



(51) МПК
C25D 15/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C25D 3/00 (2006.01)
C23C 18/00 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25D 15/00 (2019.05); *C23C 28/00* (2019.05); *C25D 3/00* (2019.05); *C23C 18/00* (2019.05); *C25D 5/10* (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018140369, 15.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.11.2018

Дата регистрации:
09.09.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.11.2018

(45) Опубликовано: 09.09.2019 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

141090, Московская обл, г. Королев, мкр.
Юбилейный, ул. Ленинская, 12, кв. 245, Есаулов
С.К.

(72) Автор(ы):

Есаулов Сергей Константинович (RU),
Кукушкин Сергей Сергеевич (RU),
Рыжов Евгений Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Есаулов Сергей Константинович (RU),
Кукушкин Сергей Сергеевич (RU),
Рыжов Евгений Васильевич (RU)

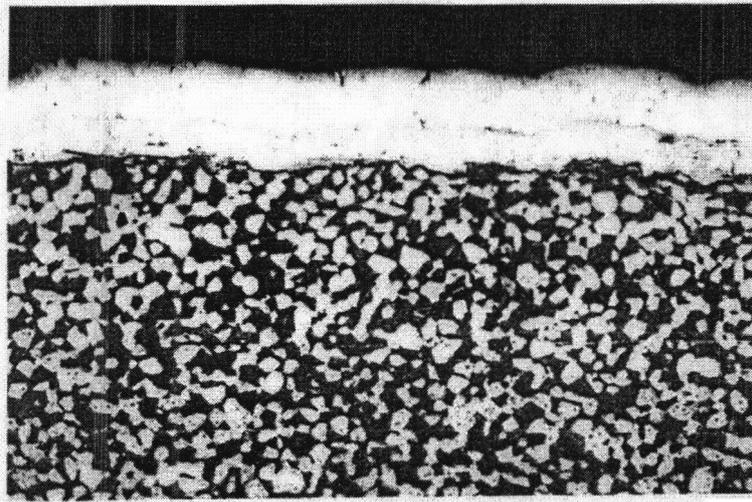
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2404294 C2, 20.11.2010. RU
2558327 C2, 27.07.2015. US 5861349 A1,
19.01.1999. WO 1989/007668 A1, 24.08.1989.

(54) Композиционное металл-алмазное покрытие, способ его получения, алмазосодержащая добавка электролита и способ ее получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения металл-алмазного покрытия путем химического или электрохимического осаждения из раствора или электролита, содержащего источник ионов осаждаемого металла и алмазосодержащую добавку. Покрытие выполнено в виде двухслойной металлической пленки и содержит первый слой осажденного металла, выбранного из определенной группы, и нанесенный на него второй слой из металла указанной группы с диспергированными в ней частицами синтетического углеродного алмазосодержащего вещества. Покрытие получают путем осаждения первого слоя посредством химического или

электрохимического осаждения из раствора или электролита, содержащего источник ионов осаждаемого металла. Затем осаждают второй слой путем электрохимического осаждения из электролита, содержащего источник ионов осаждаемого металла и дисперсную систему, состоящую из смеси жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора. В результате повышаются эксплуатационно-технические характеристики покрытия по коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, а также качество его нанесения. 4 н. и 18 з.п. ф-лы, 13 ил.



Микроструктура материала лопатки и покрытия. x500

Рис.9

RU 2699699 C1

RU 2699699 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C25D 15/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C25D 3/00 (2006.01)
C23C 18/00 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C25D 15/00 (2019.05); *C23C 28/00* (2019.05); *C25D 3/00* (2019.05); *C23C 18/00* (2019.05); *C25D 5/10* (2019.05)

(21)(22) Application: **2018140369**, 15.11.2018(24) Effective date for property rights:
15.11.2018Registration date:
09.09.2019

Priority:

(22) Date of filing: 15.11.2018

(45) Date of publication: 09.09.2019 Bull. № 25

Mail address:

141090, Moskovskaya obl., g. Korolev, mkr.
Yubilejnyj, ul. Leninskaya, 12, kv. 245, Esaulov
S.K.

(72) Inventor(s):

Esaulov Sergej Konstantinovich (RU),
Kukushkin Sergej Sergeevich (RU),
Ryzhov Evgenij Vasilevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Esaulov Sergej Konstantinovich (RU),
Kukushkin Sergej Sergeevich (RU),
Ryzhov Evgenij Vasilevich (RU)

(54) **COMPOSITE METAL-DIAMOND COATING, METHOD OF ITS PRODUCTION, DIAMOND-CONTAINING ADDITIVE OF ELECTROLYTE AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

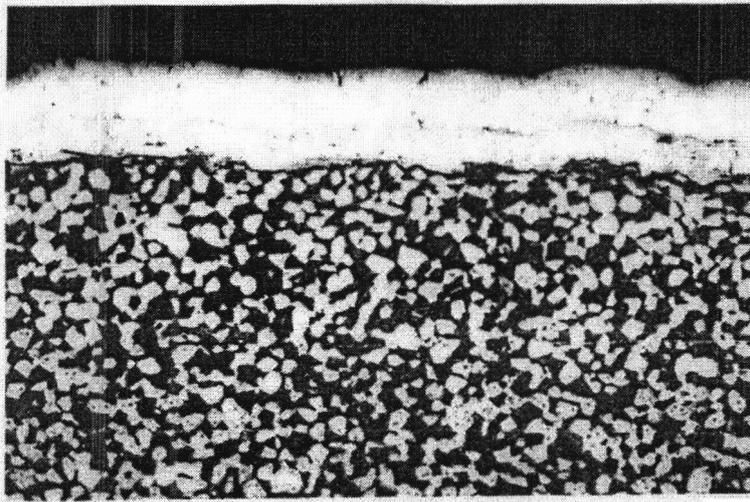
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of metal-diamond coating by chemical or electrochemical deposition from solution or electrolyte containing ion source of precipitated metal and diamond-containing additive. Coating is in form of a two-layer metal film and has a first layer of a deposited metal selected from a certain group, and a second layer of metal of said group with dispersed particles of a synthetic carbon diamond-containing substance is deposited thereon. Coating is obtained by depositing the first layer by chemical or electrochemical deposition from a solution

or electrolyte containing a source of deposited metal ions. Then the second layer is deposited by electrochemical deposition from electrolyte containing source of ions of deposited metal and disperse system consisting of mixture of liquid disperse medium, solid disperse phase and stabilizer.

EFFECT: higher operational and technical characteristics of coating on corrosion resistance, microhardness, wear resistance, as well as quality of its application.

22 cl, 13 dwg



Микроструктура материала лопатки и покрытия. x500

Рис.9

RU 2699699 C1

RU 2699699 C1

Изобретение относится к области получения металл-алмазного покрытия посредством химического или электрохимического осаждения из раствора или электролита и может найти широкое применение в промышленности, транспорте, атомной промышленности, военной области, авиационной и космической областях.

5 В настоящее время создание композиционных металл-алмазных покрытий, которые обладают высокими эксплуатационно-техническими характеристиками, является одной из актуальных проблем.

Известно алмазоуглеродное вещество и способ его получения, RU №2041165, МПК C01B 31/06, 09.08.1995 г. Алмазоуглеродное вещество содержит мас. %: углерод кубической модификации 30-75, рентгеноаморфную углеродную фазу 10-15, углерод кристаллической модификации остальное при количественном соотношении в мас. %: углерод 84-89, водород 0,3-1,1, азот 3,1-4,3, кислород 2,0-7,1, несгораемые примеси до 5,0. Данное вещество получают детонацией взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в среде, инертной по отношению к углероду при скорости охлаждения продуктов детонации 200-6000°C/мин. Охлаждение осуществляется за счет теплоотвода при истечении продуктов сгорания через сопло Лавалья. Взрывчатое вещество состоит тротила и гексогена в соотношении мас. % 60/40. Полученное алмазоуглеродное вещество используют в качестве добавки в смазочные масла и политетрафторполиэтилен [1].

Известен наноалмаз и способ его получения, RU №2348580, МПК C01B 31/06, 10.03.2009 г. Наноалмаз содержит мас. %: углерод кубической модификации 82-95, рентгеноаморфную углеродную фазу 18-5, при количественном соотношении в мас. %: углерод 90,2-98, водород 0,1-5,0, азот 1,5-3,0, кислород 0,1-4,5. Данный наноалмаз получают детонацией взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в газовой среде, инертной по отношению к углероду в окружении конденсированной фазы в виде воды или льда содержащий восстановитель. Взрывчатое вещество состоит тротила, гексогена или октогена в соотношении мас. % 30/70. Химическую очистку наноалмазов производят путем обработки 2-40% водным раствором азотной кислоты при температуре 200-280°C и давлении 5-15 МПа. Полученный наноалмаз используют в композиционных материалах качестве добавки улучшающей эксплуатационные свойства [2].

Известно алмазоуглеродное вещество и способ его получения, RU №2604846, МПК C01B 31/06, 21.02.2017 г. Алмазоуглеродное вещество в виде частиц округлой формы, содержащее углерод, водород, азот, кислород и несгораемые примеси в количестве 0,01-0,2 мас. %. Способ получения алмазоуглеродного вещества включает двухстадийную обработку исходного алмазосодержащего вещества кислотами, первоначально смесью водных растворов азотной кислоты с концентрацией 30-40 мас. % и фтористоводородной кислоты с концентрацией 20-30 мас. % при комнатной температуре, а затем водным раствором соляной кислоты с концентрацией 15-20 мас. % при температуре кипения смеси. Полученное алмазосодержащее вещество используют для изготовления полирующих составов, добавок для полимерных материалов, композиций и сорбентов для медицины и биотехнологий [3].

Известен способ селективной доочистки наноалмаза, RU №2506095, МПК C01B 31/06, 10.02.2014 г. Способ селективной доочистки наноалмазов заключающийся в обработке водными растворами щелочей при температуре 20-100°C с применением центрифугирования, промывки, ультразвуковой обработки и окислительного модифицирования. Наноалмазы используют в фармакологии и нанотехнологии [4].

Известно композиционное металл-алмазное покрытие, способ его получения,

электролит, алмазосодержащая добавка электролита и способ ее получения», RU №2404294, МПК C25D 15/00, 20.11.2010 г.

Композиционное металл-алмазное покрытие в виде металлической пленки на поверхности изделия, содержащей углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой из рентгеноаморфного углерода и поверхностных функциональных групп, содержащих кислород, азот и водород, при соотношении массы ядра и массы оболочки (60-92):(40-8) соответственно, и имеющий элементный состав в мас. %: углерод 91-94, водород 1,6-5,0, азот 1,8-4,5, кислород 2,0-8,5.

Способ получения покрытия включает осаждение из электролита содержащего источник ионов осаждаемого металла и алмазосодержащую добавку в виде водной суспензии частиц синтетического углеродного алмазосодержащего материала в концентрации от 0,1-10,0 г/л электролита.

Электролит, содержащий источник ионов осаждаемого металла и алмазосодержащую добавку в виде водной суспензии частиц синтетического углеродного алмазосодержащего материала в концентрации 0,1-10,0 г/л электролита.

Алмазосодержащая добавка электролита выполнена в виде водной суспензии частиц синтетического углеродного алмазосодержащего материала в концентрации 0,1-200,0 г/л водной суспензии.

Способ получения алмазосодержащей добавки, включающий обработку предварительно высушенного порошка алмазосодержащей шихты азотной кислотой при кипении в течение 2,0-5,0 ч., отделение полученного продукта дистиллированной водой до достижения суспензии pH 5,0-7,0 (D5).

Данное решение [5] принято в качестве прототипа.

Известно из [1, 2, 5], что в результате взрыва зарядов взрывчатых веществ (ВВ) в неокислительной среде, содержащих: тротил, гексоген или октоген в соотношении мас.: 50/50, 60/40, 30/70, имеющих отрицательный кислородный баланс образуется алмазосодержащая шихта (АШ), которая представляет собой смесь алмазных и неалмазных форм углерода. При взрыве давление во фронте ударной волны достигает значений 22-28 ГПа и температура находится в пределах 3000-4000К. Подрыв ВВ может осуществляться в различных средах выбранных из группы: газ, вода, лед. Полученная, указанным способом АШ может содержать различные формы углерода: кубический углерод, кристаллический углерод, рентгеноаморфный углерод и поверхностные группы: карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, металльные, нитрильные, хинонные, лактонные, эфирные, альдегидные. Образующиеся частицы углерода характеризуются малыми размерами в пределах 2,5-8 нм и имеют развитую активную поверхность 200-660 м²/г.

Из [2, 3, 4, 5] известны способы обработки, очистки, доочистки АШ водными растворами кислот, водными растворами щелочи или органическими растворителями, в результате чего получают: ультрадисперсный алмаз (УДА), синтетический углеродный алмазосодержащий материал (СУАМ), алмазоуглеродное вещество (АВ), алмазоуглеродный материал (АМ), наноалмаз (НА).

Известные решения [1, 2, 3, 4, 5] имеют ряд недостатков.

Недостатки решения [1]:

1. Обработка, очистка алмазоуглеродного вещества не производится;
2. Алмазоуглеродное вещество в количестве 5% вводят в композиционные материалы на основе политетрафторэтилен (ПТФЭ);
3. Не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

4. Алмазоуглеродное вещество используется в смазочных маслах и в качестве компонента в резино-технических изделиях.

Недостатки решения [2]:

1. В элементном составе не учитываются несгораемые примеси. В действительности несгораемые примеси всегда присутствуют;

2. Не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

3. Химическую очистку наноалмаза осуществляется только водными растворами азотной кислоты совместно с кислородом сжатого воздуха при давлении 5-15 МПа и температуре 200-280°C;

4. Детонацию ВВ осуществляют в оболочке из конденсированной фазы в виде воды или льда.

Недостатки решения [3]:

1. Отсутствует элементный состав алмазоуглеродного вещества (АВ), за исключением содержания в нем несгораемых примесей в диапазоне 0,01-0,2 мас. %;

2. Способ получения АВ включает первоначальную обработку смесью азотной и фтористоводородной кислоты при комнатной температуре в течение длительного времени 72-74 часа;

3. Способ получения АВ включает последующую обработку водным раствором соляной кислоты в течение 2,5-3 часов при температуре кипения реакционной смеси, а также отмывку от кислот;

4. В способе получения алмазоуглеродного вещества используют исходное АВ виде порошка или суспензии без стабилизатора.

Недостатки решения [4]:

1. Отсутствует элементный состав наноалмаза (НА), выделенного из алмазной шихты (АШ);

2. Выделение НА из АШ осуществлялось только термической кислотной обработкой смесью серной кислоты и хромового ангидрида;

3. Выделение НА из АШ осуществлялось только термической кислотной обработкой азотной кислотой под давлением;

4. Доочистка НА осуществлялась только раствором NaOH с применением ультразвука и центрифугирования.

Недостатки решения [5] принятого в качестве прототипа:

1. В элементном составе композиционного металл-алмазного покрытия (КМАП) не учитываются несгораемые примеси. В действительности при получении синтетического углеродного алмазосодержащего материала (СУАМ) при детонации ВВ на основе тротила и гексогена несгораемые примеси всегда присутствуют;

2. В КМАП не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

3. КМАП представляет собой только однослойное покрытие в виде металлической пленки, содержащей диспергированные в указанной металлической пленке частицы СУАМ;

4. В способе получения КМАП не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

5. В электролите для электрохимического осаждения КМАП не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

6. Способ получения КМАП и электролит используют основу только в виде: железа,

хрома, никеля, цинка, золота;

7. Способ получения КМАП и электролит не используют основу в виде: бериллия, сурьмы, скандия, циркония, марганца, меди, серебра, платины, палладия или их сочетаний;

5 8. Способ получения КМАП и способ получения электролита не содержит восстановителя;

9. Алмазосодержащая добавка (АД) в своем составе не учитывает наличие несоргаемых примесей, которые в действительности всегда присутствуют;

10 10. В элементном составе АД не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

11. Водная суспензия АД не содержит стабилизатора для повышения ее агрегативной устойчивости и предотвращения слипания частиц СУАМ;

15 12. В способе получения АД не учитывается наличие несоргаемых примесей, и не выполняется условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равной 100% по массе;

13. В способе получения АД в виде водной суспензии не применяется стабилизатор для повышения ее агрегативной устойчивости за счет предотвращения слипания частиц СУАМ;

20 14. В способе получения АД используется обработка предварительно высушенного порошка АШ только азотной кислотой при кипении (110-120°C) в течение 2,0-5,0 часа;

Известные указанные выше решения обладают рядом существенных недостатков и не обладают требуемыми в настоящее время эксплуатационно-техническими характеристиками по коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, адгезии к поверхности металла основы, необходимости уменьшения коэффициента трения.

Задачей предлагаемого изобретения является создание композиционного металл-алмазного покрытия, способа его получения, алмазосодержащей добавки электролита и способа ее получения для достижения более высоких эксплуатационно-технических характеристик за счет повышения коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, адгезии к поверхности металла основы и нанесенному слою, необходимости снижения коэффициента трения, упрощения технологии и повышения качества нанесения покрытия, использование стабилизирующих веществ в дисперсной системе для повышения ее агрегативной устойчивости за счет предотвращения слипания частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества.

35 Решение данной задачи достигается тем, что композиционное металл-алмазное покрытие, выполненное в виде образованной на поверхности изделия металлической пленки, содержащей первый слой, выполненный в виде образованной на поверхности изделия пленки металла, например, выбранного из группы: железо, никель, хром, цинк, бериллий, сурьма, скандий, цирконий, марганец, медь, золото, серебро, платина, палладий или их сочетаний и нанесенный на него второй слой, выполненный в виде 40 металлической пленки из указанной группы металлов с диспергированными в ней частицами синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, и имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при соотношении 45 массы ядра, выбранной из диапазона от 55 до 93 мас. %, к массе оболочки, выбранной из диапазона от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, несоргаемые примеси 0,3-0,9%.

Следует отметить, что обязательно должно быть выполнено условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равна 100% по массе в выбранных диапазонах, а также элементный состав должен быть равен 100% по массе в выбранных диапазонах.

5 Решение данной задачи достигается тем, что способ получения металл-алмазного покрытия, включающий осаждение металла и синтетического углеродного алмазосодержащего вещества на поверхность изделия в виде металлической пленки, осаждают первый слой посредством химического или электрохимического осаждения, из раствора или электролита соответственно, содержащего источник ионов осаждаемого
10 металла, выбранный из группы: железо, никель, хром, цинк, бериллий, сурьма, скандий, цирконий, марганец, медь, золото, серебро, платина, палладий или их сочетаний, затем осаждают второй слой посредством электрохимического осаждения из электролита, содержащего источник ионов осаждаемого металла, выбранной из указанной группы и дисперсную систему, состоящую из смеси: жидкой дисперсной среды, твердой
15 дисперсной фазы и стабилизатора, где в качестве твердой дисперсной среды используют воду, в качестве дисперсной фазы алмазосодержащую добавку в виде частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, и имеющего на поверхности частиц поверхностные
20 функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при соотношении массы ядра, выбранной из диапазона от 55 до 93 мас. %, к массе оболочки, выбранной из диапазона от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, несгораемые примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора используют вещество, выбранное из группы: неорганические
25 электролиты, органические электролиты или их смесь, при этом до и после осаждения каждого из слоев производят обработку поверхности промывкой водой, сушкой, обработкой химическими веществами, обработкой механическим способом, термической обработкой или несколькими из них.

Следует отметить, что обязательно должно быть выполнено условие нормирования, когда сумма массы ядра и массы оболочки должна быть равна 100% по массе в
30 выбранных диапазонах, а также элементный состав должен быть равен 100% по массе в выбранных диапазонах.

Химическое осаждение покрытия осуществляют методом вытеснения, методом гальванической пары, методом химического восстановления или сочетанием методов.

35 Метод вытеснения основан на вытеснении ионов металла из раствора более активным металлом, например, осаждение меди на железную пластинку, помещенную в раствор сульфата меди.

Метод гальванической пары основан на создании гальванической пары между металлом основы и более активным металлом, например, при осаждении серебра на
40 медную создают гальваническую пару с помощью более активного металла алюминия и магния. В этом случае более активный металл отдает свои электроны меди и на отрицательно заряженной медной поверхности ионы Ag^+ восстанавливаются до металла.

Метод химического восстановления заключается в том, что металлические покрытия получают в результате восстановления ионов металла из водных растворов, содержащих
45 восстановитель. В настоящее время существуют способы получения покрытий методом химического восстановления более чем для 20 различных металлов. Этим же методом можно получить покрытия сплавами: Ni-P, Ni-B, Ni-Co-P, Ni-Mo-B, Ni-Cr-P, Ni-Cr-P, Ni-Sn-P, Ni-Cu-B и другие.

В основе метода химического восстановления лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем на поверхности металла. Окисление восстановителя и восстановление ионов металла протекают с заметной скоростью на металлах проявляющих автокаталитические свойства, то есть металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует в дальнейшем реакцию окисления восстановителя. Автокаталитическими свойствами обладают: никель, железо, медь, серебро, золото, палладий, платина. Существует общеизвестный ряд активности металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах Li-Rb-K-Ba-Sr-Ca-Na-Mg-Al-Mn-Cr-Zn-Fe-Cd-Co-Ni-Sn-Pb-H-Sb-Bi-Cu-Hg-Ag-Pd-Pt-Au. В данном ряду слева-направо происходит ослабление восстановительной способности металлов, а справа-налево происходит ослабление окислительной способности катионов металлов в водном растворе.

Для осаждения используют водный раствор и электролит, содержащие вещества, выбранные из группы: неорганическая соль - сульфат, хлорид или цианид, неорганическое цианистое комплексное соединение, неорганическая или органическая кислота, и, при необходимости, дополнительные ингредиенты, выбранные из группы: хромовый ангидрид, дихромат калия, дихромат натрия, дихромат аммония, бисульфат натрия, углекислый натрий, серноокислый натрий, гидроксид натрия, аммиак, гидроксид аммония, ацетат натрия, ацетат аммония, цитрат магния, цитрат натрия, сахарин, фенолфталеин, бутандиол, трихлорэтиламин, натрийлаурилсульфат, монофосфат цинка, нитрат цинка или их сочетания.

В качестве сульфата используют: сульфат натрия, сульфат цинка, сульфат меди, сульфат никеля, сульфат железа, сульфат хрома, сульфат марганца, сульфат аммония, сульфат бериллия, сульфат сурьмы, сульфат скандия, сульфат циркония или их смесь.

В качестве хлорида используют: хлорид натрия, хлорид аммония, хлорид железа, хлорид никеля, хлорид хрома (II, III, IV), хлорид цинка, хлорид бериллия, хлорид сурьмы (III, V), хлорид скандия, хлорид циркония, хлорид марганца (II, IV), хлорид меди (I, II), хлорид золота (I, II, III), хлорид серебра, хлорид платины (II, IV), хлорид палладия или их смесь.

В качестве неорганической или органической кислоты используют: серную, соляную, хромовую, борную, фтороводородную, цианистоводородную, угольную, азотистую, сероводородную, хлорноватистую, ортофосфорную, акриловую, метакриловую, лимонную, щавелевую, уксусную, муравьиную или их смесь.

Неорганические и органические кислоты добавляются в раствор или электролит для выбора и корректировки оптимального значения водородного показателя pH являющегося мерой активности ионов водорода в растворе или электролите, количественно выражающих их кислотность.

В раствор и электролит дополнительно вводят восстановитель, представляющий собой фосфорноватистую кислоту, гипофосфит натрия, гипофосфит кальция, фосфинат аммония или их смесь.

В качестве цианистых соединений используют: цианид натрия, цианид калия, цианид меди, дицианоаргентат калия, дицианоурат калия или их смесь.

Дисперсная система представляет собой смесь, состоящую, как минимум из двух веществ, которые совершенно или практически не смешиваются друг с другом и не реагируют друг с другом химически.

Как уже отмечалось выше дисперсная система состоит из смеси: жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора, где в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве дисперсной фазы алмазосодержащую добавку в виде

частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, в качестве стабилизатора используют вещество выбранное из группы: неорганические электролиты, органические электролиты или их смесь.

Стабилизатор это вещество, добавление которого в дисперсную систему повышает ее агрегативную устойчивость, то есть препятствует слипанию частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, обеспечивает равномерное коллоидальное распределение твердой дисперсной фазы в жидкой дисперсной среде, предотвращает оседание частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, что приводит к упрощению технологии и повышению качества нанесения покрытия.

В качестве стабилизатора дисперсной системы выбраны низкомолекулярные неорганические и органические электролиты, при этом неорганические электролиты выбраны из группы кислот: серная, соляная, борная, фтороводородная, ортофосфорная, хромовая, цианистоводородная, угольная, азотистая, сероводородная или их смесь, или из группы гидроксидов: натрия, калия, аммония или их смесь, а органические электролиты выбраны из группы кислот: уксусная, муравьиная, лимонная, щавелевая, акриловая, метакриловая или их смесь, или сочетания веществ различных групп.

В случае, когда стабилизатор является ионогенным веществом, т.е. распадается в растворе на ионы, то обязательно действует электростатический фактор устойчивости. На поверхности частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества образуется двойной электрический слой, возникает электрокинетический потенциал и соответствующие электростатические силы отталкивания, которые и препятствуют слипанию частиц. Стабилизирующее действие неорганических и органических электролитов ограничивается только электростатическим фактором устойчивости.

Неорганический и органический стабилизатор вводят в дисперсную систему в количестве 0,01-5 г/л дисперсной системы.

В качестве обработки химическими веществами осуществляют обезжиривание, травление, анодное декапирование, сенсбилизацию, активирование или несколькими из них.

Обезжиривание электрохимическое или химическое осуществляют веществами, выбранными из группы: водный раствор гидроксида натрия, гидроксида калия или солей щелочных металлов, органические растворители, поверхностно-активные вещества, электролиты электрохимического обезжиривания.

В качестве органических растворителей могут быть полезны уайт-спирит, нефрас, бензол, толуол, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, фреон-113.

В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут быть полезны алкилсульфат, сульфанол, синтанол, синтамид.

Например, электрохимическое обезжиривание осуществляют в растворе состава, г/л: тринатрийфосфат - 40-50, гидроксид натрия - 20-40, сода кальцинированная - 10-50, стекло жидкое натриевое - 3-5 при температуре 30-80°C и плотности тока 2-10 А/дм² с обработкой на катоде 0,5-10 минут и обработкой на аноде 0,5-3 минуты, или обезжиривание без тока в течение 15-20 минут. Например, обезжиривание холодное в растворе состава, г/л: гидроксид натрия - 40-50, композиция NA-50 - 12-18, NA-51 - 10-15, при катодной плотности тока 3-4 А/дм² и анодной плотности тока 2-3 А/дм². Обработка на катоде 5-10 минут, на аноде 2-3 минуты.

Травление осуществляют водными растворами серной кислоты, соляной кислоты, фосфорной кислоты, азотной кислоты, фтороводородной кислоты или их смесь, а также электролитами электрохимического травления, например, в растворе соляной кислоты 100-200 г/л в течение 1-5 минут.

Анодное декапирование осуществляют в электролите, содержащем источник ионов осаждаемого металла, или специальном электролите.

Декапирование (активация) представляет собой удаление тончайших окисных пленок с обрабатываемой поверхности изделия, которые образуются во время обезжиривания и промывки, а также обнажение структуры металла. Для декапирования могут быть полезны серная кислота, соляная кислота, цианид калия, цианид натрия. Например, при хромировании обработку ведут в основном электролите в течение 0,5-1 минуты с силой тока 300-370 А, плотность тока 20-25 А/дм², или химическом растворе г/л: фтороводородная кислота (40%) - 15-20, азотная кислота (65%) - 40-50, вода - 25-30, при температуре 18-25°С в течение 1,5-2,0 минут.

При осаждении никеля и железа декапирование проводят в специальных электролитах. Например, состав для никелевого декапирования, г/л: серноокислый никель - 250-300, хлористый натрий - 10-20, хромовый ангидрид - 0,01-0,1, хлористый или серноокислый цинк - 10-20.

Металлы: медь, вольфрам, титан, а также неметаллические материалы не являются катализаторами реакции окисления восстановителя, поэтому для придания каталитических свойств поверхности изделия ее подвергают специальной обработке, включающей две последовательные стадии сенсбилизацию и активирование.

Сенсбилизацию (повышение чувствительности) осуществляют растворами солей металлов, выбранных из группы: Sn²⁺, Fe²⁺, Ti³⁺, в качестве растворителя используют воду, кислоту, этанол или их смеси. Эффективный способ сенсбилизации заключается в обработке поверхности изделия раствором хлорида олова

Активирование заключается в обработке растворами соединений каталитически активных металлов, выбранных из группы: палладий, платина, серебро, родий, в качестве растворителя используют воду, кислоту, аммиак, гидроксид натрия или их смеси. Наибольшее распространение получили растворы содержащие хлорид палладия.

Сушка изделия осуществляется в воздушной среде за счет обдува горячим воздухом температурой 20-70°С в течение от 10 минут до 1 часа.

При необходимости изделие обрабатывается механическим способом, выбранным из группы: шлифование, полирование, пескоструйная обработка шлифовальным порошком или их различные сочетания.

Термическая обработка включает отжиг изделия в воздушной среде или вакууме при температуре 50-800°С в течение от 10 минут до 3 часов.

Термическая обработка включает также закалку током высокой частоты поверхностного слоя металлического изделия на глубину 0,1-1 мм до достижения твердости 45-50 HRC.

Например, первый слой композиционного металл-алмазного покрытия осаждают посредством электрохимического осаждения никеля на изделия из стали (ХН80ТБЮ, ХН77ТЮРУ-ВД) осуществляют из электролита состава, г/л: никель серноокислый - 180-200, никель хлористый - 25-30, ортофосфорная кислота - 40-55, борная кислота - 20-30, гипофосфит натрия - 5-10. Катодная плотность - 8-12 А/дм² при температуре 70-80°С, R_н=2-3.

Например, первый слой композиционного металл-алмазного покрытия осаждают посредством химического осаждения никеля на изделия из титановых сплавов осуществляют из раствора состава, г/л: никель серноокислый или никель хлористый - 20-30, натрий уксуснокислый - 10-15, гипофосфит натрия - 23-30, тиомочевина - 0,001-0,003, кислота уксусная - 5-10, при R_н=4,3-5,0, температуре 85-95°С, плотности загрузки

1-2 дм²/л, в течение 2-10 минут. Раствор гипофосфита вводится непосредственно перед никелированием. Раствор допускается использовать и корректировать до накопления фосфитов до 50-60 г/л.

Например, химическое осаждение никеля, также может осуществляться из раствора состава, г/л: никель хлористый - 20-30, фторид калия 2,5-10, гликолевая кислота - 25-35, при Рн=2,8-3,2 - доводится серной или соляной кислотой, температуре 18-25°С, в течение 4-10 минут.

Например, технологический процесс нанесения химического никеля на изделия из титановых сплавов включает в себя:

1. Монтаж изделия на приспособление;
2. Обезжиривание в органическом растворителе. Сушка на воздухе до полного удаления паров растворителя;
3. Обезжиривание электрохимическое или химическое. Холодная промывка, горячая промывка, сушка;
4. Отжиг изделия при температуре 500-700°С в течение 40-60 минут;
5. Пескоструйная обработка шлифовальным порошком;
6. Обезжиривание электрохимическое или химическое (п. 3);
7. Декапирование химическое в растворе кислот. Промывка в холодной проточной воде, промывка в дистиллированной воде;
8. Химическое осаждение никеля из раствора;
9. Промывка в холодной проточной воде, промывка в горячей проточной воде, промывка в горячей дистиллированной воде или деионизованной воде при температуре 65-70°С;
10. Сушка сжатым воздухом до удаления следов влаги;
11. Отжиг изделия при температуре 200-300°С в течение 1,5-2 часов.

Например, технологический процесс электрохимического осаждения хром-алмазного покрытия на изделия из стали, меди и их сплавов, титановых сплавов включает в себя:

1. Обезжиривание органическими растворителями: растворитель 646, ацетон. Операция проводится при необходимости (при сильных загрязнениях). Протирка ветошью до полного удаления жировых загрязнений. При сильных загрязнениях поверхности допускается проводить очистку в ультразвуковой ванне с щелочным раствором;
2. Изолирование поверхности изделия не подлежащее покрытию с использованием гальванотехнической ленты SC-1 или изоляционного лака;
3. Монтаж изделия на приспособление;
4. Обезжиривание электрохимическое составом, г/л: гидроксид натрия - 10-30, композиция Chemeta Na-66 - 10-15, или композиция Chemeta Na-60 - 100-150 мл/л, при температуре 30-50°С, плотности тока 2-10 А/дм² в течение 10-15 минут;
5. Промывка проточной горячей водой с температурой 50-60°С в течение 0,3-1 минуты. Скорость протока воды устанавливается с учетом 2^х кратной замены ванны за смену. При недостаточном качестве промывки предусматривается дополнительная оросительная система;
6. Промывка проточной холодной водой с температурой 20-22°С в течение 0,5-1 минуты. Скорость протока воды устанавливается с учетом 2^х кратной замены ванны за смену;
7. Травление химическими составами, выбранными из группы:

Состав 1: азотная кислота плотностью 1,41 г/см³ - 50 об. %, серная кислота

плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ - 50 об. %, хлористый натрий - 5-10 г/л, при температуре менее 25°C в течение до 0,2 минут;

Состав 2: уксусная кислота - 260-265 г/л, ортофосфорная кислота - 830-850 г/л, тиомочевина - 0,2-0,3 г/л при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение до 0,5-1,5 минут;

Состав 3: соляная кислота плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ - 250-300 г/л, композиция Muriatikols - 5-12 г/л при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение до 0,5-1,5 минут. Составы 1, 2 применяются для деталей из меди и сплавов с окалиной. Состав 3 применяется для сталей и сплавов.

8. Промывка проточной холодной водой при температуре $20-22^\circ\text{C}$ в течение 0,5-1 минуты. Скорость потока воды устанавливается с учетом 2^x кратной замены ванны за смену;

9. Осветление химическим составом, г/л: хромовый ангидрид - 70-120, серная кислота - 5-30, хлористый натрий - 3-5, при температуре $10-25^\circ\text{C}$ в течение 5-10 с. для стали и 2-5 с. для меди. В процессе осветления детали встряхиваются. При потере работоспособности раствор осветления заменяется. Осветление проводится при необходимости;

10. Промывка проточной холодной водой при температуре $20-22^\circ\text{C}$ в течение 0,5-1 минуты, скорость потока воды устанавливается с учетом 2^x кратной замены воды за смену;

11. Декапирование в соляной кислоте плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ - 150-200 г/л при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 0,5-1 минуты;

12. Промывка проточной холодной водой при температуре $20-22^\circ\text{C}$ в течение 0,25-0,5 минуты, скорость потока воды устанавливается с учетом 2^x кратной замены воды за смену;

13. Электрохимическое осаждение блестящего хромового покрытия, твердого хромового покрытия (Хтв.), износостойкого хромового покрытия (Хизн.) при скорости осаждения 0,28-0,31 мкм/мин. осуществляется из электролита состава:

Состав 1: хромовый ангидрид - 230-280 г/л, серная кислота - 2-4 г/л, трехвалентный хром - 2-3 г/л, блескообразующая добавка ЦКН-41 - 5-10 мл/л;

Состав 2: хромовый ангидрид - 230-250 г/л, серная кислота - 2-4 г/л, трехвалентный хром - 2-3 г/л, синтетическое углеродное алмазосодержащее вещество - 1-7 г/л;

Состав 3: 230-250 г/л, серная кислота - 2-4 г/л, трехвалентный хром - 2-3 г/л, окисленная алмазная шихта - 4-11 г/л.

По обозначению Хтв., Состав 1, 2 - катодная плотность тока $50-100 \text{ А/дм}^2$, температура $45(+)-2^\circ\text{C}$. По обозначению Хизн., Состав 1, 2, 3 - катодная плотность тока $40-70 \text{ А/дм}^2$, температура $55(+)-2^\circ\text{C}$. Детали из меди и медных сплавов завешиваются под рабочим током. Анодное декапирование не производится. Для стальных деталей производится анодное декапирование при толщине хромового покрытия 0,025-0,15 мкм. продолжительностью 5-200 с. После декапирования стальных деталей хромирование следует начинать с возрастания тока, в течение 1-2 минут плотность тока должна превышать в 1,5-2 раза номинальную, затем плотность тока снижают в течение 1-1,5 минут до номинальной величины.

14. Первое улавливание осуществляется в ванне улавливания в течение 0,5-1 минуты. Раствор ванны используется для восполнения электролита хромирования;

15. Второе улавливание осуществляется в ванне улавливания в течение 0,5-1 минуты. Раствор ванны используется для восполнения раствора первой ванны улавливания;

16. Промывка проточной холодной водой с температурой $20-22^\circ\text{C}$ в течение 7-15

минуты. Скорость протока воды устанавливается с учетом 4^X кратной замены ванны за смену. При недостаточном качестве промывки предусматривается дополнительная оросительная система;

17. Сушка изделия осуществляется в сушильном шкафу при температуре 50-70°C с обдувом теплым воздухом.

В технологических процессах химического и электрохимического осаждения металл-алмазных покрытий используются ванны, оборудованные специальными системами: нагрева, охлаждения, вентиляции, орошения, перемешивания, барботажа, ультразвукового воздействия, гидродинамического воздействия струей жидкости с высоким скоростным напором и другие.

При осаждении из электролита, концентрация указанного синтетического углеродного алмазосодержащего вещества составляет от 0,05 до 11 г/л электролита.

Решение данной задачи достигается тем, что алмазосодержащая добавка электролита для электрохимического осаждения композиционного металл-алмазного покрытия, содержащая твердую дисперсную систему, состоит из смеси: жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора, где в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве дисперсной фазы алмазосодержащую добавку в виде частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащие углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, и имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при соотношении массы ядра, выбранной в диапазоне от 55 до 93 мас. %, к массе оболочки, выбранной в диапазоне от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, негорючие примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора - неорганические электролиты выбранные из группы кислот: серная, соляная, борная, фтороводородная, ортофосфорная, хромовая, цианистоводородная, угольная, азотистая, сероводородная или их смесь, или из группы гидроксидов: натрия, калия, аммония или их смесь, или органические электролиты выбраны из группы кислот: уксусная, муравьиная, лимонная, щавелевая, акриловая, метакриловая или их смесь, или сочетания веществ из указанных групп.

Алмазосодержащая добавка содержит стабилизатор, в количестве 0,01-5 г/л дисперсной системы

Алмазосодержащая добавка содержит частицы указанного синтетического углеродного алмазосодержащего вещества в концентрации 0,05-250 г/л дисперсной системы.

Решение данной задачи достигается тем, что способ получения алмазосодержащей добавки электролита для электрохимического осаждения композиционного металл-алмазного покрытия, представляющей собой дисперсную систему, состоящую из смеси: жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора, где в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве твердой дисперсной фазы алмазосодержащую добавку в виде частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащие углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, и имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при соотношении массы ядра, выбранной в диапазоне от 55 до 93 мас. %, к массе оболочки, выбранной в диапазоне от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, негорючие примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора неорганические электролиты

выбранные из группы кислот: серная, соляная, борная, фтороводородная, ортофосфорная, хромовая, цианистоводородная, угольная, азотистая, сероводородная или их смесь, или из группы гидроксидов: натрия, калия, аммония или их смесь, или органические электролиты выбраны из группы кислот: уксусная, муравьиная, лимонная, щавелевая, акриловая, метакриловая или их смесь, или сочетания веществ из указанных групп, включающий отжиг в инертной среде порошка алмазосодержащей шихты, представляющей собой смесь алмазов и не алмазных форм углерода, смешение порошка с водным раствором, содержащим вещество, выбранное из группы: фосфорноватистая кислота, гипофосфит натрия, гипофосфит кальция, фосфинат аммония или их смесь, или из группы азотная кислота, соляная кислота, серная кислота, фторводородная кислота или их смесь, или из группы: гидроксид натрия, гидроксид калия или их смесь, или сочетание веществ из указанных групп, при: температуре 20-270°C, давлении 0,1-8 МПа, ультразвуковом воздействии с частотой 22-42 кГц вакууме $3,3 \cdot 10^3$ - $1,3 \cdot 10^2$ Па, в течение от 5 мин до 4 ч, отделение полученного продукта от отработанных веществ и отмывание продукта водой при использовании гидродинамической обработки струей воды с давлением 8-15 МПа и ультразвуковой обработкой, и добавление стабилизатора до достижения дисперсной системой рН 3,5-7,1.

При гидродинамической обработке динамическое воздействие на поверхность частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, осуществляется за счет подачи воды с высоким давлением и расходом, через гидравлические сопла, обеспечивающие высокий скоростной напор водяной струи.

Ультразвуковая обработка заключается в совместном воздействии различных эффектов, возникающих в жидкости под действием мощных ультразвуковых колебаний. Эти эффекты: кавитация, акустические течения, звуковое давление, звукокапиллярный эффект, из которых кавитация играет решающую роль. Кавитационные пузырьки, пульсируя и схлопываясь вблизи загрязнений, разрушают их, создавая известный эффект кавитационной эрозии.

Например, технологический процесс способа получения алмазосодержащей добавки включает в себя:

1. Отжиг алмазной шихты в среде инертных газов выбранных из группы: аргон, неон, ксенон, криптон или их смесь. Отжиг осуществляется при температуре 600-800°C в течение 10-60 минут;
2. Обработка водным раствором восстановителя состава, мас. %: фосфорноватистая кислота - 40, гипофосфит натрия - 40, вода - 20. Обработка осуществляется в ультразвуковой ванне при температуре 70-90°C в течение 5-20 минут;
3. Промывка проточной холодной водой с температурой 20-22°C в течение 5-15 минуты. Скорость протока воды устанавливается с учетом 4^x кратной замены ванны за смену. При недостаточном качестве промывки предусматривается дополнительная оросительная система;
4. Обработка водным раствором гидроксида натрия концентрации 10-40 мас. %. Обработка осуществляется в ультразвуковой ванне при температуре 90-100°C в течение 5-30 минут;
5. Промывка проточной холодной водой с температурой 20-22°C в течение 5-15 минуты. Скорость протока воды устанавливается с учетом 4^x кратной замены ванны за смену;
6. Отделение алмазосодержащей добавки и сушка в вакууме $2 \cdot 10^2$ Па при температуре 70-80°C в течение 1 часа;

7. Обработка в химическом реакторе водным раствором состава, мас. %: азотная кислота - 57-62, фтороводородная кислота - 25-35 при температуре 210°C, давлении 8 МПа, в течение 7-10 минут;

8. Промывка проточной холодной водой в ультразвуковой ванне с температурой 20-22°C в течение 5-7 минут. Скорость протока воды устанавливается с учетом 4^x кратной замены ванны за смену;

9. Обработка водным раствором соляной кислоты концентрации 15-40 мас. %. Обработка осуществляется при температуре реакционной смеси в течение 40-50 минут;

10. Промывка дистиллированной холодной водой в ванне для гидродинамической обработки с давлением 12 МПа, температурой 20-22°C в течение 5-7 минут.

11. Промывка дистиллированной холодной водой в ванне для ультразвуковой обработки с температурой 20-22°C в течение 5-7 минут;

12. Отделение полученного продукта и добавка стабилизатора до достижения дисперсной системой рН 3,5-7,1.

Например, по представленным решениям было получено двухслойное композиционное металл-алмазное покрытие на основе никеля и хрома с диспергированным в нем частицами синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, рабочей лопатки из титанового сплава ВТ9.

Первый слой, выполненный в виде образованной на поверхности изделия пленки металла, посредством химического осаждения никеля из раствора состава, г/л: никель серноокислый или никель хлористый - 20-30, натрий уксуснокислый - 10-15, гипофосфит натрия - 23-30, тиомочевина - 0,001-0,003, кислота уксусная - 5-10, при $P_H=4,3-5,0$, температуре 85-95°C, плотности загрузки 1-2 дм²/л, в течение 2-10 минут.

Второй слой хром-алмазного покрытия при скорости осаждения 0,28-0,31 мкм/мин., осаждают посредством электрохимического осаждения из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид - 230-250 г/л, серная кислота - 2-4 г/л, трехвалентный хром - 2-3 г/л, синтетическое углеродное алмазосодержащее вещество - 1-7 г/л.

Результаты показали, что:

1. Предел выносливости лопатки составляет $\sigma_a=50$ кгс/мм², что значительно выше в сравнении с обычным хром-алмазным покрытием у которого предел выносливости составляет только $\sigma_a=30$ кгс/мм²;

2. Количество циклов нагрузки составляет $N \times 10^6$;

3. Толщина покрытия никелем 12-17 мкм;

4. Толщина хром-алмазного покрытия составляет 7-167 мкм;

5. Микротвердость материала лопатки составляет 338-352HV, слоя никеля 519-544 HV, хром-алмазного покрытия 746-840 HV.

На лопатке имеются трещины от торца пера лопатки (рис. 1, 3) и от входной кромки (рис. 2). При этом в зонах разрушения дефектов на поверхности лопатки не обнаружено.

При испытаниях с пластиночной формой колебаний начало разрушения расположено на кромке торца пера лопатки со стороны спинки на расстоянии 44 мм от входной кромки (рис. 4, 5).

При испытаниях с колебаниями по основному тону очаг разрушения расположен на корыте пера лопатки на расстоянии 0,5 мм от входной кромки и 27 мм от основания хвостовика (рис. 6, 7).

Микроструктура хром-алмазного покрытия непосредственно на поверхности лопатки представлена на рис. 8.

Композиционное металл-алмазное покрытие состоит из двух слоев: слой никеля и слой хром-алмаза (рис. 9).

Хром-алмазное покрытие имеет неравномерную толщину (рис. 10-13).

Экспериментальные испытания убедительно подтвердили, что все поставленные задачи успешно решены. Следует отметить, что металлы указанной группы являются наиболее технологичными и предпочтительными в применении. Поэтому применение любого металла из указанной группы или их сочетаний будет обеспечивать указанный технический результат. Однако возможно применение и других металлов, подходящих в условиях реализации данного изобретения.

Литература:

1. Алмазоуглеродное вещество и способ его получения, RU №2041165, МПК C01B 31/06, опубликовано 09.08.1995 г.

2. Наноалмаз и способ его получения, RU №2348580, МПК C01B 31/06, B01J 3/08, B82B 1/00, B82B 3/00 опубликовано 10.03.2009 г., Бюл. №7.

3. Алмазоуглеродное вещество и способ его получения, RU №2604846, МПК C01B 31/06, B82B 1/00, B82B 3/00, B82Y 40/00 опубликовано 21.02.2017 г., Бюл. №6.

4. Способ селективной доочистки наноалмаза, RU №2506095, МПК C01B 31/06, A61K 47/04, B82B 3/00, B82Y 5/00 опубликовано 10.02.2014 г., Бюл. №4).

5. Композиционное металл-алмазное покрытие, способ его получения, электролит, алмазосодержащая добавка электролита и способ ее получения, RU №2404294, МПК C25D 15/00 опубликовано 20.11.2010 г., Бюл. №32.

(57) Формула изобретения

1. Композиционное металл-алмазное покрытие, выполненное в виде образованной на поверхности изделия металлической пленки, отличающееся тем, что оно содержит первый слой, выполненный в виде образованной на поверхности изделия пленки металла, выбранного из группы, включающей железо, никель, хром, цинк, бериллий, сурьму, скандий, цирконий, марганец, медь, золото, серебро, платину, палладий или их сочетания, и нанесенный на него второй слой, выполненный в виде металлической пленки из указанной группы металлов с диспергированными в ней частицами синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при массе ядра, выбранной из диапазона от 55 до 93 мас. %, и массе оболочки, выбранной из диапазона от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, несгораемые примеси 0,3-0,9%.

2. Способ получения композиционного металл-алмазного покрытия, включающий осаждение металла и синтетического углеродного алмазосодержащего вещества на поверхность изделия в виде металлической пленки, отличающийся тем, что на поверхность изделия осаждают первый слой посредством химического или электрохимического осаждения, из раствора или электролита соответственно, содержащего источник ионов осаждаемого металла, выбранный из группы, включающей железо, никель, хром, цинк, бериллий, сурьму, скандий, цирконий, марганец, медь, золото, серебро, платину, палладий или их сочетания, затем осаждают второй слой посредством электрохимического осаждения из электролита, содержащего источник ионов осаждаемого металла, выбранный из указанной группы, и дисперсную систему, состоящую из смеси жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и

стабилизатора, причем в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве твердой дисперсной фазы - алмазосодержащую добавку в виде частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при массе ядра, выбранной из диапазона от 55 до 93 мас. %, и массе оболочки, выбранной из диапазона от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, несгораемые примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора используют вещество, выбранное из группы, включающей неорганические электролиты, органические электролиты или их смесь, при этом до и после осаждения каждого из слоев производят промывку поверхности водой, сушку, обработку химическими веществами, механическую обработку, термическую обработку или их сочетание.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что химическое осаждение покрытия осуществляют методом вытеснения, методом гальванической пары, методом химического восстановления или сочетанием указанных методов.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что используют водный раствор или электролит, содержащий вещества, выбранные из группы, включающей неорганическую соль - сульфат, хлорид или цианид, неорганическое цианистое комплексное соединение, неорганическую или органическую кислоту, и, при необходимости, дополнительные ингредиенты, выбранные из группы, включающей хромовый ангидрид, дихромат калия, дихромат натрия, дихромат аммония, бисульфат натрия, углекислый натрий, сернокислый натрий, гидроксид натрия, аммиак, гидроксид аммония, ацетат натрия, ацетат аммония, цитрат магния, цитрат натрия, сахарин, фенолфталеин, бутандиол, трихлорэтиламин, натрийлаурилсульфат, монофосфат цинка, нитрат цинка или их сочетания.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в качестве сульфата используют сульфат натрия, сульфат цинка, сульфат меди, сульфат никеля, сульфат железа, сульфат хрома, сульфат марганца, сульфат аммония, сульфат бериллия, сульфат сурьмы, сульфат скандия, сульфат циркония или их смесь.

6. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в качестве хлорида используют хлорид натрия, хлорид аммония, хлорид железа, хлорид никеля, хлорид хрома (II, III, IV), хлорид цинка, хлорид бериллия, хлорид сурьмы (III, V), хлорид скандия, хлорид циркония, хлорид марганца (II, IV), хлорид меди (I, II), хлорид золота (I, II, III), хлорид серебра, хлорид платины (II, IV), хлорид палладия или их смесь.

7. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в качестве неорганической или органической кислоты используют серную, соляную, хромовую, борную, фтороводородную, цианистоводородную, угольную, азотистую, сероводородную, хлорноватистую, ортофосфорную, акриловую, метакриловую, лимонную, щавелевую, уксусную, муравьиную или их смесь.

8. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в раствор или электролит дополнительно вводят восстановитель, представляющий собой фосфорноватистую кислоту, гипофосфит натрия, гипофосфит кальция, фосфинат аммония или их смесь.

9. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в качестве цианистых соединений используют цианид натрия, цианид калия, цианид меди, дицианоаргентат калия, дицианоурат калия или их смесь.

10. Способ по п. 2, отличающийся тем, что неорганические электролиты выбраны из группы кислот, включающей серную, соляную, борную, фтороводородную,

ортофосфорную, хромовую, цианистоводородную, угольную, азотистую, сероводородную или их смесь, или из группы, включающей гидроксиды натрия, калия, аммония или их смесь, а органические электролиты выбраны из группы кислот, включающей уксусную, муравьиную, лимонную, щавелевую, акриловую, метакриловую

5 или их смесь, или сочетания веществ из различных групп.

11. Способ по п. 2, отличающийся тем, что стабилизатор вводят в дисперсную систему в количестве 0,01-5 г/л дисперсной системы.

12. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве обработки химическими веществами используют обезжиривание, травление, анодное декапирование, сенсбилизацию, активирование или сочетания из них.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что обезжиривание осуществляют веществами, выбранными из группы, включающей водный раствор гидроксида натрия, гидроксида калия или солей щелочных металлов, органические растворители, поверхностно-активные вещества, электролиты электрохимического обезжиривания.

14. Способ по п. 12, отличающийся тем, что травление осуществляют водными растворами серной кислоты, соляной кислоты, фосфорной кислоты, азотной кислоты, фтороводородной кислоты, или их смесью, или электролитами электрохимического травления.

15. Способ по п. 12, отличающийся тем, что анодное декапирование осуществляют в электролите, содержащем источник ионов осаждаемого металла.

16. Способ по п. 12, отличающийся тем, что сенсбилизацию осуществляют растворами солей металлов, выбранных из группы, включающей Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , а в качестве растворителя используют воду, кислоту, этанол или их смесь.

17. Способ по п. 12, отличающийся тем, что активирование осуществляют растворами соединений каталитически активных металлов, выбранных из группы, включающей палладий, платину, серебро, родий, а в качестве растворителя используют воду, кислоту, аммиак, гидроксид натрия или их смесь.

18. Способ по п. 2, отличающийся тем, что при осаждении из электролита концентрация указанного синтетического углеродного алмазосодержащего вещества составляет от 0,05 до 11 г/л электролита.

19. Алмазосодержащая добавка электролита для электрохимического осаждения композиционного металл-алмазного покрытия, содержащая дисперсную систему, отличающаяся тем, что она состоит из смеси жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора, причем в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве дисперсной фазы - алмазосодержащую добавку в виде частиц синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при массе ядра, выбранной в диапазоне от 55 до 93 мас. %, и массе оболочки, выбранной в диапазоне от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, несгораемые примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора используют неорганические электролиты, выбранные из группы кислот, включающей серную, соляную, борную, фтороводородную, ортофосфорную, хромовую, цианистоводородную, угольную, азотистую, сероводородную или их смесь, или из группы, включающей гидроксиды натрия, калия, аммония или их смесь, или органические электролиты, выбранные из группы кислот, включающей уксусную, муравьиную, лимонную, щавелевую, акриловую, метакриловую или их смесь, или

сочетания веществ из указанных групп.

20. Алмазосодержащая добавка по п. 19, отличающаяся тем, что она содержит стабилизатор в количестве 0,01-5 г/л дисперсной системы.

21. Алмазосодержащая добавка по п. 19, отличающаяся тем, что она содержит частицы указанного синтетического углеродного алмазосодержащего вещества в концентрации 0,05-250 г/л дисперсной системы.

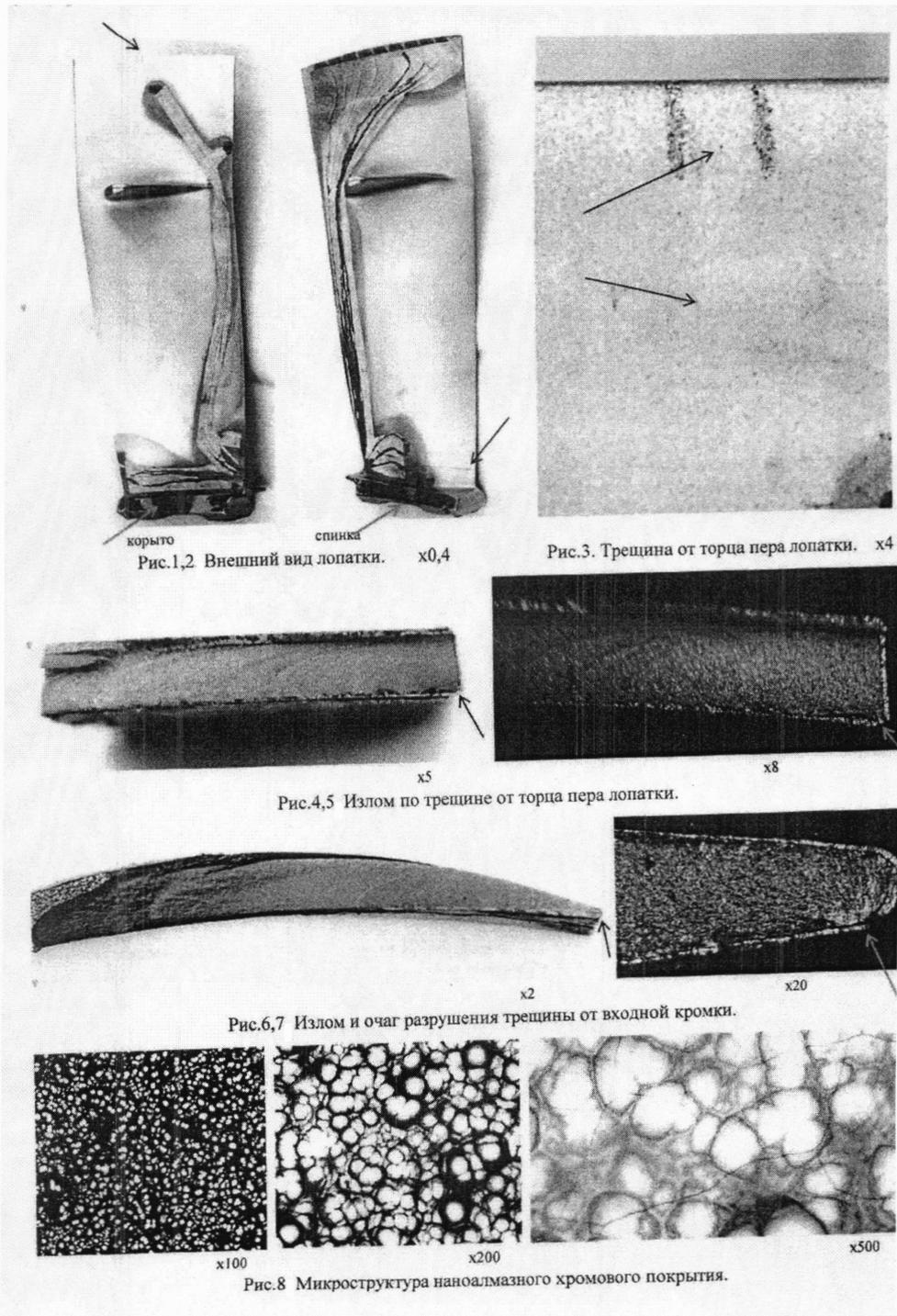
22. Способ получения алмазосодержащей добавки, представляющей собой дисперсную систему, состоящую из смеси жидкой дисперсной среды, твердой дисперсной фазы и стабилизатора, причем в качестве дисперсной среды используют воду, в качестве твердой дисперсной фазы - частицы синтетического углеродного алмазосодержащего вещества, содержащего углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при массе ядра, выбранной в диапазоне от 55 до 93 мас. %, и массе оболочки, выбранной в диапазоне от 7 до 45 мас. %, и имеющего элементный состав по массе: углерод 85,6-95%, водород 1,3-1,5%, азот 1,5-3,0%, кислород 1,9-9,0%, негоряемые примеси 0,3-0,9%, а в качестве стабилизатора используют неорганические электролиты, выбранные из группы кислот, включающей серную, соляную, борную, фтороводородную, ортофосфорную, хромовую, цианистоводородную, угольную, азотистую, сероводородную или их смесь, или из группы, включающей гидроксиды натрия, калия, аммония или их смесь, или органические электролиты, выбранные из группы кислот, включающей уксусную, муравьиную, лимонную, щавелевую, акриловую, метакриловую или их смесь, или сочетания веществ из указанных групп,

включающий отжиг в инертной среде порошка алмазосодержащей шихты, представляющей собой смесь алмазов и неалмазных форм углерода, смешение порошка с водным раствором, содержащим вещество, выбранное из группы, включающей фосфорноватистую кислоту, гипофосфит натрия, гипофосфит кальция, фосфинат аммония или их смесь, или из группы, включающей азотную кислоту, соляную кислоту, серную кислоту, фтороводородную кислоту или их смесь, или из группы, включающей гидроксид натрия, гидроксид калия или их смесь, или сочетание веществ из указанных групп, при температуре 20-270°C, давлении 0,1-8 МПа, ультразвуковом воздействии с частотой 22-42 кГц, вакууме $3,3 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, в течение от 5 мин до 4 ч, отделение полученного продукта от отработанных веществ, отмывание продукта водой при использовании гидродинамической обработки струей воды с давлением 8-15 МПа и ультразвуковой обработки, и добавление стабилизатора до достижения дисперсной системой pH 3,5-7,1.

40

45

1



2

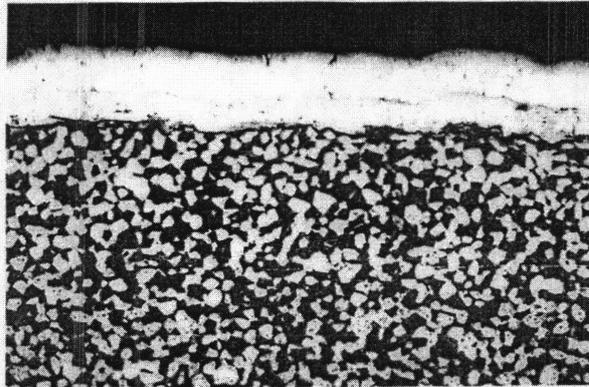


Рис.9 Микроструктура материала лопатки и покрытия. x500

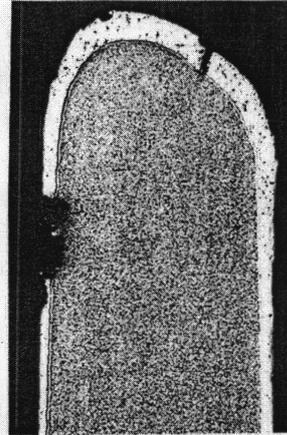


Рис.10 Торец пера. x50

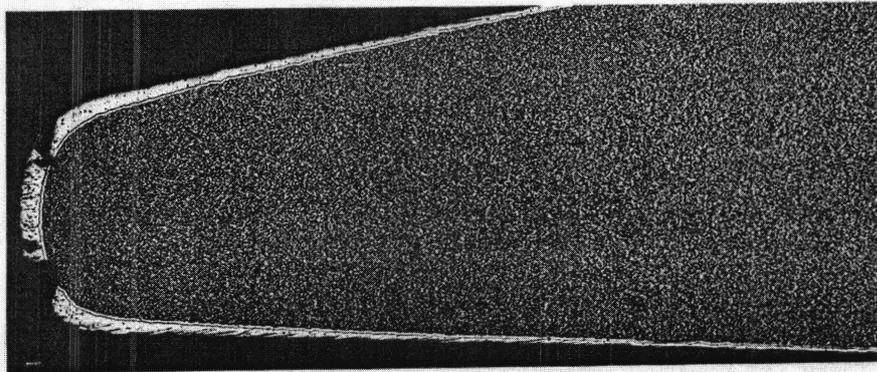
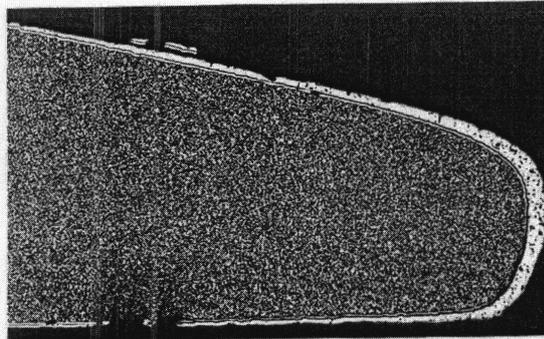
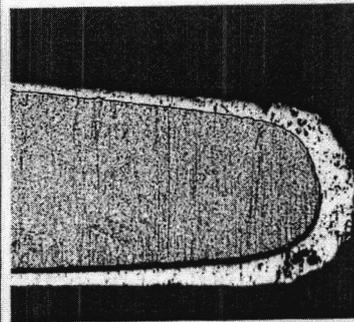


Рис.11 Входная кромка на расстоянии ~37мм от основания хвостовика. x50



на расстоянии ~37мм от основания хвостовика



на расстоянии ~15мм от торца пера

Рис.12,13 Выходная кромка x50