2. Установлены закономерности влияния наночастиц алмаза и оксида алюминия на прочностные характеристики и структуру КЭП при различных плотностях тока и концентрации нанопорошка в электролите. Разработанный режим позволил увеличить твердость КЭП в 1,8-1,9 раза (с 3,5 ГПа до 6,5 ГПа) за счет измельчения элементов микроструктуры КЭП и эффекта дисперсного упрочнения;

3. Увеличение твердости КЭП с нанопорошком оксида алюминия при увеличении плотности тока с 1,70 А/дм² до 2,00 А/дм² связано с увеличением содержания нанопорошка оксида алюминия в КЭП и измельчением структуры никелевых зерен;

4. Применение таких ПАВ, как этиловый спирт, диметилкетон и лаурилсульфат натрия, позволило увеличить твердость КЭП, упрочненного

наноалмазами, с 6500 МПа до 7700-8500 МПа и с 6000 МПа до 6400-7900 МПа для КЭП, упрочненного нанопорошком оксида алюминия. Повышение твердости в случае с наноалмазами обусловлено полярностью молекул ПАВ и повышению устойчивости гидратных слоев

5. Разработана методика испытания плоских образцов с КЭП на стойкость к абразивному износу. Показано, что нанодисперсное модифицирование позволяет увеличить износостойкость КЭП в 4,4 раза при использовании наноалмазов и в 3,6 раза при использовании нанопорошка оксида алюминия;

6. Разработана оригинальная методика по поддержанию оптимальной концентрации нанопорошка в электролите, при которой наблюдаются максимальные прочностные характеристики КЭП.

7. Рекомендован следующий состав сульфатно-хлоридного электролита и режим для формирования КЭП:

- семиводный сульфат никеля (300 г/л), шестиводный хлорид никеля (50 г/л), борная кислота (25 г/л);

- концентрация нанопорошка оксида алюминия в электролите 25-30 г/л;

- рабочая температура 50 ± 1 °С;

- рН $4,0 \pm 0,1$;

- плотность тока: $2,0$ А/дм²,

8. Проведены сравнительные испытания опытной партии алмазно-гальванического инструмента, изготовленного с применением наномодифицирования. При использовании разработанных оптимальных режимов увеличена стойкость инструмента, модифицированного наноалмазами, в 6,35 раза (со 100 см до 635 см по стеклу), а стойкость инструмента, модифицированного нанопорошком оксида алюминия, в 5,70 раза (со 100 см до 570 см по стеклу) по сравнению с выпускаемым промышленностью инструментом (двухслойными трубчатыми сверлами, диаметром 6 мм с алмазным порошком марки АС32 фракции 125/100);

9. Разработаны и зарегистрированы в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» технические условия ТУ 3972-019-02066500-2012 (Сверла трубчатые алмазно-гальванические наномодифицированные) и ТУ 3972-470-02066500-2013 (Головки шлифовальные алмазно-гальванические

наномодифицированные типа АГЦ), а также получены каталожные листы на соответствующую продукцию;

10. Выпущена опытно-промышленная партия наномодифицированных трубчатых сверл в количестве 5000 шт. в малом инновационном предприятии ООО “Наноалмазный инструмент”. Эксплуатация в ЗАО “Кристал Лтд” и на других предприятиях подтвердила увеличение ресурса разработанного инструмента по сравнению с инструментом, выпускаемым промышленностью по традиционной технологии.

Список использованных источников

1. Каталог алмазного инструмента ПАО “Полтавский алмазный инструмент”. Полтава. 2011, – 103 с.
2. ГОСТ 9206-80 Порошки алмазные. Издательство стандартов, 1989. – 43 с.
3. Джонс, В.Д. Основы порошковой металлургии / В.Д. Джонс. – М.: Мир, 1965. – 390 с.
4. Поляков, В.П. Алмазы и сверхтвердые материалы / В.П. Поляков, А.В. Ножкина, Н.В. Чириков. – М.: Металлургия, 1990. – 327с.
5. Садаков, Г.А. Гальванопластика / Г.А. Садаков. М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
6. Прудников, Е.Л. Инструмент с алмазно-гальваническим покрытием / Е.Л. Прудников. М.: Машиностроение, 1985. – 96 с.
7. Ковальчук, Ю.М. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента / Ю.М. Ковальчук. М.: Машиностроение, 1984. – 288 с.
8. Виноградов, С.С. О классификации электролитов / С.С. Виноградов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – №2. – С. 48 – 51.
9. Ямпольский, А.М. Гальванотехника / А.М. Ямпольский. Ленинград, 1952. – 146 с.

10. Каданер, Л.И. Справочник по гальваностегии / Л.И. Каданер. Киев: Техника, 1976. – 254 с.
11. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть 1 / М.А. Штремель. М.: МИСиС, 1999. – 384с.
12. Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. – 168 с.
13. Дубинский Н.А. Особенности образования композиционных материалов, полученных методом электрохимического осаждения. / Н.А. Дубинский // Известия национальной академии наук Беларуси. – 2009. – №1. – С. 14–19.
14. Бородин, И.Н. Порошковая гальванотехника / И.Н. Бородин. М.: Машиностроение, 1990. – 235 с.
15. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
16. Коварский, Н.Я. Исследование образования трехмерных зародышей при электрокристаллизации методом когерентной оптики / Н.Я. Коварский // Электрохимия. – 1986. – №11. – С. 55-57.
17. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. М.: Химия. 1983, – 304 с.
18. Жихарев, А.И. Ориентированная электрокристаллизация / А.И. Жихарев. Тюмень: ТюмГНГУ, 1994. – 290 с.
19. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / А.Л. Ротинян. – М.: Студент, 2013. – 496 с.
20. Вячеславов, П.М. Электролитическое осаждение сплавов / П.М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1986. — 112 с.
21. Preparation of composite electrochemical nickel–diamond and iron–diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds / G.K. Burkat, T. Fujimura, V.Yu. Dolmatov, E.A. Orlova, M.V. Veretennikova // Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1761 – 1764.

22. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.

23. Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий хрома с наноалмазами / В.П. Исаков, А.И. Лямкин, Д.Н. Никитин и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. Т. 46. – №5. – С. 506–509.

24. Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – №3. – С. 287-301.

25. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза / И.И. Кулаков, В.В. Корольков, Р.Ю. Яковлев, Г.В. Лисичкин // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №7–8. – С. 66–73.

26. Торопов, А.Д. Получение и свойства композиционных никелевых покрытий с ультрадисперсными алмазами / А.Д. Торопов, П.Я. Детков, С.И. Чухаева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – Т. 7. – № 3. – С. 14–19.

27. Steinbach, J. Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating / J. Steinbach, H. Ferkel. // Scripta mater. – 2001. – Vol. 44. – P. 1813–1816.

28. Studies on nickel – alumina electrocomposite coating of over mild steel substrate / Marikkannu K., Amutha K., Paruthimal G. e.a. // International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering. – 2004. India.

29. Bund A. Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel / A. Bund, D. Thiemig // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 7092–7099.

30. Determination of young's modulus of electrochemically codeposited Ni - Al₂O₃ nanocomposite / Xueyong Wei, Hanshan Dong, Chen-Han Lee et al. // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 1916–1918.

31. Preparation, microstructure and tribological properties of nano-Al₂O₃/Ni brush plated composite coatings / L. Du, B. Xu, S. Dong, H. Yang et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 192. – P. 311–316.

32. Effect of Alumina Dispersion on Microstructural and Nanomechanical Properties of Pulse Electrodeposited Nickel/Alumina Composite Coatings / A. Gupta, S. Barkam, D. Lahiri, R. Balasubramaniam, K. Balani // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 30. – P. 808–813.

33. A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings / E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, J. Morgiel et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 2998–3005.

34. Lajevardia, S.A. Synthesis of functionally graded nano Al₂O₃–Ni composite coating by pulse electrodeposition / S.A. Lajevardia, T. Shahrabia, J.A. Szpunarb // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 279. – P. 180–188.

35. Lajevardi, S.A. Characterization of the microstructure and texture of functionally graded nickel-Al₂O₃ nano composite coating produced by pulse deposition / S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, J.A. Szpunar, A. Sabour Rouhaghdam et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 232. – P. 851–859.

36. Saha, R.K. Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings / R.K. Saha, T.I. Khan // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205. – P. 890–895.

37. Effects of plating parameters on the Ni–P–Al₂O₃ composite coatings prepared by pulse and direct current plating / H.-H. Sheu, P.-C. Huang, L.-C. Tsai, K.-H. Hou // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235. – P. 529–535.

38. Influence of current density on microstructure and properties of electrodeposited nickel-alumina composite coatings / A. Góral, M. Nowak, K. Berent, B. Kani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. 406–410.

39. Novel investigation on tribological properties of Ni–P–Ag–Al₂O₃ hybrid nanocomposite coatings / S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, M. Urgan et al. // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 62. – P. 110–116.
40. Равич-Щербо, М.И. Физическая и коллоидная химия / М.И. Равич-Щербо, М.: Высшая школа, 1975. – 255 с.
41. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия. / Е.Д. Щукин, М.: Высшая школа, 2007. – 444 с.
42. Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting. Yun Sung Jung, Ungyu Paik, Ce´cile Pagnoux, Yeon-Gil Jung. *Materials Science and Engineering A342* (2003) 93/100
43. Electrokinetic properties of detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions. F. Gareeva, N. Petrova, O. Shenderova, A. Zhukova. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 440 (2014) 202–207
44. Informational approach to self-assembling aggregation of colloidal nanoparticles. S.A. Beznosyuk, Ya. V. Lerh, T.M. Zhukovsky, M.S. Zhukovsky. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 884–888
45. Application of the method of images on electrostatic phenomena in aqueous Al₂O₃ and ZrO₂ suspensions. Jens Cordelair, Peter Greil. *Journal of Colloid and Interface Science* 265 (2003) 359–371.
46. Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples. C. Felix, A. Yaroshchuk, S. Pasupathi, B.G. Pollet, M.P. Bondarenko, V.I. Kovalchuk, E.K. Zholkovskiy. *Advances in Colloid and Interface Science* 211 (2014) 77–92
47. Substrate-induced coagulation (SIC) of nano-disperse alumina in non-aqueous media: The dispersibility and stability of alumina in N-methyl-2-pyrrolidinone. Angelika Bascha, Simona Strnadb. *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 2035–2038.
48. Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO₂ nanoparticle stability in aqueous solution. Frédéric Loosli, Philippe Le Coustumer, Serge Stoll. *Science of the Total Environment* (2015)

49. Flocculation and coagulation kinetics of Al₂O₃ suspensions. Jens Cordelair, Peter Greil. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2717–2722.
50. Исследование агрегативной устойчивости монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl. Голикова Е.В., Новикова Н.А., Чернобережский Ю.М. Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2012. № 1. С. 45-54.
51. Исследование влияния рН на кинетику агрегации монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl. Новикова Н.А., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Молодкина Л.М. Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 1. С. 72.
52. Коллоидно-химические свойства водных дисперсий ультрадисперсного Al₂O₃ взрывного синтеза. Чиганова Г.А., Нафикова О.Н. Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 1. С. 128-131.
53. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий, М.: Химия, 1976. – 512 с.
54. Савицкая, Т.А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем / Т.А. Савицкая. БГУ, 2011. – 82 с.
55. Nickel galvanic coatings co-deposited with fractions of detonation nanodiamond. I. Petrov, P. Detkov, A. Drovosekov, M.V. Ivanov, T. Tyler, O. Shenderova, N.P. Voznesova, Y.P. Toporov, D. Schulz. Diamond & Related Materials 15 (2006) 2035–2038.
56. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург, изд-во СПбГПУ.- 2003.- 344 с.
57. Тырышкина Л.Е. Влияние наноалмазов на микроструктуру никелевых покрытий. / Л. Е. Тырышкина, Г. А. Чиганова, А. К. Абкарян // Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия. – 2014. – №2. – С. 801-805.

58. Чиганова Г.А. Влияние модифицирования наноалмазов на характеристики алмазосодержащих никелевых покрытий / Г.А. Чиганова, Л.Е. Мордвинова // Неорганические материалы. –2011. – Т. 47. – № 7. – С. 801-805.
59. Бакуль В.Н. Справочник по алмазной обработке металлорежущего инструмента. В.Н.Бакуль. – Киев, изд-во Техника. - 1971.- 208 с.
60. Тюриков Е.В. О роли наноразмерных частиц оксида алюминия в саморегулирующемся электролите хромирования. / Е.В. Тюриков, В.В. Семенычев, В.А. Ильин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. –2012. – Т. 14. – № 4. – С. 802-807.
61. Салахова Р.К. Седиментационная устойчивость кластерных электролитов хромирования и роль наноразмерных частиц в процессе электроосаждения хромовых покрытий / Р.К. Салахова, Е.В. Тюриков // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. –2013. – Т. 15. – № 6. – С. 88-93.
62. Abdoli M. Preparation and characterization of Ni–P/nanodiamond coatings: Effects of surfactants / M. Abdoli, A. S. Rouhaghdam // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – Vol. 31. – P. 30-37.
63. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings / C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 3385-3390.
64. Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition/F. Kılıc, H. Gülb, S. Aslana, A. Alpa et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Vol. 419. – P. 53-60.
65. Effects of pH, ionic strength and humic acid on the removal of TiO₂nanoparticles from aqueous phase by coagulation. Hongtao Wang, Jing Qi,

Arturo A. Keller, Miao Zhu, Fengting Li. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 450 (2014) 161–165

66. Elansezhiana, R. The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits /R. Elansezhiana, B. Ramamoorthya, P. Kesavan Nairb // *Journal of materials processing technology*. – 2009. – Vol. 209. – P. 233–240.

67. The performance of surfactant on the surface characteristics of electroless nickel coating on magnesium alloy / J. Sudagara, J.S. Liana, Q. Jianga, Z.H. Jianga et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2012. – Vol. 74. – P. 788-793.

68. Elansezhian, R. Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni–P) coating / R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair//*Surface & Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 203. – P. 709-712.

69. Mafi, I. R. Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni–P/PTFE composites prepared by different types of surfactants / I. R. Mafi, C. Dehghanian // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 8653-8658

70. The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings / M. Sabri, A. A. Sarabi, S. Maryam, N. Kondelo // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 136. – P. 566-569.

71. Zielińska, K. Electroless deposition of Ni–P–nano-ZrO₂ composite coatings in the presence of various types of surfactants / K. Zielińska, A. Stankiewicz, I. Szczygieł // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 377. – P. 362-367.

72. Zielińska, K. Electroless deposition of Ni–P–nano-ZrO₂ composite coatings in the presence of various types of surfactants /K. Zielińska, A. Stankiewicz, I. Szczygieł // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 377. – P. 362-367.

73. Abdoli M. Preparation and characterization of Ni–P/nanodiamond coatings: Effects of surfactants / M. Abdoli, A. S. Rouhaghdam // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – Vol. 31. – P. 30-37.

74. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings / C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao et al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 3385-3390.

75. Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition / F. Kılıc, H. Gülb, S. Aslana, A. Alpa et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Vol. 419. – P. 53-60.

76. Aruna S.T. A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coating using mixture of acetone and ethanol solvents / S.T. Aruna, K.S. Rajam // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 111. – P. 131-136.

77. Патент 2437752 Российская Федерация, МПК В24D3/04. Алмазный инструмент на гальванической связке / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов. – № 2010124216/02; заявл. 16.06.2010; опубл. 27.12.2011.

78. Патент 2432248 Российская Федерация, МПК В24D3/06, В82В1/00. Алмазный инструмент на гальванической связке / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, А.В. Кудинов. – № 2010130371/02; заявл. 22.07.2010; опубл. 27.10.2011.

79. Патент 2524295 Российская Федерация, МПК В24D3/00, В24D18/00. Способ изготовления алмазного инструмента на гальванической связке / Н.И. Полушин, А.Л. Маслов. – № 2013125280; заявл. 31.05.2013; опубл. 27.07.2014.

80. Патент 2487201 Российская Федерация, МПК С25D15/00. Способ получения гальванического композиционного покрытия, содержащего наноалмазные порошки / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.Л. Маслов, Н.Н. Степарева. – № 2012122669; заявл. 04.06.2012; опубл. 10.07.2013.

81. ГОСТ 9450-76. Измерение твердости вдавливанием алмазных наконечников. Изд-во стандартов Москва. – 35 с.

82. ГОСТ 28818-90. Материалы шлифовальные из электрокорунда. Москва. – 8 с.
83. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли и др. М: Мир, 1968. – 575 с.
84. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Скаков Ю.А. и др. М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
85. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2007. – 240 с.
86. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия. 7-е изд., перераб. и доп. / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина М.: Издательство Юрайт, 2014. – 444 с.
87. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / М. Криштал, И. Ясников и др. Изд-во Техносфера, 2009. – 208 с.
88. Гельфман, М. Коллоидная химия / М. Гельфман, О. Ковалевич, В. Юстратов. Изд-во Лань, 2008. – 336 с.
89. Патент 2423206 Российская Федерация, МПК В28D1/14, В23В51/04. Алмазное тонкостенное сверло / Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, А.В. Кудинов. – № 2009122069/02; заявл. 10.06.2009; опубл. 10.07.2011.
90. Методика оценки износостойкости связок алмазного инструмента / В.И. Бугаков, А.И. Лаптев, Н.И. Полушин и др. // Материаловедение. – 2004. – № 2. – С. 24-28.

Приложение А Акт испытания трубчатых сверл на модифицированной
наноалмазами гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным
покрытием по обработке стекла

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»

по науке и инновациям

М.Р. Филонов

«24» января 2014 г.

АКТ

испытания алмазных трубчатых сверл на модифицированной наноалмазами
гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным покрытием по
обработке стекла

В период с 13.01.2014 г. по 24.01.2014 г. комиссией в составе зам. зав. НИЛ СТМ, ст.н.с Сорокина М.Н., в.к.р. НИЛ СТМ Савчика С.В. и аспирантом кафедры ФНСиВТМ Масловым А.Л. двух партий алмазно-гальванических трубчатых сверл диаметром 6 мм в количестве 3 шт. в каждой партии, изготовленных в НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС» и ОАО «РЗАИ». Обе партии сверл были изготовлены двухслойными с использованием алмазного порошка марки АС32 125/100. Сверла НИТУ «МИСиС» были изготовлены с модифицированной наноалмазами связкой в соответствии с патентом RU 2432248. Сверла ОАО «РЗАИ» были изготовлены по традиционной технологии получения алмазно-гальванического инструмента. Эксперимент проводился на сверлильном станке модели СМІ С-ТВМ 13-180 (Германия) с частотой вращения 2500 об/мин и охлаждением рабочей зоны проточной водой. Скорость подачи была выбрана в соответствии с ТУ 2-037-68-85 «Сверла перфорированные алмазные» и составляла 20 мм/мин. В качестве обрабатываемого материала использовали оконное стекло толщиной 5 мм.

Испытания показали, что алмазные трубчатые сверла, изготовленные в ОАО «РЗАИ» имеют стойкость 90-110 см по стеклу, трубчатые сверла, изготовленные в НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС» имеют стойкость 620-650 см.

Таким образом, стойкость трубчатых сверл с модифицированной напоялмазами связкой увеличилась в 6,4 раза.

Члены комиссии:

Зам. зав. НИЛ СТМ, ст.н.с.



Сорокин М.Н.

В.к.р. НИЛ СТМ



Савчик С.В.

Аспирант каф. ФНСиВТМ



Маслов А.Л.

Приложение Б Акт испытания алмазных трубчатых сверл на модифицированной нанопорошком оксида алюминия гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным покрытием по обработке стекла

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»

по науке и инновациям

М.Р. Филонов

«12» февраля 2014 г.



АКТ

испытания алмазных трубчатых сверл на модифицированной нанопорошком оксида алюминия гальванической связке диаметром 6 мм с двухслойным покрытием по обработке стекла

В период с 04.02.2014 г. по 12.02.2014 г. комиссией в составе зам. зав. НИЛ СТМ, ст.н.с. Сорокина М.Н., в.к.р. НИЛ СТМ Савчика С.В. и аспирантом кафедры ФНСиВТМ Масловым А.Л. партии алмазно-гальванических сверл диаметром 6 мм в количестве 3 шт., изготовленных в НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС». Партия сверл была изготовлена двухслойной с использованием алмазного порошка марки АС32 125/100. Эксперимент проводился на сверлильном станке модели СМІ С-ТВМ 13-180 (Германия) с частотой вращения 2500 об/мин и охлаждением рабочей зоны проточной водой, скорость подачи была выбрана в соответствии с ТУ 2-037-68-85 «Сверла перфорированные алмазные» и составляла 20 мм/мин. В качестве обрабатываемого материала использовали оконное стекло 5 мм.

Испытания показали, что алмазные трубчатые сверла, изготовленные в НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС» имеют стойкость 550-590 см. Стойкость алмазно-гальванических сверл, изготовленных в ОАО «РЗАИ» и испытанных в НИЛ СТМ НИТУ «МИСиС» 24 января 2014 г. составила 90-110 см.

Таким образом, стойкость трубчатых сверл с модифицированной нанопорошком оксида алюминия связкой увеличилась в 5,7 раза.

Члены комиссии:

Зам. зав. НИЛ СТМ, ст.н.с.



Сорокин М.Н.

В.к.р. НИЛ СТМ



Савчик С.В.

Аспирант каф. ФНСиВТМ



Маслов А.Л.

Приложение В Акт о сравнительных испытаниях алмазных трубчатых сверл
ОАО “РЗАИ” и НИТУ “МИСиС”

“УТВЕРЖДАЮ”
Ген. директор ЗАО “Кристал Лтд”
 В.Ф. Смирнов
“19” марта 2014 г.



АКТ

о сравнительных испытаниях алмазных трубчатых сверл
ОАО “РЗАИ” и НИТУ “МИСиС”

Настоящий акт подтверждает, что в период с 02.03.2014 г. по 18.03.2014 г. в ЗАО “Кристал Лтд” были проведены сравнительные испытания алмазных трубчатых сверл изготовленных в ОАО “РЗАИ” и в НИЛ СТМ НИТУ “МИСиС”. Испытания проводили в соответствии с ТУ 2-037-68-85.

Обе партии сверл были изготовлены на никелевой связке, двухслойными с использованием алмазного порошка марки АС32 125/100. Сверла ОАО “РЗАИ” были изготовлены по традиционной технологии получения алмазно-гальванического инструмента. Сверла НИЛ СТМ были изготовлены с наномодифицированными связками (нанопорошки алмаза и оксида алюминия) в соответствии с патентами НИТУ “МИСиС” RU 2432248 и RU 2437752.

В качестве материала для проведения испытаний использовали стекло толщиной 5 мм. Испытания показали, что трубчатые алмазные сверла, изготовленные на ОАО “РЗАИ” имеют стойкость 92-114 см по стеклу, трубчатые сверла со связкой, модифицированной наноалмазами имеют стойкость 510-550 см, трубчатые сверла со связкой, модифицированной нанопорошком оксида алюминия имеют стойкость 440-510 см. Таким образом, применение наномодификации позволило увеличить ресурс трубчатых сверл в 4,8 раза.



Главный технолог
Пехов М.А.

Приложение Г Акт о выпуске опытной партии алмазно-гальванического инструмента на модифицированной наноалмазами связке

“УТВЕРЖДАЮ”
Ген. директор ООО “Наноалмазный инструмент”

А.В. Кудинов
30 июня 2014 г.



АКТ

о выпуске опытной партии алмазно-гальванического инструмента на модифицированной наноалмазами связке

В период с 02.04.2014 г. по 27.06.2014 г. в ООО “Наноалмазный инструмент” была выпущена опытная партия алмазных трубчатых сверл с гальванической никелевой связкой, модифицированной наноалмазами по технологии, разработанной и запатентованной в НИТУ “МИСиС” (патент RU 2432248) в количестве 5000 шт. При изготовлении использовали алмазный порошок марки AC32 125/100.

Эксплуатация у ряда потребителей, включая ЗАО “КристАл Лтд”, ОАО “СЗЦАИ”, ЗАО “Карбонадо” и других показала, что стойкость наномодифицированных сверл в 5 раз выше, чем у аналогов, полученных по традиционной технологии.

Инженер
ООО “Наноалмазный инструмент”



Овчинникова М.С.

Приложение Д ТУ 3972-019-02066500-2012 Сверла трубчатые алмазно-гальванические наномодифицированные

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ОКП 397148
397248

Группа Г25

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МИСиС по науке и инновациям, проф.

М.Р. Филонов

«24» *октября* 2012 г.



СВЁРЛА ТРУБЧАТЫЕ АЛМАЗНО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ

Технические условия

ТУ 3972-019-02066500-2012

Дата введения: «24» *октября* 2012

РАЗРАБОТАНО

Заведующий НИЛ СТМ
НИТУ «МИСиС»

Н.И. Полушин
«23» *октября* 2012 г.

Инженер НИЛ СТМ
НИТУ «МИСиС»

А.Л. Маслов
«23» *октября* 2012 г.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
зарегистрирован каталожный лист
внесен в реестр *24.04.2012*
за № *200 / 442438*

Студент группы СМ-07-2

Ю.С. Тищенко
«23» *октября* 2012 г.

2012

Интв. № подл..	Подпись и дата
Взам. инв. №	Интв. № дубл.
Подпись и дата	Подпись и дата

Приложение Е ТУ 3972-470-02066500-2013 Головки шлифовальные алмазно-гальванические наномодифицированные типа АГЦ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
 НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ОКП 397147
 397247

Группа Г25

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МИСиС по науке и инновациям, проф.

М.Р. Филонов

«14» мая 2013 г.



ГОЛОВКИ ШЛИФОВАЛЬНЫЕ АЛМАЗНО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
 НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИПА АГЦ.

Технические условия
 ТУ 3972-470-02066500-2013

Дата введения: «14» мая 2013

РАЗРАБОТАНО

Заведующий лабораторией
 СТМ НИТУ «МИСиС»

[Signature] Н.И.Полушин
 «13» мая 2013 г.

Инженер 1-й категории
 лаборатории СТМ
 НИТУ «МИСиС»

[Signature] А.Л.Маслов
 «13» мая 2013 г.

Студент гр. СМ-08-2

[Signature] Д.В.Середавкин
 «13» мая 2013 г.



2013

Иньв. № подл.	Подпись и дата
Взам. инв. №	Иньв. № дубл.
Подпись и дата	Взам. инв. №