

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗНЫМИ УПРОЧНЯЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ

И.Бородин<sup>1</sup>, Ю.Шатов<sup>1</sup>, В.Ширяев<sup>1</sup>, И.Щеренкова<sup>2</sup>  
vushiryaev@yandex.ru

Композиционные электрохимические покрытия на основе хрома (КЭП) с ультрадисперсными включениями алмаза (УДА) многократно увеличивают износостойкость поверхностей, работающих в условиях повышенного трения деталей, существенно превосходя по износостойкости твёрдый хром [1]. Частицы алмаза, равномерно распределяясь в объеме хрома, блокируют рост кристаллов, измельчают их, увеличивают плотность и твердость формирующегося покрытия. Перспективное направление использования КЭП такого вида – упрочнение инструмента, однако износостойкость КЭП определяется не только механическими свойствами компонентов и их соотношением, но и условиями работы пар трения, в частности, геометрией режущего инструмента.

У дисковых ножей для резки листового проката характерным является износ по цилиндрической и боковой поверхностям. Испытания образцов таких изделий должны быть максимально приближены к реальным условиям эксплуатации режущего инструмента.

Авторами проведены исследования износостойкости КЭП с УДА на плоских и цилиндрических образцах. При совместном осаждении хрома с УДА увеличивается число активных центров зарождения кристаллов. В дальнейшем адсорбированные на поверхности зародыши УДА препятствуют росту частиц. Совокупность этих факторов обуславливает мелкодисперсную структуру КЭП, что благоприятно влияет на его износостойкость. В [2] сообщается о повышении износостойкости твер-

дых сплавов с субмикродисперсными зёрнами карбида вольфрама, достигаемое легированием материала специальными добавками. Размер карбидного зерна составляет 0,5–0,7 мкм, твердость повышается на 25%, износостойкость возрастает в 3–4 раза. Преимущество мелкозернистых сплавов связывается с эффектом Холла–Петча, т.е. с ролью границ зерен, как зон торможения, на пути распространения дислокаций.

Электрохимические покрытия наносились на плоские образцы из низкоуглеродистой стали размером 22×22 мм и толщиной 15 мм и на цилиндрические образцы диаметром 40 мм и толщиной 10 мм. Для получения покрытий использовался универсальный саморегулирующийся электролит сульфатного типа. Концентрация дисперсного наполнителя менялась от 4 до 42 г/л. Толщина покрытий составила 60–70 мкм.

Испытания плоских образцов на износ проводились на установке «Шлиф-2». В качестве контртела использовался круг из электрокорунда 14А на вулканитовой основе. Истирание образцов осу-

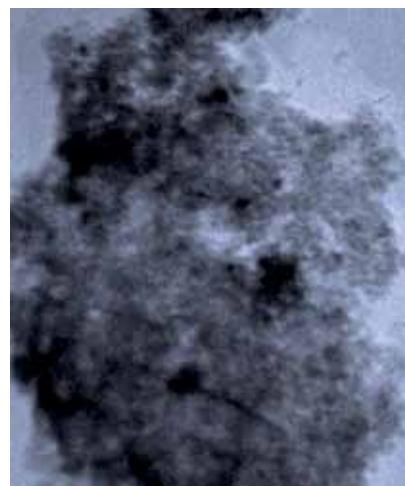


Рис.1. Наноалмазные частицы после сепарирования (×26000)

<sup>1</sup> НП О "Восстановление".

<sup>2</sup> Липецкий государственный технический университет.



# ПРИОРИТЕТЫ РАН В НАНОИНДУСТРИИ

## ЦЕНТРАЛЬНЫЙ И СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЕ ОКРУГА

В 2010 году в институтах РАН проводился ряд исследований в наноиндустриальной сфере.

*С.-Петербургский институт информатики и автоматизации РАН* – модель ионно-оптической схемы нанолитографа, в котором для формирования изображения применяется химическое травление мишеней из твердых веществ медленными ионами водорода. Для получения разрешения деталей размером до 4 нм используется корректор осевых аберраций.

*Институт математического моделирования РАН* – расширяемый полнофункциональный код для решения задач 3D-моделирования радиационной плазмодинамики. На базе новой модели автоэмиссии с поверхности углеродной нанотрубки (УНТ) и кремниевого нанокатода проведено моделирование ряда задач вакуумной нанoeлектроники.

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН* – обнаружено сильное влияние атомарной структуры гетерограниц на оптические свойства наногетеросистем в полупроводниковых квантовых ямах и сверхрешетках второго типа.

*Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) им. В.А.Котельникова РАН* и *Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН* – на базе широкозонных соединений  $A^2B^6$  многопериодные наноструктуры с множественными квантовыми ямами для УФ- и синей областей спектра низкопороговых лазеров с электронной накачкой.

*Институт физики микроструктур РАН* – определены новые киральные распределения в ферромагнитных наноструктурах, позволяющие повысить плотность записи до  $10^{11}$  бит/см<sup>2</sup>.

ЗАО «НТ-МДТ» и ИРЭ РАН в рамках международной кооперации с рядом исследовательских организаций Франции – впервые в нанометровом масштабе длин волн наблюдался эффект пери-

одических по полю осцилляций магнетосопротивления на тонких 30–50-нм монокристаллах графита с колоннообразными дефектами.

*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН* – технология наноструктурированной фторидной оптической керамики, соответствующей по лазерным, спектроскопическим и оптическим свойствам монокристаллам, но в 2–4 раза превосходящей их по механической прочности.

*Объединенный институт высоких температур РАН* – изучен синтез одностенных УНТ при пиролизе сажи в струе термической плазмы аргона и гелия.

*Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН* – закономерности поведения субмикро- и нанокристаллических сплавов системы Al-Mg-Sc в условиях динамического нагружения.

*Институт проблем механики РАН* – методы расчета на базе анализа сил, прилагаемых к капсульным и многозвенным минироботам на микро- и наноуровне взаимодействия со средами и поверхностями перемещений.

*Институт проблем управления им. В.А.Трапезникова РАН* – изучены магнитно-резистивные нанoelementы на базе ферромагнитных многослойных наноструктур, в том числе с развернутой осью легкого намагничивания.

*Институт проблем передачи информации им.А.А.Харкевича РАН* – методы макро моделирования радиотехнических МЭМС и блоков СБИС, смешанное моделирование схем нанoeлектроники.

*Научно-исследовательский институт системных исследований РАН* – возможность разработки оптических компонентов на базе наноструктур.

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН* – метод логико-временного анализа СБИС, учитывающий эффекты электротем-

пературной нестабильности для технологий цифровых КМОП-схем с нанометровыми транзисторами.

*Институт СВЧ полупроводниковой электроники РАН* – изучен эффект повышения максимальной дрейфовой скорости электронов в квантовых ямах по сравнению с объемным GaAs для наногетероструктуры Al/GaAs/GaAs.

*Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН* – исследованы физико-технические принципы ИК фурье-спектрохолоэллипсометрии

*Физико-технологический институт РАН* – в ходе квантового моделирования кремниевых полевых нанотранзисторов установлен диапазон значений параметров, вызванный несовершенством канала.

*Институт проблем химической физики РАН* – технология синтеза нанопроволок металлов на остриях игл, введенных в зону сверхтекучего состояния гелия, базирующаяся на эффекте быстрой коалесценции примесей металлов (Pb, Ni, Au, In и Cu) при переходе в сверхтекучее состояние в жидком гелии.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН* – интенсификация процесса с массопереносом реагентов по механизму газового транспорта при горении кремния в азоте с участием органических добавок.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН* – методы импрегнации наночастиц металлов в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> и криохимический синтез нанопористых полимерных структур.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН* – новые полимерные связующие на базе полиимидных матриц и гидросиликатных нанотрубок типа галлаузит.

А.Раткин

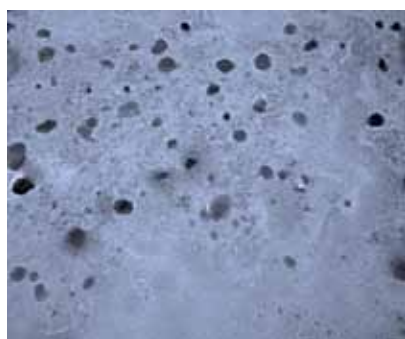


Рис.2. Реплика с комплексного электрохимического покрытия на основе хрома с УДА ( $\times 20600$ )

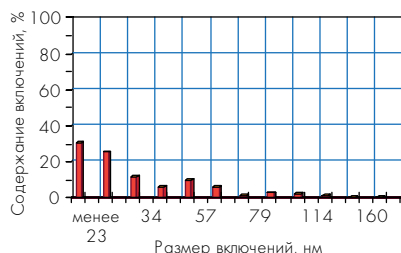


Рис.3. Гистограмма распределения частиц УДА в КЭП на основе хрома

шествялось по боковой поверхности круга. Испытания проводились под нагрузкой 7 Н со скоростью 5,5 м/с.

Цилиндрические образцы испытывались на износ на установке «СМЦ-2». В качестве контртела использовался закаленный цилиндрический образец из высокоуглеродистой стали. Истирание образца проводилось по схеме «диск по диску» с проскальзыванием 10% под нагрузкой 40 Н со скоростью 2,1 м/с.

Алмазный порошок готовился методом детонационного синтеза. С помощью рентгенографического анализа установлено, что наряду с основной массой в порошке присутствует неалмазный конденсированный углерод в различной форме, который образуется при детонации и последующем разлете синтезированных продуктов, когда алмазная фаза подвергается частичной графитизации [1]. Следует отметить, что наличие небольшого количества неалмазного углерода может оказать положительное влияние на износостойкость вследствие снижения коэффициента трения КЭП. Кроме того, он мо-

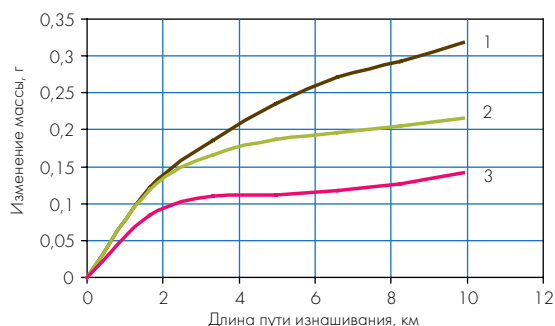


Рис.4. Зависимость массового износа плоских образцов от длины пути изнашивания: 1 – чистый хром; 2 – Cr + 10 г/л УДА; 3 – Cr + 20 г/л УДА (нагрузка 7 Н)

жет быть одной из причин образования агломерированных включений, обнаруживаемых в исходном алмазном порошке.

Исследование структуры наноалмазных частиц после сепарации порошка позволило выявить наличие агломерированных скоплений размером 200–800 нм. Известно, что крупные включения трудно внедряются в электролитический хром, поэтому предусматривались меры по разогреживанию частиц посредством барботажу суспензии сжатым воздухом и применения импульсного тока.

Измерение в КЭП размера наноалмазных частиц и их распределение по фракциям выполнялось на электронном микроскопе с помощью реплик (рис.1, 2). Полученные результаты представлены в виде гистограммы (рис.3).

Анализ гистограммы дает основание считать, что в покрытии преимущественно присутствуют частицы размером до 70 нм. Крупных фрагментов в КЭП не выявлено. Плотность распределения включений УДА составила  $27 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

На рис.4, 5 показано изменение износостойкости покрытий в зави-

симости от длины пути изнашивания плоских (рис.4) и цилиндрических (рис.5) образцов, полученных с применением электролитов с различной концентрацией УДА.

На представленных графиках просматривается существенное влияние создания напряженного состояния на износостойкость покрытия, причем композиционные покрытия, по сравнению с твердым хромом, демонстрируют лучшие результаты. При этом износ электролитического хрома на цилиндрических образцах более чем в два раза превышает аналогичный показатель на плоских образцах. Для композиционных покрытий влияние схемы напряженного состояния проявляется в значительно меньшей степени. Так, при содержании 10 г/л УДА в электролите износостойкость цилиндрических и плоских образцов примерно одинакова. Наивысшая износостойкость достигается при увеличении концентрации УДА до 20 г/л, что связано с резким улучшением структуры электролитических хромовых покрытий при введении УДА.

Анализ полученных графических зависимостей на плоских об-

Расчетные коэффициенты математической модели для каждого образца

Концентрация УДА в КЭП, г/л	$m_0$ , г/м <sup>2</sup>	$I$ , г/(м <sup>2</sup> км)	$L_0$ , км	$F^*$
0	260,3	61,13	6,024	1,00
4**	240,7	14,63	1,799	4,18
10	369,5	18,78	1,265	3,26
20	199,3	15,96	0,530	3,83
42	407,6	14,86	1,828	4,11

\* Относительная износостойкость:  $F^* = I_{Cr} / I_{Cr+УДА}$ .

\*\* Наложение импульсного тока.



разцах проводился с использованием математической модели изнашивания. Для аппроксимации зависимостей потерь массы была выбрана модель:

$$DM(L) = (m_0 + I \cdot L)(1 - \exp(-L/L_0)),$$

где  $DM$  – потеря массы на единицу площади образца,  $г/м^2$ ;  $L$  – длина пути,  $км$ ;  $m_0$ ,  $I$ ,  $L_0$  – коэффициенты.

В таблице приведены расчетные коэффициенты математической модели для каждого образца. С доверительной вероятностью 0,95 модель адекватно описывает зависимость потери массы от длины пути изнашивания для всех образцов.

Анализ влияния концентрации УДА в электролите с помощью модели показал, что износостойкость резко возрастает при увеличении концентрации электролита до 20%. Дальнейшее ее увеличение менее эффективно. К тому же с увеличением внедренных частиц возрастают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию КЭП.

На основании полученных результатов разработана технология

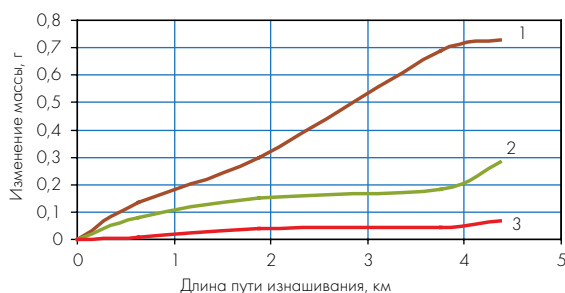


Рис.5. Зависимость массового износа цилиндрических (нагрузка 40 Н) образцов от длины пути изнашивания: 1 – чистый хром; 2 – Cr + 10 г/л УДА; 3 – Cr + 20 г/л УДА

упрочнения дисковых ножей для резки листового проката. Суть ее заключается в нанесении комплексного электрохимического покрытия с концентрацией УДА 20 г/л.

Партия упрочненных ножей испытана в условиях ЗАО "ТД "Сплав" (г. Гай, Оренбургская обл.). Ножи применялись для резки металлических лент на никелевой основе, к которым предъявляются особые требования по качеству реза. Испытания проводились в течение двух месяцев также как и ножи, изготовленные из такой же стали, но без подобного покрытия. Брак по

истечении этого срока в опытной партии обнаружен не был, в то время как у ножей без покрытия выявлены такие дефекты, как заусенцы, зазубрины, желоба.

#### Литература

1. Попов В.А., Детков П. Я., Кириченко А.Н., Ковальчук М.Н. Исследования структуры хром-алмазных покрытий. – Известия РАН. Серия физиков, 2005, т.69, №4. с. 520–523.

2. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991.