

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2015

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

**Научный руководитель:**

**Полушин Николай Иванович**

кандидат технических наук, доцент,  
заведующий лабораторией СТМ  
НИТУ «МИСиС»

**Официальные оппоненты:**

**Спицын Борис Владимирович**

доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физической  
химии и электрохимии А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
г. Москва

заведующий лабораторией кристаллизации  
алмазных покрытий

**Перфилов Сергей Алексеевич**

кандидат технических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение «Технологический  
институт сверхтвёрдых и новых  
углеродных материалов»,  
г. Москва, г. Троицк,  
заведующий отделом конструкционных и  
функциональных наноматериалов

**Ведущая организация:**

ОАО «Научно-исследовательский институт  
природных, синтетических алмазов и  
инструмента» (ВНИИАЛМАЗ), г. Москва

Защита состоится «9» декабря 2015г. в 14-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д212.132.05 при НИТУ «МИСиС». по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «    » сентября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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 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.

**На защиту выносятся:**

- 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.

**Достоверность результатов диссертационной работы** подтверждается применением статистических методов обработки экспериментальных данных, воспроизводимостью полученных результатов, использованием аттестованных измерительных средств и апробированных методик, современного программного обеспечения и средств вычислительной техники. Повышение износостойкости инструмента подтверждено испытанием опытно-промышленной партии у заказчиков.

**Апробация работы.**

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: международная конференция RusNanoTech2010 (Россия, г. Москва, 2010); VII международная конференция «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (Россия, г. Владимир, 2010); VIII международная конференция «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (Россия, г. Троицк, 2012); международная научная конференция НАНО-2010 (Украина, г. Киев, 2010); всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению развития Национальной нанотехнологической сети «Конструкционные материалы» (Россия, г. Москва, 2010); всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013 (Россия, г. Звенигород, 2013); IX международная конференция «УГЛЕРОД:

фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Россия, г. Троицк, 2014).

**Публикации.** Содержание диссертационной работы отражено в 19 публикациях, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в переводном журнале, 5 патентов РФ и 12 публикаций в материалах международных и всероссийских конференций.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация имеет объем 145 страниц, включает 14 таблиц, 59 рисунков, список использованных источников состоит из 90 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, показана новизна работы, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены известные способы получения алмазного инструмента и технические решения по увеличению его ресурса.

Отмечено, что в настоящее время для изготовления алмазного инструмента в основном применяют методы порошковой металлургии и гальваностегии. При получении инструмента традиционным методом прессования происходит дробление алмазного зерна в алмазоносной шихте, что приводит к изменению фракционного состава алмаза в связке. Метод электрохимического осаждения позволяет сохранить прочностные свойства алмазного зерна за счет использования низких температур, а также существенно упрощает технологию формирования алмазоносного слоя.

В настоящее время для повышения прочностных характеристик связки алмазного инструмента одним из возможных методов является ее наномодифицирование. Для этого соосаждают наночастицы с металлом из



электролита, получая таким образом композиционное электрохимическое покрытие (КЭП).

В работах, посвященных упрочнению покрытий с использованием нанопорошков (оксида алюминия, алмаза, оксида кремния), отмечено, что нанопорошок, находящийся в виде взвеси в электролите, склонен к агломерации, что снижает гомогенность распределения наночастиц в покрытии и приводит к снижению эффекта дисперсного упрочнения. Для предотвращения агрегации применяют различные методы (ультразвуковое воздействие или использование ПАВ).

Основной идеей работы является использование наноалмазов для достижения максимально возможного дисперсного упрочнения КЭП и оксида алюминия (для снижения себестоимости использования наномодифицирования связки), изучение влияния содержания нанопорошков алмаза и оксида алюминия на твердость и структуру КЭП, подбор ПАВ, которые могут применяться в промышленности, и оптимизация режимов получения КЭП.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования, а также представлены результаты комплексного исследования применяемых нанопорошков.

В работе использованы нанодисперсный порошок алмаза марки RUDDM 0-0,25 (ООО “Реал-Дзержинск”), полученный методом детонационного синтеза, и нанодисперсный порошок оксида алюминия (ООО “Передовые порошковые технологии”), полученный методом взрыва алюминиевого проводника в кислородсодержащей атмосфере.

Структуру нанодисперсных порошков исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM – 2100 фирмы JEOL (Япония), съемку рентгеновских спектров проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического  $\text{Co-K}\alpha$  излучения. Фракционный состав нанопорошков определяли на анализаторе размера частиц методом динамического рассеяния света и дзета-потенциала ( $\xi$ -потенциала) методом электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer ZEN 3600 Malvern (Великобритания).

Исходные нанопорошки исследовали методом ПЭМ. Наноалмазы представляли собой смесь двух фаз: кристаллической (размер частиц 4-20 нм), соответствующей фазе алмаза, и рентгеноаморфной (размер частиц 20-80 нм). Порошок оксида алюминия состоял из частиц сферической формы со средним размером частиц 50-90 нм. РФА показал, что нанопорошок алмаза имеет две фазы: кристаллическую и рентгеноаморфную, нанопорошок оксида алюминия состоит из следующих фаз:  $\gamma$  (19%),  $\theta$  (9%),  $\epsilon$  (32%) и  $\delta$  (40%).

Определение фракционного состава наноалмазов методом динамического рассеяния света водной суспензии показало, что наибольшее количество частиц имеют размер 15-30 нм, нанопорошок оксида алюминия состоит преимущественно из частиц размером 70-120 нм.

Для нанесения КЭП использовали промышленную установку для гальваностегии АГ-88 с двумя ваннами по 40 л. и лабораторные ванны по 1-2 л. Установка АГ-88 позволяет вести процесс осаждения при токах до 30 А. В качестве анодов использовали никелевые пластины марки Н1.

В качестве электролита использовали классический электролит для никелирования, состоящий из семиводного сульфата никеля (300 г/л), шестиводного хлорида никеля (50 г/л) и борной кислоты (25 г/л) с рабочей температурой  $50 \pm 1$  °С и рН  $4,0 \pm 0,1$ .

Плотность тока варьировали в пределах 0,7-2,0 А/дм<sup>2</sup>. Нижний предел плотности тока соответствуют значениям, используемым при производстве алмазно-гальванического инструмента, превышение верхнего предела приводит к значительному образованию дендритов.

Для оценки стабильности дисперсной фазы в различных дисперсионных средах использовали значение электрокинетического потенциала ( $\xi$ -потенциал), который широко применяется для оценки стабильности дисперсных фаз.  $\xi$ -потенциал – это электрический потенциал, который возникает при перемещении частиц между концентрированным слоем ионов на поверхности частиц и слоем ионов среды, окружающей частицы. Таким образом, если  $\xi$ -потенциал по модулю больше 30 мВ, то такая система является стабильной, если меньше, то наночастицы агрегируют.

Исследование стабильности нанодисперсных частиц алмаза и оксида алюминия методом электрофоретического рассеяния света показало, что в дистиллированной воде наноалмазы стабильны (-34,8 мВ), а оксид алюминия склонен к агломерации (-17,5 мВ). Добавление разбавленного раствора электролита приводит к значительной агломерации обоих нанопорошков (изменение потенциала до -2,01 и -4,23 мВ соответственно для наноалмаза и оксида алюминия), при этом в разбавленном электролите нанопорошок оксида алюминия более стабилен, чем наноалмазы. Агломерация нанопорошков с введением разбавленного электролита связана с электролитной коагуляцией – снижением толщины диффузного слоя под действием высокой концентрации ионов электролита. Введение ПАВ в электролит с наноалмазами повышает устойчивость дисперсной среды (изменение потенциала до -3,73 мВ), однако значительное влияние оказывают данные ПАВ на дезагрегацию нанопорошка оксида алюминия, повышая устойчивость системы (изменение потенциала до -9,03 мВ).

Структуру КЭП исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборах Hitachi S3400N (Япония) и JSM-6700F фирмы JEOL (Япония), методом РФА на ДРОН-3М и методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM – 2100 фирмы JEOL (Япония). Измерения твердости КЭП проводили на приборе ПМТ-3 (микротвердомер) в соответствии с ГОСТ 9450-76.

В каждой серии экспериментов готовили набор образцов для исследования, состоящий из трех пластинок из стали марки Ст3 размером 15х20 мм, и наносили КЭП на все три образца в одном цикле при определенной плотности тока и концентрации нанодисперсной фазы в электролите. КЭП наносили на одну сторону пластинки, изолируя другие части лаком.

Для исследования износостойкости покрытий готовили специальные образцы. Износостойкость определяли методом истирания алмазным микропорошком марки АМ 10/7 массой 0,025 г в соответствии с ГОСТ 9206-80 в сериях образцов, состоящих из трех латунных (марка Л63) цилиндров с нанесенным покрытием. Истирание покрытий алмазным порошком проводили в течение 10 мин. В качестве

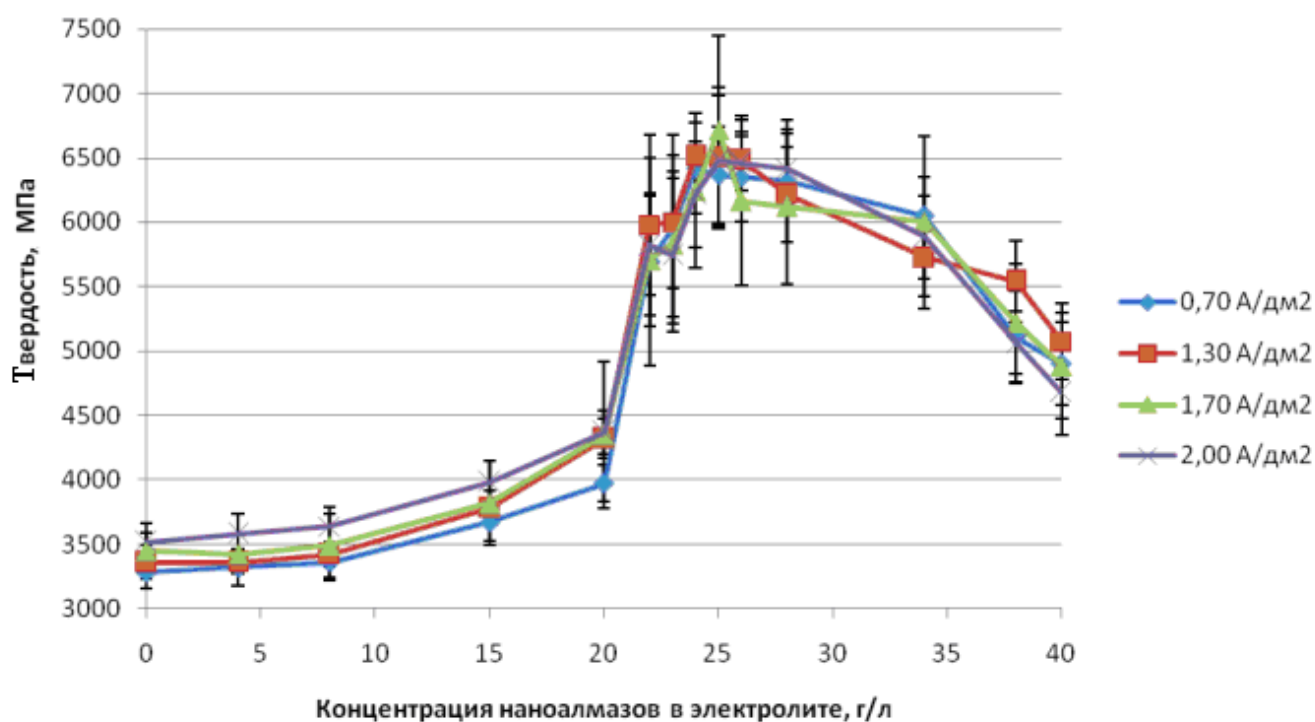
абразивной стойкости принимали величину, равную разности масс образца до и после испытания.

Износостойкость алмазно-гальванического инструмента (двухслойных трубчатых сверл диаметром 6 мм) определяли в соответствии с ТУ 2-037-68-85 по стеклу (ГОСТ 111-78).

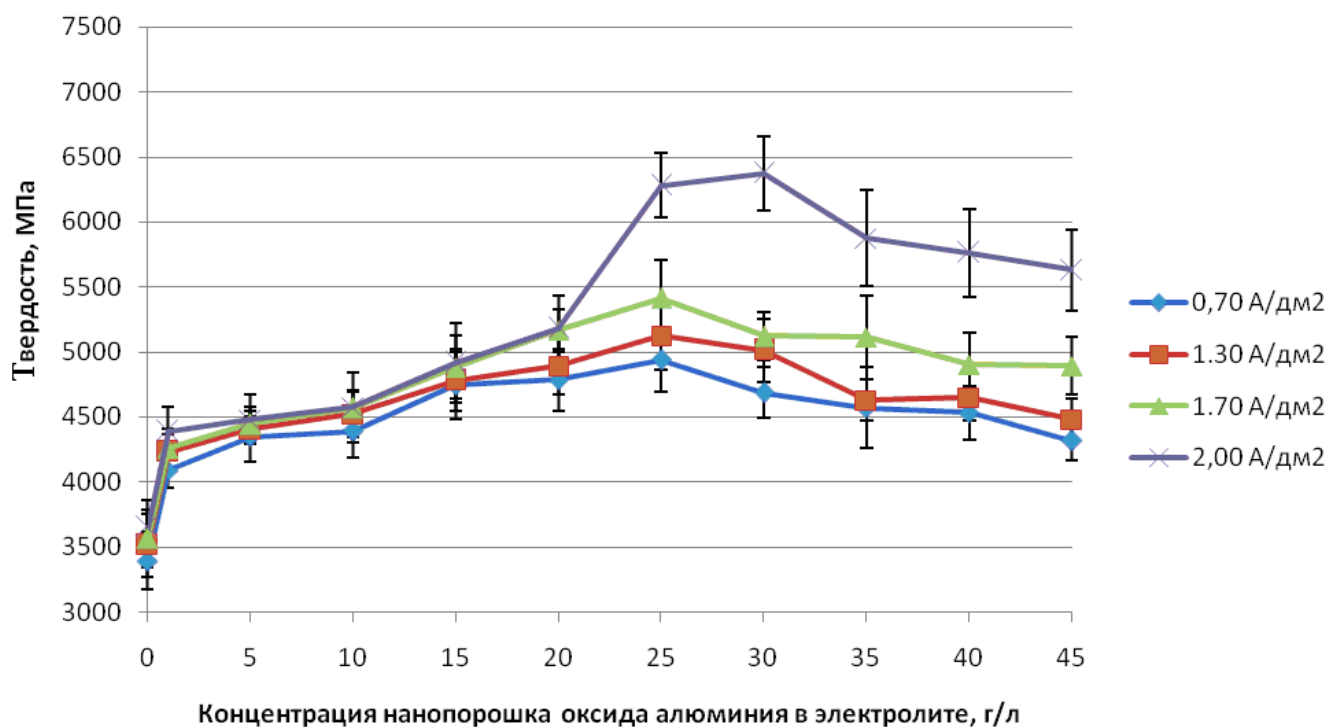
**В третьей главе** представлены результаты исследования влияния концентрации нанопорошков алмаза и оксида алюминия в сульфатном электролите никелирования на твердость и морфологию КЭП.

Анализ литературы показал, что во многих работах были исследованы КЭП с концентрацией нанопорошков в электролите до 20 г/л, при которой не наблюдался экстремум зависимости твердости КЭП от содержания нанопорошка в электролите. Поэтому нами было проведено исследование зависимости твердости КЭП в широком интервале концентраций 0-45 г/л в интервале плотностей тока 0,7-2,0 А/дм<sup>2</sup> (рисунок 1).

Установлено, что при всех значениях плотности тока и концентрации нанопорошка в электролите наблюдается максимум твердости КЭП.



а



б

Рисунок 1 – Зависимость твердости КЭП от концентрации наноалмазов (а) и оксида алюминия (б) в электролите

Отмечено изменение интервала концентраций при низких и повышенных плотностях тока, когда наблюдается максимум твердости КЭП. Максимальное значение твердости КЭП с наноалмазами наблюдается при плотностях тока до  $2,0 \text{ А/дм}^2$  и концентрации 24-27 г/л. Для КЭП с нанопорошком оксида алюминия максимум твердости наблюдается при плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$  и концентрации 25-30 г/л (рисунок 1 б). Разница в существенном изменении твердости КЭП при добавлении нанопорошков обусловлена тем, что наноалмазы более агрегированы в электролите, чем оксид алюминия, что приводит к снижению подвижности частиц в электролите, снижению концентрации в КЭП и соответственно уменьшению твердости КЭП. Помимо образования агломератов, на процесс формирования КЭП влияет физическая характеристика порошка – диэлектрическая проницаемость. Из-за двукратной разницы данной физической величины наноалмазы зарастаются слоем никеля хуже, так как происходит экранировка области вокруг частицы под действием поля, что приводит к отталкиванию частицы при росте никелевого покрытия. Увеличение плотности тока приводит к расширению интервала концентраций нанопорошка, при которой наблюдается максимум твердости КЭП,

что обусловлено повышенной скоростью зарастивания агломератов в прикатодной области.

В обоих случаях увеличение твердости КЭП обусловлено измельчением структуры никелевой матрицы и дисперсным упрочнением. Снижение твердости КЭП связано со значительной агломерацией нанопорошка оксида алюминия и его седиментацией, что подтверждается элементным анализом на СЭМ (снижением концентрации нанопорошка в КЭП).

Отмечено, что КЭП с нанопорошком оксида алюминия обладает повышенной твердостью при плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$ , что связано со значительным увеличением содержания нанопорошка в КЭП, а также с измельчением структуры никелевой матрицы и изменением формы никелевых зерен на игольчатую (рисунок 2 а, б), приводящее к увеличению удельной площади границ зерен, которые тормозят движение дислокаций в КЭП. Изменение формы зерен никеля обусловлено торможением роста никелевого зерна в присутствии на поверхности катода нанопорошка и повышенной плотностью тока.

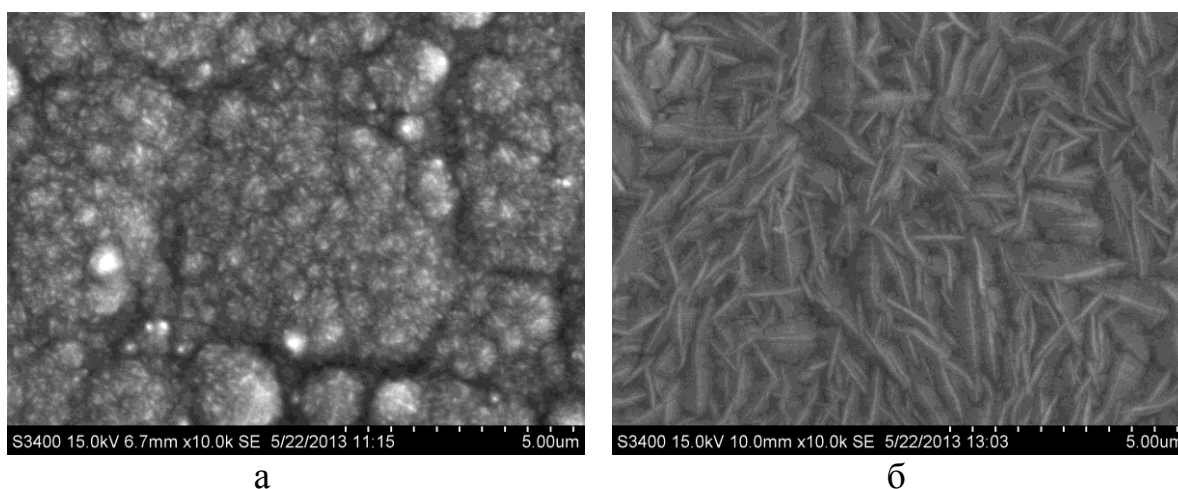


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности никелевых КЭП при концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите 30 г/л при плотностях тока соответственно 1,70 (а) и 2,00 (б)  $\text{А/дм}^2$

Анализ сколов показал (рисунок 3), что структура КЭП представляет собой столбчатые зерна, не увеличивающиеся в сечении по глубине и равные примерно размеру зерна никеля на поверхности КЭП, что говорит о стабильности процесса осаждения КЭП.



хлоридного электролита, при которых наблюдается максимум твердости КЭП, будут следующие:

При использовании наноалмазов:

- плотность тока: 1,3-2,0 А/дм<sup>2</sup>,
- концентрация нанопорошка в электролите 24-27 г/л.

При использовании нанопорошка оксида алюминия:

- плотность тока: 2,0 А/дм<sup>2</sup>,
- концентрация нанопорошка в электролите 25-30 г/л.

Установлена зависимость концентрации нанопорошка оксида алюминия в электролите и содержание алюминия (по элементу) в КЭП. Показано, что при оптимальной концентрации нанопорошка оксида алюминия в КЭП (30 г/л) содержание в КЭП по алюминию составляет  $1,73 \pm 0,17 \text{ \%}_{\text{масс}}$ . Предложен способ по определению и поддержанию концентрации нанодисперсной фазы в электролите.

Анализ никелевых покрытий методом ПЭМ, упрочненных наноалмазами и оксидом алюминия, показал, что частицы преимущественно равномерно распределены в никелевой матрице, но есть участки, где расстояние между частицами не является оптимальным, а также участки, содержащие агломераты наночастиц, которые образуются в объеме электролита и на катоде.

Для уменьшения агломерации и повышения гомогенности распределения частиц в КЭП были проведены эксперименты по использованию ПАВ.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования влияния ПАВ на твердость и его содержание в КЭП.

Для эксперимента по дезагрегации нанодисперсных частиц в электролите применяли этиловый спирт, диметилкетон и лаурилсульфат натрия. В гальванотехнике данные вещества применяются на стадии подготовки изделий к нанесению покрытия для повышения смачивающей способности изделий в электролите. Лаурилсульфат натрия, помимо применения в гальванотехнике в качестве смачивающей добавки и блескообразователя, применяется в других областях для дезагрегации нанодисперсных частиц. Выбранные ПАВ безопасны для работы и могут быть легко удалены из электролита стандартными средствами очистки электролитов.



Эксперименты проводили для КЭП с ранее определенным оптимальным содержанием нанопорошка в электролите – 25 г/л и 30 г/л для наноалмазов и нанопорошка оксида алюминия соответственно при плотностях тока 1,3 и 2,0 А/дм<sup>2</sup> (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость влияния различных ПАВ на твердость КЭП (максимальная твердость КЭП)

Нанопорошок (концентрация нанопорошка в электролите)	ПАВ (оптимальная концентрация в электролите)	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	
		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

Зависимость содержания ПАВ в электролите в присутствии нанопорошка на твердость КЭП имеет экстремальный характер. Увеличение концентрации ПАВ в электролите приводит к заполнению монослоем ПАВ поверхности наночастицы, приводящее к стабилизации нанодисперсной системы. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к снижению стабильности дисперсной фазы из-за образования второго (гидрофобизирующего) адсорбционного слоя и образованию крупных мицелл.

Используемые ПАВ повышают твердость КЭП в 1,30-1,40 и 1,20-1,45 раза по сравнению с КЭП с наноалмазми и оксидом алюминия без использования ПАВ.

Для дезагрегации нанопорошка алмаза целесообразнее использовать этиловый спирт или диметилкетон с концентрацией 2-4 мл/л, а для дезагрегации нанопорошка оксида алюминия лаурилсульфат натрия с концентрацией 0,4-0,8 г/л.

На основании данных по влиянию поверхностно-активных веществ на снижение агломерации наночастиц при их оптимальной концентрации в электролите сформулирована гипотеза о том, что увеличение стабильности нанопорошков (повышение агрегативной устойчивости) 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, что подтверждается увеличением  $\zeta$ -потенциала наночастиц в электролите (по абсолютному значению) при добавлении поверхностно-активных веществ.

Построены графики зависимости содержания оксида алюминия (по алюминию) от концентрации нанопорошка в электролите, плотности тока и с применением ПАВ. Показано, что введение ПАВ способствует увеличению содержания оксида алюминия в КЭП, что приводит к увеличению твердости КЭП за счет большего количества оксида алюминия и его более равномерного распределения в никелевой матрице.

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.

**В пятой главе** представлены результаты испытаний на износостойкость КЭП, технологические схемы получения АКЭП и работоспособность опытной партии алмазного инструмента. Дано описание и составлены схемы технологического процесса получения АКЭП. Проведен технико-экономический анализ внедрения нанодисперсных связок.

Для изготовления АКЭП использовали технологическую схему, где нанопорошок используется только на этапе заращивания алмазного зерна. Данный вариант предпочтительней, чем использование нанопорошка на этапах закрепления и заращивания алмазных зерен, так как применение нанодисперсного порошка на

этапе закрепления приводит к ухудшению подвода нанодисперсной фазы в случае закрепления алмазных зерен, лежащих на катоде, и зашлачиванию прикатодной области.

Для испытаний инструмента на стойкость были изготовлены двухслойные алмазно-гальванические сверла на трубчатых латунных корпусах диаметром 6 мм, толщиной стенки 0,25 мм, длиной 50 мм. Покрyтия наносились с оптимальным содержанием нанопорошков в электролите – 25 г/л и 30 г/л для наноалмазов и нанопорошка оксида алюминия соответственно при плотности тока 2,0 А/дм<sup>2</sup>. При изготовлении сверл использовали алмазный порошок марки AC32 125/100. В качестве образца сравнения использовали двухслойные трубчатые сверла, изготовленные в ОАО “РЗАИ”, с использованием алмазного порошка марки AC32 125/100. Количество испытанных сверл составило по 5 шт. каждого типа.

Испытания проводили в НИЛ СТМ НИТУ “МИСиС” в соответствии с ТУ 2–037–68–85, стойкость сверл определяли по общей длине просверленных отверстий в стекле (ГОСТ 111-78). В результате испытаний алмазных трубчатых сверл с наномодифицированной связкой установлено, что введение нанодисперсных частиц алмаза и оксида алюминия увеличивают ресурс инструмента в 6,35 и 5,70 раза соответственно по сравнению с промышленно выпускаемыми трубчатыми сверлами (рисунок 4).

Эксперимент показал, что скорость проходки сверла с наномодифицированной связкой не изменилась.

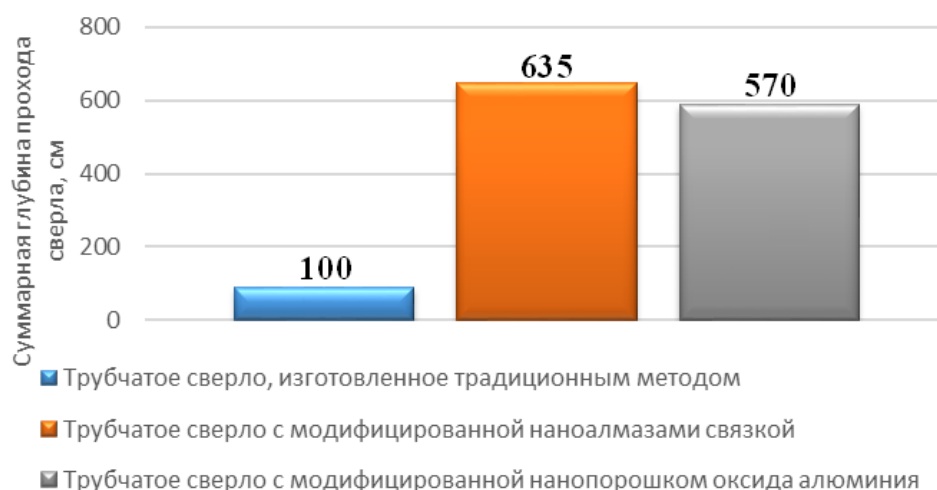


Рисунок 4 – Гистограмма результатов испытаний сверл на износостойкость

В ООО “Наноалмазный инструмент” была выпущена опытно-промышленная партия трубчатых сверл в количестве 5000 шт. Эксплуатация в ЗАО “Кристал Лтд” подтвердила увеличение ресурса инструмента по сравнению с выпускаемым промышленностью более, чем в 4,7 раза.

Проведенный технико-экономический анализ от внедрения нанодисперсных связок показал, 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 нанодисперсный порошок оксида алюминия для формирования КЭП и АКЭП, стоимость которого на порядки меньше стоимости наноалмазов (стоимость нанопорошка оксида алюминия составляет 10000 руб/кг, 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  $1,70 \text{ А/дм}^2$  до  $2,00 \text{ А/дм}^2$  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  $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- pH  $4,0 \pm 0,1$ ;
- плотность тока:  $2,0 \text{ А/дм}^2$ ,

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.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

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.

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 высококонкурентного 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 C09L3/14. 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.