

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 621.357.74

**ШТЕМЦЛЮК**  
**Роман Георгиевич**

**ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИТНЫХ  
ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ХРОМОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
И ВОДНЫХ ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ  
С ПОНИЖЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НАНОАЛМАЗОВ**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.02.07 – Технология и оборудование механической  
и физико-технической обработки

Минск, 2013

Работа выполнена в ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»

Научный руководитель **Витязь Петр Александрович**, академик НАН Беларуси доктор технических наук, профессор, руководитель Аппарата НАН Беларуси

Официальные оппоненты: **Девойно Олег Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской инновационной лаборатории плазменных и лазерных технологий Белорусского национального технического университета;

**Цыбульская Людмила Сергеевна**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок Научно-исследовательского института физико-химических проблем Белорусского государственного университета

Оппонирующая организация Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии НАН Беларуси

Защита состоится «20» декабря 2013 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.05.03 при Белорусском национальном техническом университете по адресу: 220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, корп. 1, ауд. 202, тел. ученого секретаря (+375 17) 292-24-04.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского национального технического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
д-р техн. наук



Девойно О.Г.

© Штемплук Р.Г., 2013

© Белорусский национальный  
технический университет, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Повышение ресурса техники и снижение затрат на ее эксплуатацию относятся к приоритетным направлениям развития современного машиностроения. Существенное снижение надежности и долговечности машин и механизмов связано с износом узлов трения, в результате которого 80–90 % техники преждевременно выходит из строя. Потери из-за износа узлов трения машин в развитых странах оцениваются в 1,3–1,6 % ВВП, а ежегодные затраты на их восстановление, например, в США и странах ЕЭС превышают 200 млрд. долларов, в России составляют около 30 млрд. долларов, а в Беларуси превышают 800 млн. долларов. Для снижения потерь от износа существует широкая гамма различных технологических приемов инженерии поверхности. Нанесение электрохимических покрытий, в частности хромирование, занимает особое место в ряду методов инженерии поверхности благодаря широким функциональным возможностям наносимых покрытий, имеющимся технологическим способам формирования покрытий в широком диапазоне толщин и др. К числу эффективных методов повышения свойств электрохимических хромовых покрытий относятся использование в качестве наполнителя детонационных наноалмазов (ДНА) и применение комбинированной обработки покрытий, в частности, нанесение многофункциональных пленок различной природы на поверхность осажденного металла. Нанесение износостойких хромовых покрытий с наноалмазами известно с 80-х годов прошлого века, и апробировано для упрочнения широкого класса деталей различного функционального назначения: элементы узлов трения; металло- и деревообрабатывающий режущий инструмент; формообразующий инструмент по обработке металлов, стекла, полимеров, резины, абразивных материалов и др. Однако высокая концентрация наноалмаза в электролите (до 40 г/л) в существующих технологиях и обусловленные этим значительные первоначальные экономические затраты, а также недостаточная коллоидная стабильность (седиментационная устойчивость) дисперсной фазы (ДФ) в таких электролитах и нестабильность качества осаждаемых покрытий сдерживают широкое применение ДНА в практике хромирования. Повысить эффективность применения наноалмазов для модифицирования хромовых покрытий при сохранении высокого уровня эксплуатационных характеристик покрытия возможно снижением концентрации наноалмазов и повышением седиментационной устойчивости наноалмазной ДФ в электролите, а также применением дополнительных физико-химических методов обработки осажденного металла.

Изложенное дает основание считать актуальной тему диссертационной работы, посвященной разработке высокоэффективной технологии нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами и темами** Диссертационная работа соответствует Перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований в Республике Беларусь (Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010, № 585, п. 8.4. Новые композиционные материалы на основе металлов, керамики и углерода, нано- и микроструктурированные материалы и способы их синтеза, нанотехнологии, моделирование и создание адаптивных материалов).

Научные исследования по теме диссертации проводились в рамках выполнения следующих научно-исследовательских работ:

– Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 5.18 «Разработка научных основ формирования композитов с управляемыми служебными характеристиками на основе использования наноматериалов применительно к ответственным элементам узлов скольжения механических и гидравлических систем», № гос. рег. 20032354, 2003–2005 гг.;

– Государственной комплексной программы научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.11 «Разработка научных и технологических основ создания трибосопряжений повышенной работоспособности на основе модифицирования поверхностей трения и смазочных материалов углеродосодержащими наноконпонентами», № гос. рег. 20064220, 2006–2010 гг.;

– Государственной научно-технической программы «Новые материалы и технологии», задание 3.53 «Разработать технологию нанесения электрохимических покрытий на основе хрома, модифицированных ультрадисперсными алмазами, с последующей низкотемпературной химической обработкой и освоить выпуск хромированных элементов узлов трения технологического оборудования и мобильных машин с увеличенным ресурсом», № гос. рег. 20064869, 2006–2011 гг.

**Цель и задачи исследования** Цель работы – разработка технологии нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов обеспечивающей повышение эксплуатационных характеристик элементов узлов трения при снижении затрат на реализацию процесса упрочнения рабочих поверхностей.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

– исследование седиментационной устойчивости электролита с дисперсной фазой в виде частиц детонационных наноалмазов при пониженной их концентрации в электролите хромирования и разработка рекомендаций по активации частиц наноалмазов перед введением в электролит;

- исследование влияния компонентов электролита на адсорбционную способность нанодиамазов и разработка способа выделения и регенерации нанодиамазов из шламов ванны хромирования;
- изучение механизма формирования композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водной оксидосодержащей суспензии с пониженной концентрацией нанодиамазов и исследование влияния технологических параметров процесса осаждения на структуру и свойства композитных покрытий;
- разработка многокритериальной эмпирической математической модели электрохимического осаждения износостойких хромодиамазных покрытий из электролитов с пониженной концентрацией детонационных нанодиамазов;
- разработка и внедрение технологического процесса нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромового электролита и водной оксидосодержащей суспензии с пониженной концентрацией нанодиамазов на рабочие поверхности элементов узлов трения погружных насосов.

**Объект и предмет исследования** Объект исследования – износостойкие композитные покрытия, осажденные из хромового электролита и водных оксидосодержащих суспензии с пониженной концентрацией детонационных нанодиамазов. Предметом исследования является технология нанесения данных покрытий на рабочие поверхности элементов узлов трения.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- закономерности влияния компонентов хромового электролита на адсорбционную способность частиц нанодиамаза детонационного синтеза и выявленные особенности диспергирования агрегатов наночастиц в различных средах, *позволившие* разработать метод активации водной суспензии нанодиамазов перед введением в электролит, путем предварительной механической обработки в гидродинамическом диспергаторе;
- результаты экспериментальных исследований влияния вида нанодиамазов и их концентрации на структурно-фазовое состояние, физико-механические и триботехнические свойства композитных покрытий на основе электрохимического хрома и оксидосодержащей пленки, *позволившие* установить механизмы формирования покрытий и выявить взаимосвязь вида и концентрации нанодиамазной дисперсной фазы со структурой и свойствами наносимых покрытий;
- многокритериальные эмпирические математические модели связывающие технологические параметры процесса осаждения хромодиамазных покрытий из электролитов с пониженной концентрацией различных видов детонационных нанодиамазов (плотность тока, температура электролита, концентрация нанодиамазов, длительность процесса осаждения), с характеристиками формируемых покрытий (толщина, микротвердость, коэффициент трения) и *позволяющие* установить рациональные параметры электрохимического осаждения хромал-

мазных покрытий с заданными свойствами и требуемым уровнем устойчивости процесса;

– результаты изучения закономерностей низкотемпературной обработки поверхности хромалмазного покрытия в водной суспензии оксидов тугоплавких металлов в присутствии наноразмерной алмазосодержащей добавки, *позволившие* разработать способ получения износостойкого композитного слоя с повышенными антифрикционными свойствами, *обеспечивающий* в совокупности повышение микротвердости в 1,2–1,4 раза, снижение коэффициента трения на 40–55 % и увеличение износостойкости в 1,8–2,4 раза по сравнению с «чистым» хромом.

**Личный вклад соискателя** Основные научные и практические результаты диссертации, положения, выносимые на защиту, разработаны и получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Соискатель лично провел комплекс исследований по изучению механизма формирования и оценке свойств износостойкого композитного покрытия, осажденного из хромового электролита и водной оксидосодержащей суспензии с пониженной концентрацией детонационных наноалмазов, разработал многокритериальную эмпирическую математическую модель процесса нанесения хромалмазного покрытия, разработал технологию нанесения износостойких композитных покрытий на рабочих поверхностях элементов узлов трения, провел стендовые испытания элементов узлов трения погружных насосов с износостойкими композитными покрытиями рабочих поверхностей.

Основными соавторами опубликованных работ являются: Витязь П.А. (научный руководитель), оказывавший практическую помощь и содействие на всех этапах выполнения работы; Жорник В.И., который принимал участие в изучении структурно-фазового состояния композитных покрытий; Смиловенко О.О. и Жилинский О.В., которые участвовали в работах по разработке многокритериальной эмпирической математической модели технологического процесса осаждения хромалмазных покрытий с использованием метода регрессионного анализа.

**Апробация результатов исследований** Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: III Международном семинаре «Наноструктурные материалы–2004» (г. Минск, 2004 г.); First International Symposium «Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond» (С-Петербург, 2005 г.); 7-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия» (г. Минск, 2006 г.); XIII Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» (г. Севастополь, 2006 г.); Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск,

2007 г.); VI Международной научно-технической конференции «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин» (г. Новополоцк, 2007 г.); 5-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2008 г.); Первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Россия-Украина» (г. Минск, 2008 г.); Третьей Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (г. Душанбе, 2008), II Международной научно-практической конференции «Инженерия поверхностного слоя деталей машин» (г. Минск, 2010 г.), Международном научно-техническом семинаре «Композиционные материалы и защитные покрытия» (г. Минск, 2012 г.)

**Опубликованность результатов** Основные положения диссертации изложены в 17 публикациях, в том числе в 4 статьях (1,87 а. л.) в изданиях, входящих в перечень ВАК РБ, а также в 1 статье в научном журнале, 9 статьях в сборниках научных трудов и материалов научных конференций, 2 статьях в сборниках тезисов докладов на конференциях. По материалам исследования получен 1 патент на изобретение Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами, заключения, списка использованных библиографических источников и приложений. Общий объем диссертации составляет 167 страниц, включая 96 страниц машинописного текста, 14 таблиц и 56 рисунков на 51 страницах, библиографию из 128 наименований использованных источников на 11 страницах и списка публикаций соискателя из 17 наименований на 3 страницах, 9 приложений на 11 страницах.

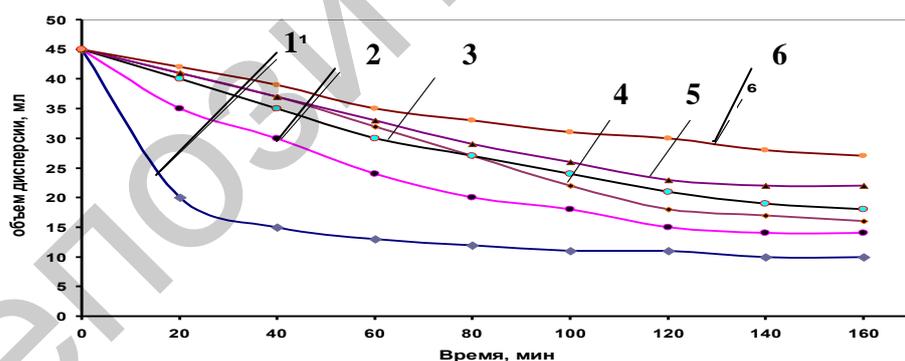
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении дана оценка современному состоянию техники и технологии получения хромалмазных покрытий, показана их значимость и проблемы, обозначены пути решения и обоснован выбор темы диссертации.

В **первой главе** приведен обзор научно-технической литературы по вопросам синтеза и очистки различных видов наноалмазов детонационного синтеза (очищенный ультрадисперсный алмаз (УДА) и алмазосодержащая шихта (АШ-А)) и их применения в технологиях нанесения электрохимических хромовых покрытий. Показано, что применение наноалмазов в процессе хромирования представляется перспективным и технологичным способом получения износостойких покрытий. В то же время применение наноалмазов в качестве ДФ в процессе хромирования не всегда дает однозначно положительный эффект. Проанализирована возможность повышения эффективности применения наноалмазов при хромировании путем снижения концентрации наноалмазов в элек-

тролите и повышения седиментационной устойчивости наноалмазной ДФ. Рассмотрены способы улучшения эксплуатационных характеристик хромовых покрытий с применением дополнительных физико-химических методов обработки осажденного металла, в том числе, нанесением оксидосодержащих пленок. На основании результатов анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** приведены обоснование выбора ДФ, методики исследования наноалмаза и хромалмазных покрытий. Фазовый состав наноалмазов исследовался с использованием методов рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии. По результатам исследования сделан вывод, частицы детонационного наноалмаза состоят из монокристаллического алмазного ядра и химически связанного с ним покрова из функциональных групп, определяющих состояние поверхности. Изучено влияние универсального сульфатного хромового электролита на свойства УДА. Потенциометрическим титрованием установлено, что при длительном (в течение 12 месяцев) нахождении наноалмаза в электролите хромирования наблюдается значительное снижение адсорбционной способности УДА (от  $\Gamma = 0,97$  мг-экв/ $\Gamma_{УДА}$  до  $\Gamma = 0,57$  мг-экв/ $\Gamma_{УДА}$ ), что приводит к ухудшению седиментационной устойчивости ДФ в электролите. Рентгенофазовым методом определен состав примесей, которые адсорбируются на поверхности УДА. Исследовалась седиментационная устойчивость электролита с концентрацией наноалмаза  $C_a = 1,2; 5,1$  и  $8,4$  г/л. Характеристика скорости оседания в электролите хромирования наноалмаза, подвергнутого различным видам обработки, представлена на рисунке 1. Анализ приведенных на рисунке 1 данных показывает, что электролит



1 -  $C_a = 1,2$  г/л; 2 -  $C_a = 5,1$  г/л; 3 -  $C_a = 8,4$  г/л; (механическая и УЗ обработка); 4 -  $C_a = 1,2$  г/л; 5 -  $C_a = 5,1$  г/л; 6 -  $C_a = 8,4$  г/л; (механическая обработка)

**Рисунок 1 – Скорость седиментации УДА в универсальном хромовом электролите**

Разработан способ приготовления композиционного электролита хромирования, содержащего в качестве ДФ наноалмаз различного вида и предложена методика определения степени загрязнения наноалмаза в процессе экс-

хромирования с концентрацией наноалмаза менее 10 г/л без ультразвуковой обработки имеет более высокую седиментационную устойчивость.

плуатации хромовой ванны. Установлена возможность очистки УДА после длительного срока эксплуатации в хромовом электролите и разработан способ выделения и регенерации наноалмаза из шламов хромирования.

В третьей главе исследовалось влияние введения различных типов наноалмаза в базовый хромовый электролит на процесс осаждения покрытия. Состав электролитов указан в таблице 1.

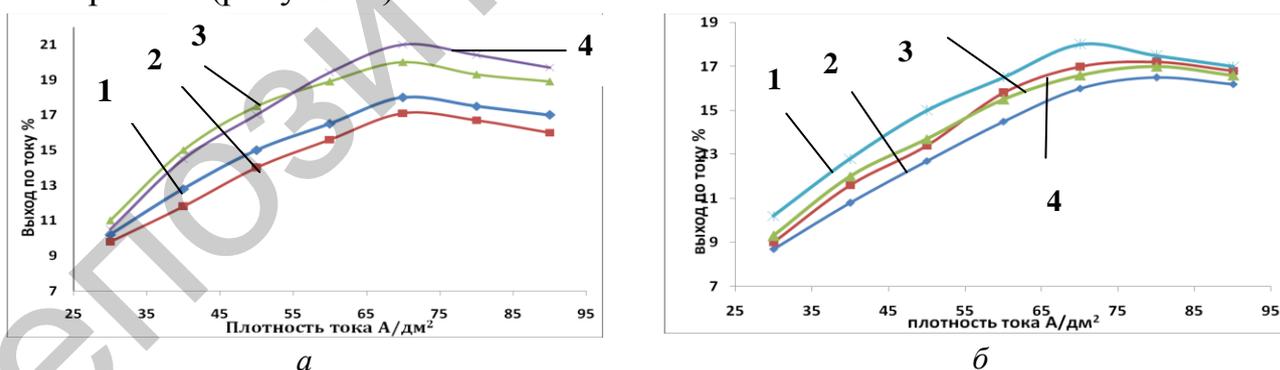
Таблица 1 – Состав электролитов для осаждения покрытий

Компоненты	Условное обозначение электролита							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6 **	№7	№8
	Концентрация, г/л							
Оксид хрома CrO <sub>3</sub>	250	250	250	250	250	250	250	250
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Наноалмаз (УДА)	-	1,2	-	5,1	-	5,1	15,0	-
Алмазосодержащая шихта АШ-А	-	-	1,2*	-	5,1*		-	15,0*

Примечание:\* в пересчете на УДА, \*\*срок эксплуатации электролита 12 месяцев

Исследован процесс катодной поляризации установлено, что характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромалмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит алмазосодержащего компонента, его концентрации и гидродинамического режима осаждения.

Установлено, что в диапазоне катодных плотностей тока  $i_k = 30-90$  А/дм<sup>2</sup> существенное влияние на выход по току оказывает тип и концентрация ДФ в электролите (рисунок 2).



1 –  $C_a = 0$ ; 2 –  $C_a = 1,2$  г/л; 3 –  $C_a = 5,1$  г/л; 4 –  $C_a = 8,4$  г/л

Рисунок 2 – Влияние концентрации УДА (а) и алмазосодержащей шихты АШ-А (б) на выход по току

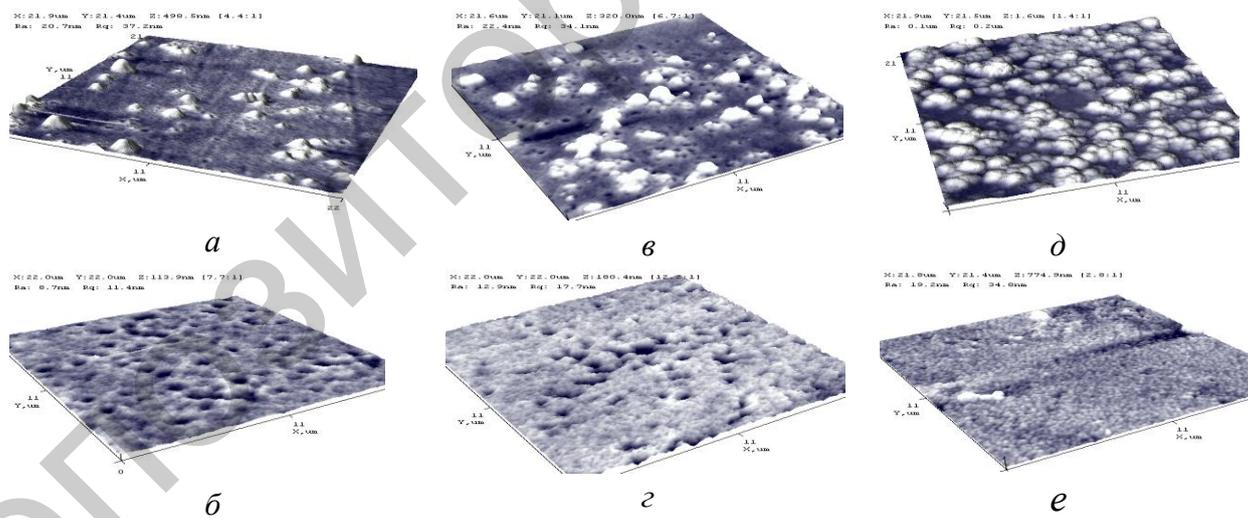
При концентрации УДА, соответствующей  $C_a = 5,1$  г/л, обеспечивается увеличение выхода по току практически по всем исследованном диапазоне плотностей тока ( $i_k = 30-65$  А/дм<sup>2</sup>), при этом максимальное значение выхода по току возрастает с 14,5 % до 19,5 %. В то же время введение в состав электроли-

та ДФ в виде ультрадисперсной шихты АШ-А повышает выход по току по сравнению с базовым электролитом только в довольно узком диапазоне плотностей тока ( $i_k = 35\text{--}50 \text{ А/дм}^2$ ).

При исследовании фазового состава образцов хромовых покрытий, полученных из электролитов, содержащих добавки ультрадисперсных частиц УДА/АШ-А различных концентраций, характеризуются повышенными значениями микротвердости  $HV_{50} = 8000\text{--}10200 \text{ МПа}$ , увеличенными значениями физического уширения рентгеновской дифракционной линии  $211(\beta_{211} = (21,6\text{--}30,2) \cdot 10^{-3} \text{ рад})$  и измельченностью зеренной структуры в сравнении с чистым хромовым покрытием.

Исследование процесса осаждения хромалмазного покрытия из электролита, содержащего ДФ в виде наноалмазов различного типа показало, что характер формирования покрытий, полученных из электролита с УДА, как и для случая базового электролита – смешанный, при котором первый слой в виде тонкой ( $\sim 70 \text{ нм}$ ) пленки, имеющей мелкодисперсную структуру, полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков покрытия (рисунок, 3, *a–z*) при скорости роста толщины покрытий  $h = 26\text{--}29 \text{ мкм/ч}$ .

Размер микрокристаллитов в покрытиях из «чистого» хрома и хром–УДА составил соответственно  $80\text{--}90 \text{ нм}$  и  $50\text{--}60 \text{ нм}$ .



**Рисунок 3 – 3D-изображение топографии электрохимических покрытий из базового электролита (*a, б*), электролита хром–УДА (*в, z*) и электролита хром–АШ-А (*д, e*) при продолжительности осаждения  $90 \text{ с}$  (*a, в, д*) и  $600 \text{ с}$  (*б, z, e*)**

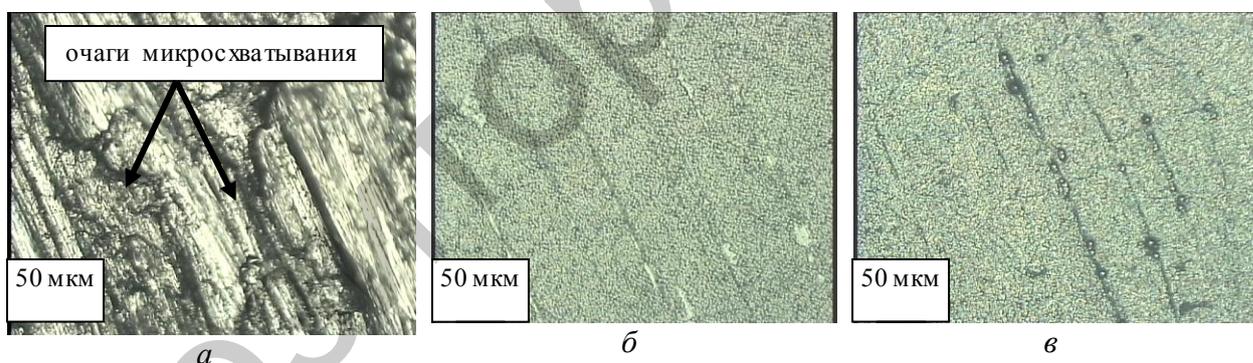
Характер электрохимического осаждения покрытий хром–АШ-А соответствует островковому механизму, при котором вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов с образованием

больших шарообразных агломератов размером 500–630 нм, состоящих из микрокристаллитов размером 50–70 нм (рисунок 3, *д*, *е*). Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. Существенное влияние на характер протекания процесса структурообразования оказывает степень активности наноалмазной ДФ в электролите, что проявляется, в частности, уменьшением количества центров кристаллизации (нуклеации) в процессе электроосаждения при использовании длительно «работающего» в ванне хромирования наноалмаза, характеризующегося пониженной сорбционной способностью и высокой зольностью. Во всех рассмотренных случаях с увеличением времени выдержки и ростом толщины пленки изменяется характер топографии, происходит зарастивание пор, уменьшение размера формируемых на поверхности кристаллитов, выравнивание рельефа. Среднеквадратичная шероховатость покрытия  $R_a$  после осаждения в течение 600 с составила: хром – 12,9 нм, хром–УДА – 8,7 нм, хром–АШ-А – 19,2 нм. При этом хромовое покрытие отличается наибольшей общей пористостью (порядка  $\Pi = 15\%$ ), имеющей характер сквозных пор размером 1,3–1,8 мкм. Пористость покрытия хром–УДА соответствует  $\Pi = 8–10\%$  при среднем размере пор 1,0–1,2 мкм, причем характер пористости отличается от хромового покрытия большей изолированностью пор. Пористость в покрытии хром–АШ-А соответствует  $\Pi = 2–3\%$ , она представляет собой равномерно распределенные по всему объему покрытия изолированные поры размером 0,3–0,6 мкм (рисунок 3, *б*, *з*, *е*).

В результате исследований микротвердости покрытий было установлено, что зависимость микротвердости покрытий от концентрации ДФ имеет максимум при  $C_a \approx 5,0$  г/л. При этом значения микротвердости покрытий при температуре электролита  $T_s = 46 \pm 1$  °С составляют  $HV_{50} = 11800$  МПа для УДА и  $HV_{50} = 9800$  МПа для АШ-А, а при  $T_s = 55 \pm 1$  °С –  $HV_{50} = 11700$  МПа для УДА и  $HV_{50} = 9100$  МПа для АШ-А. В диапазоне концентраций  $0 < C_a < 5$  г/л при температуре электролита  $T_s = (56–60)$  °С микротвердость хромалмазных покрытий растет с повышением концентрации добавок, а при  $C_a > 5,0$  г/л она практически не изменяется и ее значения составляют  $HV_{50} = 10700–11000$  МПа для УДА и  $HV_{50} = 8800–8950$  МПа для АШ-А.

Триботехнические испытания исследуемых покрытий в режиме сухого трения по схеме «палец-диск» показали возрастание коэффициента трения для хромового покрытия от  $f = 0,36–0,38$  до  $f = 0,60–0,65$ . Покрытие хром–АШ-А при более высоком ( $f = 0,25–0,26$ ) начальном значении коэффициента трения в сравнении с покрытием хром–УДА ( $f = 0,21–0,22$ ) характеризовалось более низким коэффициентом трения на заключительной стадии испытаний ( $f = 0,14–0,16$ ) в сравнении с  $f = 0,18–0,19$  для покрытия хром–УДА. При этом в условиях

сухого трения интенсивность изнашивания составила: для хромового покрытия –  $I_q = 14,7 \cdot 10^{-5}$  г/м, для покрытия хром-УДА –  $I_q = 10,1 \cdot 10^{-6}$  г/м, для покрытия хром-АШ-А –  $I_q = 16,9 \cdot 10^{-6}$  г/м. Покрытие из «чистого» хрома с его относительно низкой твердостью ( $HV_{50} = 7500$  МПа) не обладает достаточно высокой сопротивляемостью механическому внедрению вершин микронеровностей контртела в процессе трибовзаимодействия, что способствует протеканию абразивно-механического износа с высоким уровнем интенсивности изнашивания и постепенно возрастающим коэффициентом трения за счет увеличивающегося числа очагов микросхватывания (рисунок 4, а). Для хромалмазных покрытий, содержащих наноалмазы (УДА или АШ-А), начальный уровень коэффициента сухого трения ниже в 1,4–1,6 раза, чем у «чистого» хрома, и на поверхности трения отсутствуют следы схватывания (рисунок 4, б, в). При этом, несмотря на внешне схожее проявление усиления антифрикционных свойств хромовых покрытий модифицированных добавками УДА и АШ-А, механизм этого модифицирующего действия различен: для покрытия хром-УДА он прежде всего связан с увеличением твердости покрытия и снижением абразивно-механической составляющей силы трения, а для покрытия типа хром-АШ-А повышение антифрикционных свойств обусловлено наличием графитоподобных структур в составе добавки.



а – хромовое покрытие; б – покрытие хром- УДА; в – покрытие хром- АШ-А

**Рисунок 4 - Микроструктура поверхности трения после 3500 м пути трения без смазки ( $p = 0,5$  МПа,  $V = 0,5$  м/с)**

Результаты триботехнических испытаний хромалмазных покрытий при схеме испытаний «вкладыш-вал» при удельных нагрузках  $p=0,5-3,0$  МПа и скоростях скольжения  $V=1,0-4,0$  м/с в условиях граничной смазки (таблица 2) показывают, что введение в электролит хромирования ДФ в виде предварительно активированного УДА обеспечивает осаждение хромалмазных покрытий, имеющих высокий уровень антифрикционных и противоизносных свойств (коэффициент трения ниже на 25–30 %, а износостойкость выше в 1,6–2,2 раза,

чем у «чистого» хрома) при низком уровне концентрации наноалмазов в электролите ( $C_a \approx 5$  г/л).

Таблица 2 – Результаты триботехнических испытаний электрохимических покрытий при трении в условиях граничной смазки

Покрытие	Удельная нагрузка $p$ , МПа	Коэффициент трения $f$ при скорости скольжения			Интенсивность изнашивания $I \cdot 10^{-10}$ при скорости скольжения		
		1,0 м/с	2,5 м/с	4,0 м/с	1,0 м/с	2,5 м/с	4,0 м/с
Покрытие из базового электролита	0,5	0,072	0,063	0,051	7,4	11,6	15,3
	1,0	0,095	0,074	0,066	8,5	14,7	18,1
	2,0	0,101	0,081	0,073	10,6	17,2	22,4
	3,0	0,115	0,092	0,095	13,8	20,8	28,9
Покрытие из электролита хром–УДА ( $C_a = 5,1$ г/л)	0,5	0,052	0,043	0,037	3,9	6,5	9,9
	1,0	0,077	0,050	0,043	5,1	8,6	11,5
	2,0	0,091	0,063	0,064	6,6	10,3	13,4
	3,0	0,096	0,072	0,066	7,9	13,4	17,8

Для повышения антифрикционных свойств износостойких хромалмазных покрытий разработан способ нанесения оксидосодержащей пленки путем низкотемпературной химической обработки (НХО) в водной суспензии оксидов тугоплавких металлов в присутствии наноразмерной алмазосодержащей добавки. Исследования показали, что в результате НХО и последующей термообработки на поверхности покрытия хром-УДА образуется пленка толщиной 5–10 мкм, обладающая антифрикционными свойствами. На рисунке 5, *а* представлена структура антифрикционной пленки. Отмечается неоднородность пленки, более гладкие и темные (на фото) участки чередуются со светлыми «коралловыми» образованиями. Эти участки с большей степенью увеличения представлены на рисунке 5, *б*, *в*.

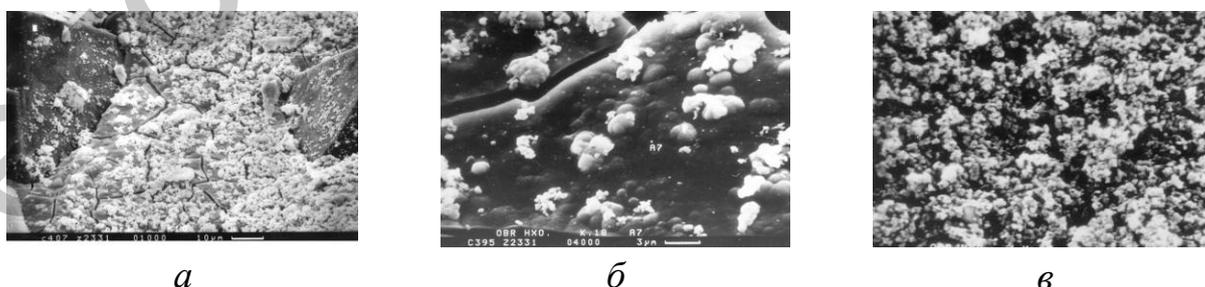


Рисунок 5 – Микрорельеф поверхностной пленки (*а*) и отдельных его участков (*б*, *в*) на хромалмазном покрытии обработанном методом НХО с преимущественным содержанием оксидов молибдена (*б*) и титана (*в*)

Модифицированная подобным образом поверхность обладает повышенным сопротивлением износу, так как разрушение микроконтактов при трении

модифицированных поверхностей происходит легко, без распространения на окружающие области и перехода в задиру. Механизм модифицирующего действия нанесенной пленки заключается в обогащении поверхности трения оксидами, имеющими более низкую энергию сдвига.

Положительный эффект от формирования комбинированного композитного слоя «хромалмазное покрытие – оксидосодержащая пленка» по сравнению с «чистым» хромом состоит в снижении на 40–55 % коэффициента трения и в повышении в 1,8–2,4 раза износостойкости (таблица 3).

Таблица 3 – Сравнительная характеристика различных типов покрытий

Наименование показателя	Тип покрытия			
	хром	хром-УДА (15-30 г/л) *	хром-УДА (5г/л)	хромалмаз+НХО
Толщина, мкм	49–53	25-30	28–30	35–37 (общая)
Микротвердость, МПа	8500–8600	9200-11020	12300–12600	11800–12000
Коэффициент граничного трения(по стали)	0,083–0,090	0,04-0,1	0,075–0,078	0,058–0,060
Коэффициент трения в воде с резиной	0,10–0,12	—	0,083–0,089	0,075–0,077
Относительная износостойкость	1	—	1,5–1,6	1,8–2,4

\*- литературные данные

В четвертой главе разработаны многокритериальные эмпирические математические модели технологических процессов нанесения износостойких электрохимических хромалмазных покрытий из электролитов с пониженной концентрацией ДНА на детали триботехнического назначения при различных типах ДФ в электролите (УДА/АШ-А). При разработке модельного описания процесса осаждения покрытия в качестве управляющих параметров были приняты:  $P_1$  – плотность тока,  $P_2$  – температура электролита,  $P_3$  – длительность процесса осаждения,  $P_4$  – концентрация наноалмазов в электролите. Исходя из функционального назначения изделий с хромалмазным покрытием, в качестве критериев выбраны:  $K_1$  – толщина,  $K_2$  – микротвердость,  $K_3$  – коэффициент трения. Для процессов получения покрытия при различных типах ДФ составлены аппроксимирующие регрессионные модели с учетом взаимовлияния параметров. Ниже приведена многокритериальная математическая модель для технологического процесса «осаждение покрытия хром–УДА», состоящая из трех полиномиальных уравнений ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) с взаимовлиянием управляющих параметров, для получения хромалмазного покрытия с определенными показателями качества ( $K_1$ – толщина покрытия – 15–18 мкм;  $K_2$ – микротвердость – 9500–13000 МПа;  $K_3$  – коэффициент трения – 0,01–0,5):

$$K_1 = -7,5273 + 0,2338 P_1 + 0,08834 P_2 + 0,665 P_3 - 0,2166P_4 - 0,00086 P_1^2 - 0,00322 P_2 P_3;$$

$$K_2 = 755,9965 + 2,5512 P_1 - 1,5395 P_2 - 0,5489 P_3 + 1,8116 P_4 - 0,0412 P_1^2 - 0,0123 P_2^2 - 0,411 P_4^2 + 0,0917 P_1 P_2 + 1,0915 P_3 P_4;$$

$$K_3 = 0,50798 - 0,00318P_1 - 0,00121P_2 - 0,00509P_3 - 0,00245P_4 + 0,00003P_1^2 - 0,00137 P_4^2 + 0,00014 P_2 P_4.$$

Путем решения обратной задачи определено пространство оптимальных параметров и установлены технологические режимы нанесения износостойкого хромалмазного покрытия, которые обеспечивающие получение покрытий с заданными свойствами (таблица 4).

Проведенная экспериментальная проверка воспроизводимости прогнозируемых свойств композиционного хромалмазного покрытия свидетельствует об адекватности (расхождение между экспериментальными и расчетными значениями не превышают 15 %) разработанных математических моделей реальным технологическим процессам для широкого диапазона плотностей тока (35–75 А/дм<sup>2</sup>) и концентраций нанодiamondов (1,2–8,4 г/л).

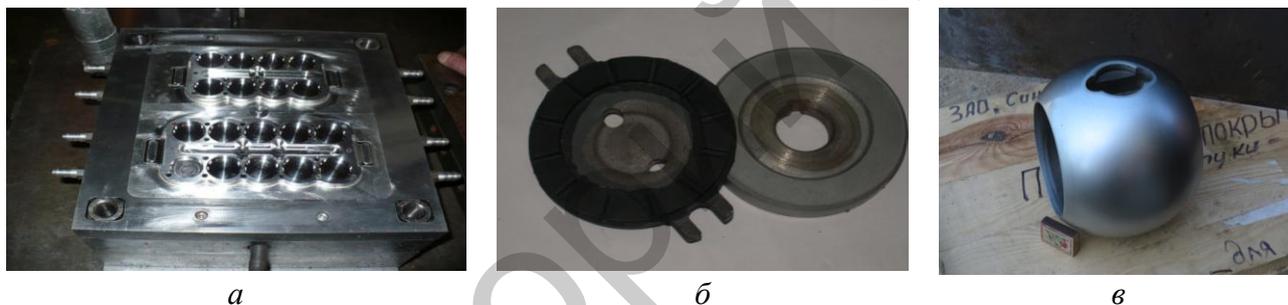
Таблица 4 – Технологические режимы процессов получения износостойких покрытий «хром–УДА» и «хром–АШ-А»

Параметры техпроцесса	Тип покрытия			
	хром–УДА		хром–АШ-А	
	Номинальное значение	Допуск на номинал	Номинальное значение	Допуск на номинал
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	66,0	±3,96	63,4	±3,0
Температура, °С	54,5	±1,6	47,8	±1,5
Длительность осаждения, мин	25,28	±1,45	26,7	±0,6
Концентрация УДА/АШ-А в г/л	4,84	±0,61	2,58	±0,38

В пятой главе приведены данные по отработке технологической схемы и определению режимов нанесения износостойких хромалмазных покрытий из электролитов с пониженной концентрацией ДНА на элементы узлов трения. На основе анализа влияния технологических параметров электрохимического осаждения хромалмазных покрытий из электролитов с пониженной концентрацией нанодiamondов на свойства покрытий показано, что наиболее значимыми факторами, определяющими износостойкость, являются плотность тока, температура электролита и концентрация нанодiamondов. На основе полученных результатов разработан технологический процесс нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией нанодiamondов № 5007.00031/э, включающий подготовку поверхности (электрохимическое обезжиривание; анодное травление), нанесение электрохимического покрытия хром–УДА

(плотность тока  $i_k = 65 \pm 2$  А/дм<sup>2</sup>; температура электролита  $T_э = 54 \pm 1$  °С; концентрация УДА в электролите  $C_a = 4,84 \pm 0,61$  г/л; длительность процесса осаждения до 60 мин), низкотемпературную химическую обработку покрытия (температура суспензии  $T_c = 94-96$  °С; концентрация оксидов титана и молибдена в воде  $C_{окс} = 80$  г/л; соотношение «оксид титана / оксид молибдена» – 1/4; концентрация шихты АШ-А в суспензии  $C_a = 5$  г/л; время выдержки  $t_{выд} = 60$  мин) и термическую обработку композитного слоя (температура 180–200 °С; длительность обработки 180 мин).

Технология нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов, внедрена на НП ЗАО «Синта» для выпуска элементов узлов трения погружных насосов (шейки ротора электродвигателя, пяты опорного подшипника) и апробирована для других деталей, испытывающих изнашивающие воздействия (валы, цилиндры, штоки, элементы пресс-форм и др.) (рисунок 6).



*а* – пресс-форма для получения резинотехнических изделий; *б* – пяты и подпятник погружного электродвигателя; *в* – пробка шарового крана

**Рисунок 6 – Узлы и детали машин и механизмов с хромалмазным (*а*) и композитным (*б, в*) покрытием**

Использование деталей погружных насосов с композитным покрытием взамен деталей из нержавеющей стали 40Х13, 95Х18 позволило снизить себестоимость выпускаемой продукции. Нанесение хромалмазного покрытия на шейки ротора вместо применения втулок из нержавеющей стали 40Х13 позволило снизить трудоемкость изготовления ротора в 1,9 раза и уменьшить расход нержавеющей стали на 1,75 кг на одно изделие. Объем выпуска элементов узлов трения по внедренной технологии для ОАО «Завод Промбурвод» составляет 10000 штук в год. Экономический эффект от снижения затрат на расходные материалы при применении электролита с пониженной концентрацией УДА составляет 36,12 млн. рублей в год (в ценах 2010 г.)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. В результате определения состава детонационного наноалмаза установлено, что частицы детонационного наноалмаза состоят из монокристаллического алмазного ядра и химически связанного с ним покрова из функциональных групп, определяющих состояние поверхности. При исследовании закономерностей диспергирования наноалмазов в различных жидких средах (вода, электролит) при ультразвуковой и механической обработках установлено, что ультразвуковая обработка электролита с наноалмазом в отличие от обработки в водной среде снижает седиментационную устойчивость дисперсной фазы вследствие интенсифицированного ультразвуком адсорбционного и электростатического взаимодействия поверхности наноалмаза с ионами электролита, приводящего ко вторичному агрегатированию наноалмазов. В частности, показано, что ультразвуковая обработка композиционного электролита хромирования, полученного путем введения в него предварительно обработанной в гидродинамическом диспергаторе водной суспензии наноалмазов, снижает в 1,5–1,7 раза седиментационную устойчивость наноалмазов по сравнению с вариантом без ультразвуковой обработки электролита [8, 13-12, 17].

2. При исследовании адсорбционных свойств наноалмазов выявлено значительное снижение их адсорбционной активности при длительном нахождении в электролите хромирования (в течение 12 месяцев от  $\Gamma = 0,97$  мг-экв/ $\Gamma_{УДА}$  до  $\Gamma = 0,57$  мг-экв/ $\Gamma_{УДА}$ ) и взаимодействие компонентов электролита с поверхностью наноалмаза, что сопровождается ухудшением седиментационной устойчивости наноалмазной дисперсной фазы электролита и существенном уменьшении количества центров кристаллизации (нуклеации) на начальных стадиях электроосаждения [5, 12].

3. В результате исследования процесса катодной поляризации установлено, что характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромалмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит алмазосодержащего компонента, его концентрации и гидродинамического режима осаждения и обуславливает отличие в процессах структурообразования и механизме роста хромалмазных покрытий. При этом показано, что введение в базовый электролит хромирования УДА с концентрацией  $C_a = 1,2–5,1$  г/л смещает потенциал появления катодного тока в область отрицательных значений. Усиление катодной поляризации при введении УДА в электролит обусловлено протеканием активной адсорбции анионов осаждаемого металла на поверхности

катада. Введение в электролит шихты АШ-А ( $C_a = 1,2-5,1$  г/л) смещает потенциал появления катодного тока по сравнению с базовым электролитом в анодную область, что вызвано частичной блокировкой процессов восстановления ионов хрома вследствие электропроводности шихты [2, 3, 7, 9, 15].

4. При исследовании влияния концентрации наноалмазов на формирование структуры и свойств хромалмазных покрытий установлено, что концентрация наноалмазов в электролите в пределах  $C_a = 5-6$  г/л обеспечивает формирование мелкодисперсной структуры покрытия ( $d_3 = 6-7$  мкм) при скорости роста толщины покрытий  $h = 26-29$  мкм/ч. При этом по сравнению с «чистым» хромом имеет место снижение коэффициента трения в 1,4–1,6 раза (сухое трение) и 25–30 % (граничное трение) и повышение износостойкости в 6–10 раз (сухое трение) и 1,6–2,2 раза (граничное трение). Формирование дополнительной оксидосодержащей пленки на хромалмазном покрытии снижает коэффициент трения на 40–55 % и увеличивает в 1,8–2,4 раза износостойкость композитных покрытий [3-4, 11, 13, 17].

5. На основе полученных многокритериальных эмпирических математических моделей, связывающих показатели качества покрытия с технологическими параметрами их получения, установлено, что для получения хромалмазного покрытия с показателями качества, соответствующими толщине покрытия 15–18 мкм (хром–УДА), микротвердости – 950–1300 кгс/мм<sup>2</sup>, коэффициенту трения 0,01–0,5, область оптимальных параметров находится в пределах: плотность ток – 62,04–69,96 А/дм<sup>2</sup>; температура электролита, – 52,9–56,1 °С; длительность процесса осаждения, – 23,83–26,73 мин; концентрация УДА в электролите – 4,23–5,45 г/л (для процесса осаждения покрытия «хром–УДА») [1, 10, 16].

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработан технологический процесс (ТП № 5007.0031/э) нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов (патент РБ № 11387). Технология внедрена на НП ЗАО «Синта» для выпуска элементов узлов трения погружных насосов, эксплуатирующихся в условиях граничного трения при сочетании гидроабразивного и коррозионно-механического механизмов изнашивания [6].

Разработана методика (№ МИ 176-03) определения степени загрязнения наноалмазов в процессе эксплуатации хромовой электролитической ванны по оценке их зольности и предложен способ выделения и регенерации наноалмазов из шламов хромирования, позволяющий получать наноалмазы с остаточным содержанием неуглеродных примесей 1–3 % и выходом годного продукта 85–90 % от расчетного [14].

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в рецензируемых научных журналах и сборниках трудов**

1. Выбор режимов процесса хромирования по заданным показателям качества покрытия методом многомерного компьютерного синтеза / О.О. Смиловенко, О.В. Жилинский, В.И. Жорник, Т.В. Лактюшина, Р.Г. Штемплук // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: сб. науч. тр. / Донецкий нац. техн. ун-т. – Донецк: ДонНТУ. – 2007. – Вып. 34. – С. 216–221.

2. Влияние состава дисперсной фазы на процесс электрохимического осаждения хрома с наноалмазом и структуру композиционного покрытия / П.А. Витязь, Р.Г. Штемплук, В.И. Жорник, О.О. Смиловенко // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2008. – № 4. – С. 2–8.

3. Влияние наноразмерных углеродных добавок на формирование структуры и триботехнические свойства гальванических хромовых покрытий / П.А. Витязь, В.И. Жорник, Р.Г. Штемплук, С.А. Ковалева // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 2. – С. 132–137.

4. Исследование структуры и свойств электрохимических хромалмазных покрытий / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, Р.Г. Штемплук // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т.15, № 2. – С. 25–32.

### **Статьи в сборниках трудов и материалах конференций**

5. Ultradisperse diamond regeneration from composite electrolytes of chromium plating / Т.М. Gubarevich, L.E. Chernukho, V.P. Kulik, R.G. Shtemplyuk // “Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond”, 7–10 June, 2004, St. Petersburg, Russia. – The Netherlands: Springer, 2005. – P. 321–332.

6. Губаревич, Т.М. Применение нанолмазов в технологии композиционного хромирования / Т.М. Губаревич, Р.Г. Штемплук // Наноструктурные материалы – 2004: сб. трудов III Международного семинара, Минск, 12–15 окт. 2004 г. / НАН Беларуси, ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Институт физики твердого тела НАН Беларуси, Институт металлургии и материаловедения РАН. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – С. 82–83.

7. Штемплук, Р.Г. Формирование композиционного покрытия триботехнического назначения на основе хромалмазного гальванического слоя / Р.Г. Штемплук, О.О. Смиловенко, В.И. Жорник // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин : сб. науч. трудов VI Междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 24–26 апр. 2007 г. : в 3-х т. ; под общ. ред. П.А. Витязя, С.А. Астапчика. – Новополоцк: УО «ПГУ», 2007. – Т. 1. – С. 118–121.

8. Анализ структуры углеродных порошков, полученных детонационным синтезом / В.В. Углов, М.П. Самцов, Д.П. Русальский, А.П. Корженевский, В.И. Шиманский, Р.Г. Штемплук // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 23–26 окт. 2007 г.: в 3-х т. / ИФТТП НАН Беларуси; редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2007. – Т. 3. – С. 381–383.

9. Штемплук, Р.Г. Исследование катодного процесса при электрохимическом осаждении хрома с добавками наноалмаза /Р.Г. Штемплук, В.И. Жорник // Наноструктурные материалы–2008: Беларусь–Россия–Украина (НАНО-2008): материалы Первой Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г.; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 313–314.

10. Смиловенко, О.О. Выбор оптимальных режимов технологического процесса получения композиционного хромалмазного гальванического покрытия / О.О. Смиловенко, В.И. Жорник, Р.Г. Штемплук // Перспективы развития науки и образования в XXI веке: материалы Третьей Международная науч.-прак. конф., Душанбе, 26–27 нояб. 2008 г. – Душанбе: Издание Таджикского технического университета им. М.С. Осими, – 2008. – С. 241–242.

11. Исследование механизма формирования структуры и свойств электрохимических хромалмазных покрытий / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, Р.Г. Штемплук // Инженерия поверхностного слоя деталей машин: сб. материалов II Международной научно-практической конференции, Минск, 27–28 мая 2010 г. / БНТУ ; редкол. : Б.М. Хрусталева [ и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2010. – С. 79–82.

12. Штемплук, Р.Г. Изменение структурообразующих свойств наноалмазов в процессе эксплуатации композиционного хромового покрытия / Р.Г. Штемплук // Композиционные материалы и защитные покрытия: сб. материалов Междунар науч.-техн. семинара, Минск, 27 нояб. 2012 г. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: редкол. : А.А. Дюжев [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя. – Минск: ОИМ НАН Беларуси, 2012. – С. 157–162.

13. Влияние содержания ультрадисперсных углеродсодержащих частиц на структуру хромовых покрытий. / Б. Ганавати, В.А. Кукареко, А.Г. Кононов, Р.Г. Штемплук // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и замещающих их покрытий: материалы 2-го Республиканского научно-технического семинара, Минск, 20–21 дек. 2012 г. / Бел. гос. технологический ун-т; редкол. : И.М. Жарский [ и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – С. 141–145.

### Тезисы докладов конференций

14. Ultradisperse diamond regeneration from composite electrolytes of chromium plating / T.M. Gubarevich, L.E. Chernukho, V.P. Kulik, R.G. Shtemplyuk // “Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond”,

Programme and Abstracts. June 7–10, 2004 St. Petersburg, Russia. – СПб. : Издательство ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, – 2004. – Р. 50.

15. Особенности кинетики электролитического осаждения и структуры хром-наноалмазных покрытий / А.П. Корженевский, Р.Г. Штемплук, В.Б. Дроздович, П.Б. Курбак // Покрытия и обработка поверхности: сб. тезисов докладов 5-ой Международной конф., Москва, 9–11 апр. 2008 г. / Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2008. – С. 59–62.

### Другие источники

16. Смиловенко, О.О. Оценка воспроизводимости свойств покрытия. / О.О. Смиловенко, В.И. Жорник, Р.Г. Штемплук // Вестник технического университета. Научно-теоретический журнал Таджикского технического университета. – 2008. – № 2. – С.24–29.

### Патенты

17. Способ получения композиционного покрытия: патент № 11387 Респ. Беларусь, МПК С 23С 28/00, С 25D 15/00, С 23С 22/05/ О.О. Смиловенко, В.И. Жорник, Р.Г. Штемплук, А.П. Корженевский, Н.Н. Прокопович; заявитель ОИМ НАН Беларуси. – № а 20070519; заявл. 07.05.2007; опубл. 28.02.2008 // Афiцыйны бюл. / Нац.цэнтр iнтэлектуал. уласнасцi. – 2008. – № 6. – С. 118.

## РЭЗІЮМЭ

Штэмплюк Раман Георгіевіч

**Тэхналогія нанясення нанясення зносастойкіх кампазітных пакрыццяў, атрыманых з хромавых электралітаў і водных аксідазмясчальных суспензій з паніжанай канцэнтрацыяй нанаалмазаў**

**Ключавыя словы:** Дэтанацыйная нанаалмазы (ДНА), ультрадысперсныя алмазы (УДА), дысперсная фаза (ДФ), хромалмазное пакрыццё, нізкатэмпературныя хімічная апрацоўка (НХО).

**Мэта працы** – распрацоўка тэхналогіі нанясення зносатрывалых кампазітных пакрыццяў, атрыманых з хромавых электралітаў і водных аксідазмясчальных суспензій з паніжанай канцэнтрацыяй нанаалмазаў, якая забяспечвае павышэнне эксплуатацыйных характарыстык элементаў вузлоў трэння пры зніжэнні выдаткаў на рэалізацыю працэсу ўмацавання рабочых паверхняў.

**Аб'екты даследавання:** зносатрывалыя кампазітныя пакрыцці, атрыманыя з хромавага электраліту і воднай аксідазмясчальнай суспензіі з паніжанай канцэнтрацыяй дэтанацыйных нанаалмазаў.

**Метады даследавання:** метады рэнтгенаўскай дыфракцыі, камбінацыйнага рассеявання святла, ІЧ-спектраскапіі, куламетрычны і тытраметрычны. Размерныя характарыстыкі і структура матэрыялаў даследаваліся рэнтгенаструктурным аналізам, атамна-сілавой (АСМ) і аптычнай мікраскапіяй. Стандартнымі метадамі праводзіліся даследаванні дыяметрычных і трыбатэхнічных ўласцівасцяў атрыманых пакрыццяў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Устаноўлены заканамернасці дыспергіравання дэтанацыйных нанаалмазаў у розных вадкіх асяроддзях (вада, электраліт) пры ўльтрагукавой і механічнай апрацоўках. Паказана, што тып і канцэнтрацыя ўведзенага ў электраліт нанаалмаза абумоўлівае адрозненне ў працэсах структураатрымання і механізме росту хромалмазных пакрыццяў. Асаджаныя пакрыцці характарызуюцца здрабненнем зерняў структуры, высокімі значэннямі мікрацвёрдасці, зносаўстойлівасці і нізкім каэфіцыентам трэння. Фарміраванне дадатковай аксідазмясчальнай плёнкі на хромалмазным пакрыцці зніжае каэфіцыент трэння на 40–55 % і павялічвае ў 1,8–2,4 разы зносаўстойлівасць кампазітных пакрыццяў. Распрацавана матэматычная эмпірычная мадэль працэсу нанясення хромалмазнага пакрыцця. Па матэрыялам даследавання атрыман патэнт на вынаходства Рэспублікі Беларусь.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні.** Распрацаваны і ўкаранены тэхналагічны працэс нанясення зносастойкіх кампазітных пакрыццяў, якія асадзілі

з хромавых электралітаў і водных аксідазмясчальных суспензій з паніжанай канцэнтрацыяй нанаалмазаў.

## РЕЗЮМЕ

**Штемплук Роман Георгиевич**

**Технология нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов**

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы (ДНА), ультрадисперсные алмазы (УДА), дисперсная фаза (ДФ), хромалмазное покрытие, низкотемпературная химическая обработка (НХО).

**Цель работы** – разработка технологии нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов обеспечивающей повышение эксплуатационных характеристик элементов узлов трения при снижении затрат на реализацию процесса упрочнения рабочих поверхностей.

**Объекты исследования:** износостойкие композитные покрытия, осажденные из хромового электролита и водной оксидосодержащей суспензии с пониженной концентрацией детонационных наноалмазов.

**Методы исследования:** метод рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, кулометрический и титриметрический. Размерные характеристики и структура материалов исследовались рентгеноструктурным анализом, атомно-силовой (АСМ) и оптической микроскопией. Стандартными методами проводились исследования дюрометрических и триботехнических свойств полученных покрытий.

**Полученные результаты и их новизна.** Установлены закономерности диспергирования детонационных наноалмазов в различных жидких средах (вода, электролит) при ультразвуковой и механической обработках. Показано, что тип и концентрация вводимого в электролит наноалмаза обуславливает отличие в процессах структурообразования и механизме роста покрытий. Осажденные покрытия характеризуются измельченностью зеренной структуры, высокими значениями микротвердости, износостойкости и низким коэффициентом трения. Формирование дополнительной оксидосодержащей пленки на хромалмазном покрытии снижает коэффициент трения на 40–55 % и увеличивает в 1,8–2,4 раза износостойкость композитных покрытий. Разработана математическая эмпирическая модель процесса нанесения хромалмазного покрытия. По материалам исследования получен патент на изобретение Республики Беларусь.

**Рекомендации по использованию.** Разработан и внедрен технологический процесс нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмаза.

## SUMMARY

**Shtempluk Roman Georgievich**

**Technology of covering wear-resistant composite coatings precipitated from chrome electrolytes and oxide-containing aqueous suspension with low concentration of nanodiamonds.**

**Key words:** detonation nanodiamonds (DND), ultra-dispersive diamonds (UDD), dispersed phase (DP), chromediamond coating, low-temperature chemical treatment (LTCT)

**The object-matter of research** is to work out technology of covering wear-resistant composite coatings precipitated from chrome electrolytes and oxide-containing aqueous suspension with low concentration of nanodiamonds.

**The subject-matters of research** are wear-resistant composite coatings precipitated from chrome electrolytes and oxide-containing aqueous suspension with low concentration of nanodiamonds.

**Methods of research** are methods of X-ray diffraction, raman scattering, infra-red spectroscopy, coulometric and titrimetric. Size characteristics and structures of materials were investigated with X-ray diffraction analysis, atomic-force microscopy and optical microscopy.

**The results obtained and their novelty:** appropriatenesses of dispersing of detonation nanodiamonds in different liquid environments (water, electrolyte) within ultrasound and mechanical treatment were revealed. It was shown, that type and concentration of diamond-containing component putting in electrolyte causes changes in the processes of structure formation and chrome-diamond coverings. Sedimented coverings has powder grained structure, high microhardness and endurance, low abrasion coefficient. Creating additional oxide-containing membrane decreases friction coefficient for about 40-55 % and increases endurance of composite coverings in 1,8-2,4 times. Mathematic empiric model of chromediamond covering was developed. The Republic of Belarus on materials of researches is received.

**Application recommendations:** technological process of wear-resistant composite coverings coating which are sedimented from chrome electrolytes and aqueous suspension containing oxide with low concentration of nanodiamonds was developed and adopted.

Лист изменений

в текст автореферата Штемплюка Романа Георгиевича «Технология нанесения износостойких композитных покрытий, осаждаемых из хромовых электролитов и водных оксидосодержащих суспензий с пониженной концентрацией наноалмазов» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.07 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки

№ п/п	Написано	Следует читать
1	<p>Страница 7, абзац снизу – страница 8, 1 предложение</p> <p>При концентрации УДА, соответствующей <math>C_0 = 5,1</math> г/л, обеспечивается увеличение выхода по току практически по всем исследованном диапазоне плотностей тока (<math>i_k = 30 - 65 \text{ A}/\text{dm}^2</math>), при этом максимальное значение выхода по току возрастает с 14,5% до 19,5%. В тоже время введение в состав электролита ДФ в виде ультрадисперсной шихты АШ-А повышает выход по току по сравнению с базовым электролитом только в довольно узком диапазоне плотностей тока (<math>i_k = 30 - 65 \text{ A}/\text{dm}^2</math>)</p>	<p>Страница 7, абзац снизу – страница 8, 1 предложение</p> <p>При концентрации УДА, соответствующей <math>C_0 = 5,1</math> г/л, обеспечивается увеличение выхода по току во всем исследованном диапазоне плотностей тока (<math>i_k = 30 - 90 \text{ A}/\text{dm}^2</math>), при этом максимальное значение выхода по току возрастает с 11% до 20%. В тоже время, при введении в состав электролита ДФ в виде ультрадисперсной шихты АШ-А, выход по току снижается по сравнению с базовым электролитом и составляет в диапазоне плотностей тока (<math>i_k = 30 - 80 \text{ A}/\text{dm}^2</math>) 8,9-17,2%.</p>

Соискатель

Ученый секретарь совета Д 02.05.03



Р.Г. Штемплюк

О.Г. Девойно

Научное издание

**ШТЕМЦЛЮК Роман Георгиевич**

**ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИТНЫХ  
ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ХРОМОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
И ВОДНЫХ ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ  
С ПОНИЖЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НАНОАЛМАЗОВ**

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.02.07 – Технология и оборудование механической  
и физико-технической обработки

Подписано в печать 12.11.2013. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 1,34. Уч.-изд. л. 1,04. Тираж 75. Заказ 1209.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический  
университет. ЛИ № 02330/0494349 от 16.03.2009. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.