

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



ПОЛУХИН Дмитрий Сергеевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО  
ПОКРЫТИЯ, ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПО РАЗНЫМ РЕЖИМАМ**

Специальность 2.6.1– Металловедение  
и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Гойхенберг Юрий Нафтулович

Челябинск – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1 Процесс химического никелирования.....	13
1.2 Структура Ni-P покрытий после осаждения и термической обработки.....	17
1.3 Механические свойства Ni-P покрытий.....	23
1.4 Адгезия и качество покрытий, наносимых на металлическую подложку.....	28
1.5 Износостойкость Ni-P покрытий.....	29
1.6 Коррозионная стойкость Ni-P покрытий.....	41
1.7 Физические и технологические характеристики Ni-P покрытий.....	50
Выводы по главе 1.....	53
Глава 2. Материал и методика исследования.....	56
2.1 Материал исследования.....	56
2.2 Подготовка образцов для исследований.....	56
2.3 Методики исследования структуры покрытий.....	59
2.3.1 Оптическая металлография и растровая электронная микроскопия.....	59
2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	60
2.3.3 Рентгеноструктурный анализ.....	60
2.4 Стандартный метод контроля сплошности покрытий.....	62
2.5 Методы механических испытаний.....	62
2.5.1 Стандартный метод испытания на одноосное растяжение.....	62
2.5.2 Стандартный метод испытания на микротвердость с дополнениями.....	63
2.5.3 Авторский метод определения интервала трещинообразования.....	64
2.6 Гравиметрический метод определения коррозионной стойкости в	

крайне агрессивных средах.....	66
Глава 3. Выбор и обоснование нагрузки для проведения испытания на микротвердость Ni-P покрытия [94].....	68
3.1 Нормативная и законодательная база проведения испытаний.....	68
3.2 Экспериментальное определение нагрузки при измерении микротвердости Ni-P покрытия .....	72
Выводы по главе 3.....	78
Глава 4. Результаты исследования и их обсуждение.....	78
4.1 Эволюция структуры и свойств композитного никель-фосфорного покрытия при термической обработке [96 – 98].....	78
4.1.1 Исследование кристаллизации аморфного никель-фосфорного сплава.....	78
4.1.2 Структурные превращения, протекающие в покрытии при отжиге.....	80
4.1.3 Исследование микротвердости никель-фосфорного покрытия после термической обработки.....	88
4.1.4 Стойкость материала Ni-P покрытия, подвергнутого кристаллизационному отжигу, к воздействию крайне агрессивных сред.....	94
4.2 Качество Ni-P покрытия после кристаллизационного отжига и особенности применения сталей в качестве подложки [99].....	103
4.2.1 Определение интервала трещинообразования в покрытии.....	103
4.2.2 Особенности применения сталей, используемых в качестве подложки для изготовления деталей.....	107
Выводы по главе 4.....	114
Общие выводы по работе .....	116
Библиографический список.....	118
Приложение. Акт внедрения и апробация результатов работы.....	131

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Требования к качеству основных узлов оборудования, применяемого в транспортировке энергоресурсов, продиктованы стратегическими соображениями с учетом экологической и энергетической безопасности Российской Федерации. В связи с этим количество критериев качества и их уровни из года в год изменяются в сторону ужесточения.

На стадии проектирования инженерные службы при выборе материалов обязаны учитывать полный многофакторный спектр нагрузок и условий работы оборудования. С развитием новых технологий сложность оборудования, способность воспринимать внешние и внутренние воздействия, требования к сроку службы существенно возрастают. Проектировщики сталкиваются с ситуациями, когда для удовлетворения всех эксплуатационных условий узлы или целые агрегаты должны быть изготовлены из материалов со значительной стоимостью. Данный факт ставит под сомнение целесообразность производства такого оборудования, так как экономическая составляющая проекта будет отрицательной.

Увеличение долговечности и гарантия безотказности в течение всего срока службы ответственных деталей стали возможными с появлением технологии нанесения металлических покрытий, свойства которых отвечают конкретным требованиям. В настоящее время освоено достаточное количество методов нанесения металлических покрытий. В качестве покрытий для защищаемых изделий используют чистые металлы, покрытия на основе чистых металлов и многокомпонентные композитные покрытия. Покрытия могут наноситься химическим или гальваническим путем. Выбор зависит от технической возможности и экономической составляющей, от конфигурации деталей и специфики защищаемого материала в каждом отдельно взятом случае. Способ нанесения не влияет на конечные эксплуатационные характеристики деталей

с покрытием при соблюдении технологического процесса, гарантируя обеспечение требуемых свойств.

К ответственным узлам и механизмам оборудования, востребованного в нефтяной и газовой промышленности, предъявляется спектр особых требований относительно используемых материалов: повышенные механические свойства, коррозионная стойкость, высокие показатели прочности и вязкости материала детали одновременно. При этом экономическая составляющая должна укладываться в строго определенные границы и стоимость оборудования должна соответствовать условиям рынка. Таким образом, деталь одновременно должна быть устойчива ко всем видам воздействий в течение всего срока службы.

Решение данной комплексной задачи лежит в плоскости нанесения никель-фосфорных покрытий, обеспечивающих необходимые свойства поверхности, при условии соблюдения требуемых характеристик детали (подложки). Это в свою очередь гарантирует выпуск конкурентоспособной, высокотехнологичной и качественной продукции.

### **Степень разработанности темы исследования**

Химическое восстановление металлов получило активное развитие после второй мировой войны в рамках глобального промышленного роста. Впервые качественный промышленный процесс был освоен в Японии фирмой Kanigen, по сей день являющейся одним из мировых лидеров в области химического никелирования.

С одной стороны, на текущий момент накоплен значительный опыт в области нанесения никель-фосфорных покрытий. Фундаментальные вопросы изучены в работах К.М. Горбуновой и А.А. Никифоровой, М. Шалкаускаса и А. Вашкялиса, К.М. Вансовской и С.А. Вишенкова. Ежегодно выходит порядка 700 статей, включая обзорные, посвященные тематике нанесения чистых и композитных никель-фосфорных покрытий. Среди иностранных ученых выделяются D. Nava, K.G. Keong, D. Ahmadkhaniha, F. Osama и J. Alexis.

С другой стороны, отсутствуют работы, демонстрирующие результаты исследования зависимости формируемых свойств от количественного фазового анализа. Однако на факте наличия дефектов в покрытии и поиске причин их образования за редким исключением акцент не делается вовсе. В связи с этим затруднен поиск информации для развития и совершенствования технологии в условиях реального производства.

На текущий момент остается нерешенным ряд вопросов по качеству деталей, прошедших весь технологический цикл производства, на финишных этапах контрольных операций. Протекающие фазовые превращения в материале покрытия и подложки требуют уточнения в количественных характеристиках, а измерение микротвердости после термической обработки не должно нарушать целостность покрытия.

**Цель работы:** Установление фазового состава композитных никель-фосфорных покрытий с частицами карбидов кремния, формирующегося при термической обработке, сопровождающейся кристаллизацией, который обеспечивает высокую микротвердость, более 1000 HV, в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах и отсутствием поверхностных дефектов.

Для достижения поставленной цели предполагается решить следующие задачи:

1. Проанализировать современное состояние вопроса исследований и контроля качества никель-фосфорных покрытий ответственных деталей, используемых при транспортировке нефти и нефтепродуктов.
2. Выполнить оценку влияния Indentation size effect (ISE) на результаты определения микротвердости никель-фосфорного покрытия с 10% масс. фосфора и 1,0% SiC и определить условия проведения испытаний, обеспечивающих качество покрытия после индентирования, наилучшую стабильность

и воспроизводимость получаемых значений с учетом действующего метрологического законодательства.

3. Изучить закономерности эволюции структуры и свойств никель-фосфорного сплава в зависимости от режима проведенной термической обработки и наличия дисперсной присадки SiC в его составе.
4. Определить допустимый уровень воздействующих на никелированные детали напряжений, превышение которых приводит к нарушению целостности покрытия, и установить зависимость данного параметра от формируемого фазового состава.
5. Разработать оптимальный режим термической обработки никелированных деталей из низкоуглеродистых низколегированных сталей, обеспечивающий требуемый комплекс свойств и характеристик покрытия.
6. Установить зависимость качества поверхности никелированных деталей от структурного состояния стальной подложки.

**Научная новизна** заключается в следующем:

1. Установлено, что для достижения высокой, требуемой по техническим условиям более 1000 HV, твердости композитного никель-фосфорного покрытия с дисперсными карбидами кремния необходимо наличие в структуре 10 – 15 % фосфида никеля  $Ni_3P$ . В то же время для обеспечения в сочетании с высокой микротвердостью высокой коррозионной стойкости в концентрированных серной, азотной, уксусной, ортофосфорной, соляной кислотах и в растворах на их основе требуется 60 – 70 %  $Ni_3P$ .

2. Впервые изучено и определено, что содержание остаточного аустенита в стальной подложке, обусловленное проведением предшествующих технологических операций у производителя листового металлопроката, может являться критерием прогнозирования качества покрытия после его термической обработки по показателю сплошности. При содержании метастабильной фазы до 4% дефекты покрытия отсутствуют, при 4 – 7 % остаточного аустенита ( $\gamma_{ост}$ )

дефекты могут образоваться в течение 1 – 4 недель, а при содержании более 7 % – дефекты выявляются после термической обработки.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в следующем:

1. Подробно изучены особенности и стадии формирования свойств внедренного никель-фосфорного сплава с 10% масс. фосфора. Установлена взаимосвязь фазового состава материала покрытия со свойствами – микротвердостью и коррозионной стойкостью.

2. Определены пороговые напряжения, возникающие в материале подложки, приводящие к растрескиванию покрытия.

3. Выявлены ограничения в применении машиностроительных сталей для химического никелирования. Рассмотрены особенности нанесения покрытия на сталь, определены факторы, способствующие растрескиванию в результате термической обработки.

4. Разработан режим термической обработки деталей, формирующий оптимальную структуру, стойкость к воздействию агрессивных сред и гарантирующий приемлемый и воспроизводимый с учетом установленной неопределенности измерений уровень твердости 1050 HV (необходима выдержка 2 часа при температуре 390 °С).

5. На основании результатов работы произведена корректировка технологии производства и оценен экономический эффект

**Методология и методы исследования** Методологической основой исследования послужили труды отечественных и иностранных ученых, ведущих организаций Российской Федерации в области нанесения никель-фосфорных покрытий с различным содержанием фосфора химическим и электролитическим способами, их структуры, механических, технологических и эксплуатационных свойств, государственные стандарты РФ, а также положения термической



обработки стали и сплавов, теории фазовых превращений, физических методов исследования и теории прочности.

Для достижения поставленной цели и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы: изготовление опытных партий деталей и образцов (механическая обработка, нанесение покрытия, термическая обработка); одноосное растяжение при комнатной температуре; определение микротвердости тонких покрытий методом вдавливания алмазных наконечников; рентгеноструктурный анализ (РСА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); металлографические исследования с применением оптической и растровой электронной микроскопии; гравиметрический метод определения стойкости к воздействию агрессивных сред после суточной выдержки; спектральный и рентгенофлуоресцентный анализ.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Особенности влияния термической обработки на фазовый состав, механические свойства и коррозионную стойкость никель-фосфорного покрытия, наносимого на стальную подложку.

2. Влияние содержания остаточного аустенита в составе стальной подложки на качество никелированных деталей после термической обработки.

3. Пороговые значения упругих напряжений, возникающие в материале подложки при термической обработке и приводящие к растрескиванию никель-фосфорного покрытия.

**Степень достоверности** результатов работы определяется применением комплекса современного научно-исследовательского оборудования и измерительных приборов с действующей поверкой, комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях:

1. XLVIII Международная научно-практическая конференция «Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований», 21 февраля 2022 года, Новосибирск, 2022.
2. Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» (ICMSSTE 2022), 16 – 19 мая 2022, Симферополь, 2022

**Личный вклад соискателя.** Личный вклад соискателя заключается в постановке совместно с научным руководителем цели и задач работы, в проведении исследований. Непосредственно лично автором получены основные результаты диссертационной работы. При непосредственном участии автора проведены рентгеноструктурные исследования, обработка и анализ результатов. Автором выполнено внедрение в производство основных результатов работы на предприятии ООО «Корнет».

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 работ, 4 из которых опубликованы в перечне отечественных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения, содержащего акт внедрения результатов работы. Объем диссертации составляет **132** страниц, включая **59** рисунков, **13** таблиц и библиографический список из **101** наименования.

Первая глава посвящена анализу изученных вопросов нанесения и испытания никель-фосфорных покрытий, зависимостям свойств от используемых в качестве дисперсной присадки материалов. Показано что, несмотря на значительный интерес к обозначенным аспектам со стороны зарубежных исследователей, где выпускается в год более 700 работ, посвященных тематике никель-фосфорных покрытий, на территории Российской Федерации таких работ не более 20 в год, большинство из которых посвящено теме нанесения покрытия, но не исследованиям структуры и свойств. В связи с этим

затруднен поиск информации для развития и совершенствования технологии в условиях реального производства.

Проведен анализ отечественной и иностранной литературы по влиянию способа нанесения Ni-P+SiC покрытий на формируемые свойства в исходном состоянии и после проведения термической обработки. Установлено улучшение всех служебных характеристик – микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости в результате её проведения. Выявлены зависимости свойств покрытия от присутствия в составе электролита дисперсной присадки в виде карбидов, нитридов, оксидов, боридов или сульфидов переходных металлов, а также частиц на основе углерода. Большинство из обозначенных присадок улучшают свойства как исходных, так и термообработанных покрытий. Несмотря на различную природу и принцип действия независимыми друг от друга исследователями получены аналогичные результаты.

Во второй главе приведены основные методы и оборудование, применяемые при выполнении исследований и испытаний.

В третьей главе осуществлен выбор испытательной нагрузки, используемой при определении микротвердости никель-фосфорного покрытия толщиной 60 мкм методом Виккерса с учетом действующего метрологического законодательства и выполнено его обоснование.

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса кристаллизации никель-фосфорного покрытия и формируемого в результате термической обработки фазового состава. Исследовано влияние режима кристаллизационного отжига на размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, величину и размах получаемых значений микротвердости. Произведена оценка стойкости материала покрытия, подвергнутого различным режимам термической обработки, к воздействию крайне агрессивных сред в виде концентрированных серной, уксусной, ортофосфорной и азотной кислот, а также их растворов. Определен характер влияния добавки дисперсной присадки в виде карбида кремния в составе покрытия на коррозионные свойства. Выполнен анализ стойкости Ni-P+SiC покрытия к образованию трещин в результате воздействия

растягивающей нагрузки, имитирующей упругие напряжения подложки, вызванные структурными изменениями в процессе кристаллизационного отжига. Установлена зависимость интервала трещинообразования покрытия от фазового состава. Экспериментально подтверждено наличие трех групп машиностроительных сталей по склонности к трещинообразованию нанесенного на них никель-фосфорного покрытия и определены технологические режимы термической обработки, позволяющие исключить образование дефектов в закристаллизовавшемся покрытии.

Экспериментальная часть работы выполнена в Обществе с ограниченной ответственностью «Научно – технический центр «Конар» (ООО «НТЦ-Конар», г. Челябинск) и на кафедре «Материаловедения и физико-химии материалов» Южно-Уральского государственного университета, г. Челябинск

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Центральной лаборатории материаловедения ООО «НТЦ-Конар», работникам Цеха никелирования ООО «Корнет» и научному руководителю, Гойхенбергу Юрию Нафтуловичу за наставничество и поддержку, помощь и участие в совместном проведении исследований, обработке и анализе полученных результатов.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Нанесение различных видов защитных, декоративных и упрочняющих покрытий занимает значительную область среди применяемых технологических процессов. Это позволяет снизить потери материалов, расход ресурсов на их возмещение и одновременно повышает качество, надежность и долговечность оборудования. Модифицирование поверхности осуществляется рядом известных методов – диффузионных, электролитических, химических и методами лазерной наплавки [1].

По совокупности эксплуатационных и технологических характеристик, часто применяемыми материалами, служащими основой для покрытия, являются никель и хром. В связи с высокой экологической нагрузкой использование хромовых покрытий сокращается. В случае нанесения никелевых покрытий из растворов, гальванические способы уступают химическим по характеристикам пористости, коррозионной стойкости и, несмотря на сложность процесса поддержания раствора в рабочем состоянии, возможностям и технологичности. Нанесение покрытия на детали сложной конфигурации с гарантией стабильности по толщине возможно только химическим способом. Кроме того, данный процесс является менее энергозатратным по сравнению с электролитическим. Также перспективным методом упрочнения и защиты деталей несложной формы и небольших по площади участков является метод лазерной наплавки покрытий на основе никеля. Основным преимуществом такого покрытия являются высокие трибологические свойства при высоких температурах (порядка 1000°C), что делает их незаменимыми при изготовлении и восстановлении деталей для металлургического производства [2 – 5].

Сами по себе чистые никелевые покрытия не позволяют достигать высоких эксплуатационных свойств. По этой причине применяются сплавы никеля с фосфором, бором, вольфрамом. Применение последних двух вариантов технологически сложно и дорого, в отличие от сплава с фосфором.

В настоящее время широко применяются композитные покрытия на основе никель-фосфорного сплава, модифицированные третьей дисперсной фазой.

## 1.1 ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Сущность процесса химического нанесения металлических покрытий заключается в восстановлении металла на поверхности изделий из раствора. Раствор должен состоять из солей осаждаемого металла, восстановителя, комплексообразователя и стабилизаторов рН и раствора, предотвращающего его перевод в нерабочее состояние.

Химическое восстановление металла может протекать до момента исчезновения из раствора ионов металла либо восстановителя. Данная особенность позволяет наносить покрытия любой толщины [6]. Независимо от компонентного состава электролита, процесс требует постоянной корректировки до параметров, обусловленных технологией. Несоблюдение данного требования может привести к утрате работоспособности электролита и необходимости его замены [7].

Процесс осаждения протекает только в случае выполнения ряда условий. Во-первых, он должен протекать только на поверхности покрываемого изделия. Его прохождение в объеме раствора недопустимо. Во-вторых, материал детали должен обладать каталитическими свойствами, то есть являться парой в протекании электрохимической реакции. Это же касается отдельных, заранее подготовленных с применением подходящих материалов, поверхностей. С целью соблюдения установленных условий подбирается соответствующий восстановитель, эффективность которого при отсутствии катализатора была бы достаточной только для протекания процесса на поверхности детали [8].

В настоящее время разработано и внедрено множество составов электролитов для химического никелирования. В качестве укрупненной классификации применяется ранжирование по рН. Установлено две группы составов – щелочные (рН 8 – 10) и кислотные (рН 4 – 6).

Основными восстановителями являются гипофосфит натрия, гидразин или борогидрид натрия. Несмотря на ценные получаемые свойства, применение последних ограничено по следующим причинам: высокой стоимости восстановителя, низкой стабильности раствора и сложности управления процессом. Наибольшее применение в качестве восстановителя получили гипофосфит-ионы, введение которых приводит к включению в состав никелевого покрытия фосфора, способствующего улучшению служебных свойств [8]. Согласно [9], в результате увеличения источника никеля (сульфата никеля) и восстановителя (гипофосфита натрия) происходит ускорение процесса осаждения покрытия. А увеличение комплексообразующей добавки (цитрата натрия), самого используемого в данном качестве, наоборот данный процесс замедляет. В результате установлено, что необходим баланс компонентов, обеспечивающих оптимальное протекание процесса. На рисунке 1 приведены зависимости, полученные в результате проведенных исследований.

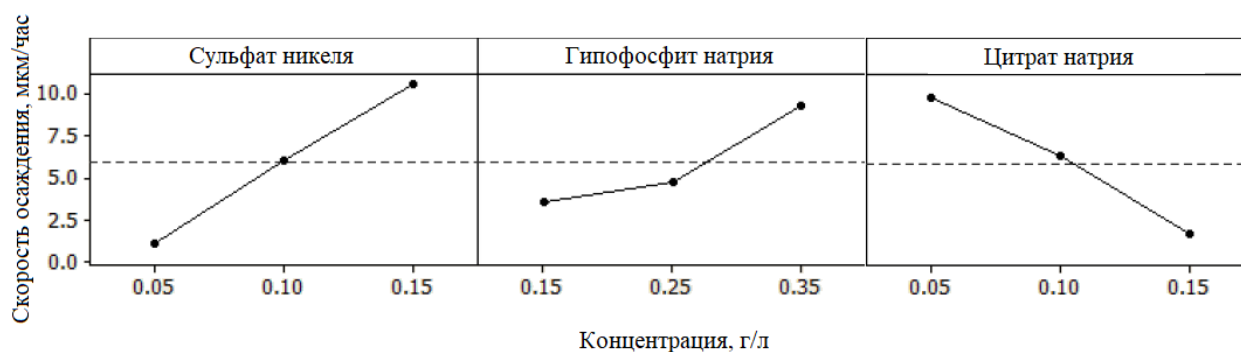


Рисунок 1 – Зависимость скорости осаждения Ni-P покрытия от концентрации основных компонентов раствора [9]

Стоит отметить, что раствор для нанесения никелевого покрытия химическим способом требует постоянного поддержания его стабильности

веществами органического и неорганического происхождения. Необходимость сохранения стабильности электролита – важнейшая особенность данного процесса. С учетом того, что наличие таких добавок приводит к замедлению процесса осаждения, помимо стабилизаторов, в раствор вводят соответствующее количество «ускорителей» [6, 10, 11], а для поддержания установленного технологией уровня pH в раствор добавляют буферные присадки [12].

Таким образом, раствор для химического никелирования многокомпонентный, состоящий из 5–7 наименований. Причем выведение одного из компонентов с целью замены на аналог может приводить к утрате работоспособности раствора и необходимости пересмотра его состава.

Процесс химического никелирования многостадийный. Согласно электрохимическому механизму, восстановление никеля идет по следующей схеме. Первая стадия – окисление гипофосфита при взаимодействии с водой. Как правило, используется фосфорноватистая ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) или фосфористая ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) кислота и их соли. Восстанавливающая способность второй несколько ниже. Реакция протекает на каталитической поверхности и сопровождается, вне зависимости от pH электролита, генерированием электронов и подкислением раствора.

Затем протекает группа катодных процессов – восстановление водорода, восстановление никеля, восстановление гипофосфита до элементарного фосфора. Таким образом, следует учитывать, что часть вводимого гипофосфита расходуется на первый процесс, снижающий эффективность использования восстановителя. В соответствии с результатами [13], в реальных условиях в процессе химического никелирования на 1 моль восстановленного никеля расходуется порядка 3 молей гипофосфита, что соответствует 5,4 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 1 грамм покрытия.

Осажденное покрытие, полученное из щелочного раствора, характеризуется матовым или полублестящим оттенком. Сглаживанию микрорельефа поверхности способствует увеличение количества ионов осаждаемого металла в растворе, при этом наличие стабилизаторов приводит к увеличению шероховатости



поверхности. Различные добавки органического происхождения могут изменять не только зеркальность поверхности, но и уровень внутренних напряжений в покрытии [14]. В случае применения кислотного раствора формируется гладкая полублестящая поверхность.

Как правило, с целью достижения высоких эксплуатационных характеристик, применяются композитные никель-фосфорные покрытия. В качестве присадки выступает дисперсная фаза в виде оксидов, карбидов, диоксидов, боридов или нитридов переходных металлов [15-17], либо таких соединений, как тефлон или алмаз [18, 19]. Во всех указанных работах сообщается о повышении твердости, износостойкости и коррозионной стойкости при добавлении присадок, а также снижение коэффициента трения при этом.

Отдельным направлением модифицирования растворов и исследования покрытий, полученных из них, является применение сульфида молибдена и политетрафторэтилена, являющихся в системе трения сухими смазками, за счет чего улучшаются трибологические свойства покрытия. Установлено [20], что нанесение покрытия протекает при сопоставимых параметрах, однако служебные характеристики возрастают в большей мере. При оптимальной концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе раствора одновременно можно добиться равномерности распределения политетрафторэтилена и скорости осаждения покрытия [21]. Эффект действует до момента сокращения каталитической поверхности и далее рост происходит по классической схеме.

Ввиду отсутствия какой-либо обзорной монографии по современному состоянию вопроса, либо работ, содержащих сравнение влияния одной присадки с действием другой при прочих равных условиях, сделать вывод об оптимальности их применения для тех или иных задач не представляется возможным.

## 1.2 СТРУКТУРА НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Исследования, приведенные в работах [22, 23], свидетельствуют о росте покрытий по слоистому механизму. Формирующиеся сфероиды покрытий сильно вытянуты в плоскости, совпадающей с плоскостью подложки. При этом добавление сульфида молибдена, начиная с концентрации 0,5 г/л, приводит к значительному уменьшению размеров кристаллитов и формированию более упорядоченной структуры [20].

Установлено, что покрытия, осажденные из кислого электролита, характеризуются менее частыми чередованиями слоев, чем в случае применения щелочного раствора.

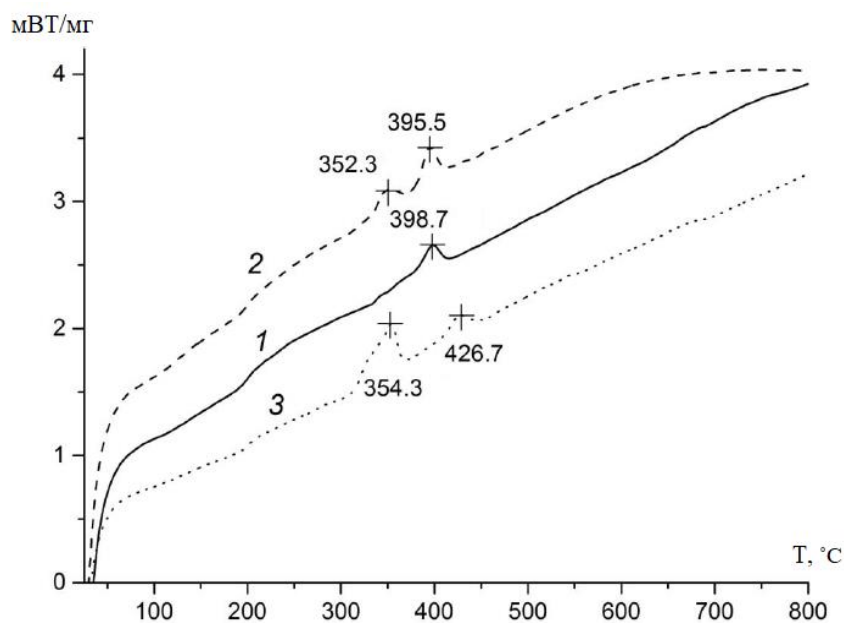
Многими авторами, например, [24, 25], предлагается ориентировочная классификация по содержанию фосфора в покрытии. При концентрациях от 4 до 5 мас. % Р – это низкофосфорные покрытия, имеющие кристаллическую структуру; от 5 до 9 мас. % Р – среднефосфорные с аморфно-кристаллической структурой; покрытия, содержащие более 9 масс. % Р – высокофосфорные, характеризующиеся аморфным состоянием. Согласно результатам работы [26] внедрение фосфора в кристаллическую решетку никеля в небольших количествах (до 5 %) приводит к росту каталитической способности поверхности, далее происходит снижение и выход на «плато» при содержании металлоида на уровне 15 %. Авторы связывают подобное поведение с искажением электронной конфигурации никеля от оптимальной для протекания процесса и переходом в стекловидное состояние с ростом содержания фосфора. В работе [27] подобное явление обосновывается тем, что большое количество фосфора на каталитической поверхности препятствует осаждению большого количества металлического никеля, тем самым затрудняя образование массива с гранецентрированным типом решетки.

Многочисленные исследования особенностей осаждения и характера протекающих при прогреве процессов кристаллизации никель-фосфорного сплава свидетельствуют о различии полученных результатов. Выявлено [28], что покрытия, осажденные с применением фосфористой кислоты и имевшие 9 % фосфора в своем составе, характеризуются смешанной аморфно-кристаллической структурой, а покрытие, осажденное из электролита, содержащего гипофосфит натрия с аналогичным содержанием фосфора, имеет рентгеноаморфную структуру. Это подтверждает то, что состав и структура никель-фосфорных покрытий определяются не только содержанием фосфора, но и способом его получения и характером применяемых компонентов раствора. При этом в работе [29] утверждается, что сплав, содержащий 12 ат. % фосфора, сохраняет преимущественно кристаллическую структуру, а его интерференционная картина сопровождается уширением дифракционных максимумов и уменьшением их интенсивности. Только повышение содержание фосфора до уровня 16 – 20 ат. % приводит к формированию размытых максимумов-галло, характерных для дифракции от аморфных материалов. Авторы объясняют данную зависимость наличием сахараина в растворе никелирования, обеспечивающего получение поликристаллической структуры покрытия вплоть до 7 ат. % фосфора.

Но существуют и обосновываются другие выводы относительно фазовых превращений. По мнению авторов [30], исходный аморфный сплав превращается в пересыщенный кристаллический раствор, который в свою очередь претерпевает превращение в интерметаллическое соединение  $Ni_3P$  до момента возникновения фазового равновесия между фазой никеля и фосфидом никеля. Аналогичные выводы у авторов работы [28], которые установили наличие нескольких пиков на кривых ДСК для покрытий, содержащих 5,5 %, 13 % и 21,5 % фосфора (рисунок 2).

У сплава, содержащего порядка 6 % фосфора, фиксируется только один пик начала кристаллизации в районе 400 °С. Однако рентгеноструктурный анализ прогретого до температуры 350 °С сплава подтвердил разложение исходной

структуры на смесь фосфида никеля  $Ni_3P$  и металлического никеля. Увеличение содержания фосфора в исходном сплаве приводит, по данным рентгеноструктурного анализа, к снижению концентрации никеля.



1 – содержание фосфора 5,5 ат. %; 2 – 13,0 ат. %; 3 – 21,5 ат. %

Рисунок 2 – Кривые ДСК Ni-P покрытий [28]

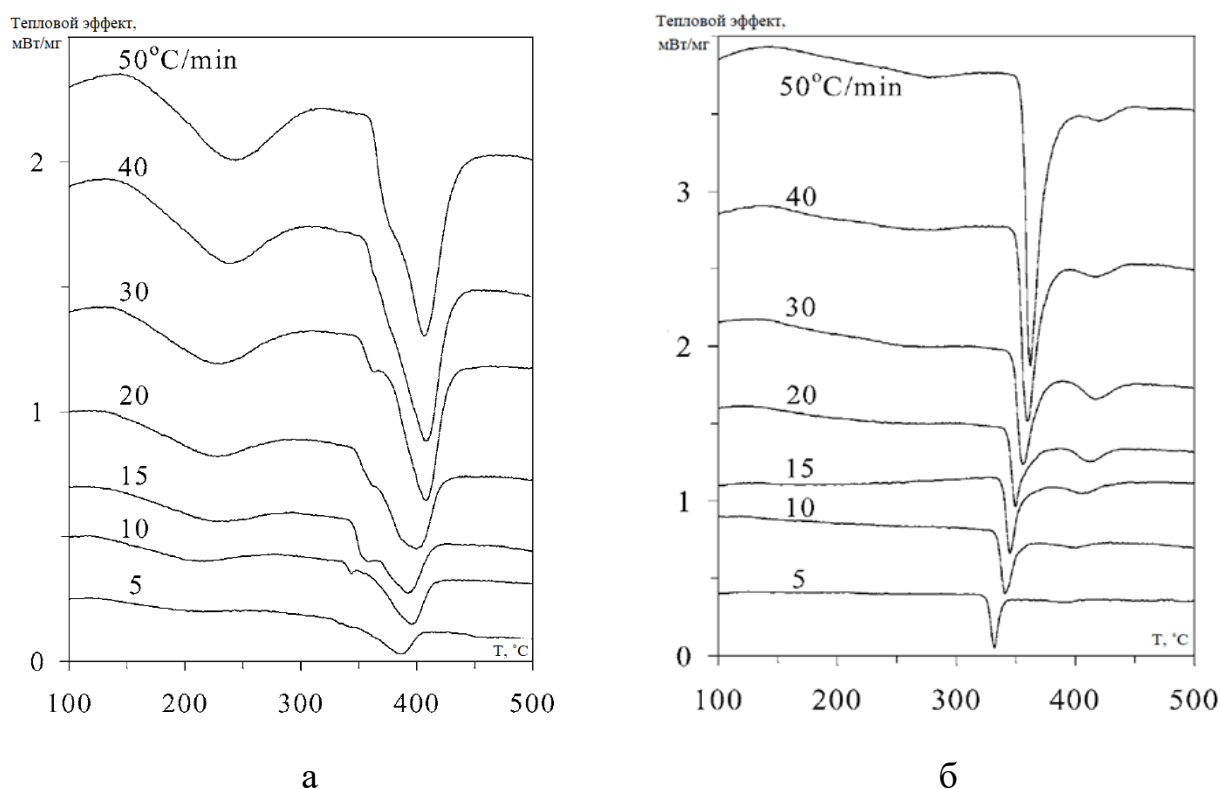
При увеличении фосфора в составе покрытия до 13 % (и более) превращения проходят через промежуточные фазы  $Ni_5P_4$  и  $Ni_2P$ , образующиеся в интервале температур от 250 до 300°C. Также установлено наличие переходной фазы  $Ni_{12}P_5$  при более низкой температуре [31].

Противоречия в результатах дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа, описанные в работах [31, 32], обусловлены наличием в структуре свежееосажденного сплава некоторой доли нанокристаллического никеля с ГЦК-решеткой, превращения которого не чувствительны для метода ДСК, однако чувствительны для РСА. Кроме того, по мнению авторов [33], скорость нагрева образцов при проведении ДСК-анализа также вносит поправку в фиксируемую температуру экзотермической реакции (рисунок 3) покрытий с низким (от 3 до 5 масс. %) и средним (от 5 до 8 масс. %) содержанием фосфора в качестве смещения максимумов и их величины.

Процесс кристаллизации обоих типов покрытий протекает по схеме: «аморфная фаза + кристаллический ОЦК–никель» → «ГЦК–никель + фосфид никеля».

По результатам РСА выдвинута гипотеза [27], что частицы второй фазы в виде оксидов церия  $\text{CeO}_2$  и титана  $\text{TiO}_2$ , как и нитриды кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , не влияют на структуру химической матрицы Ni-P независимо от наличия термообработки.

Подтверждение гипотезы осуществлялось методом просвечивающей электронной микроскопии, когда для чистого никель-фосфорного покрытия и покрытия, содержащего дисперсные добавки, демонстрировалась идентичная дифракционная картина матрицы. Во втором случае лишь фиксировался факт наличия кристаллических дисперсных частиц в виде точек на диффузионных кольцевых рефлексах, свидетельствующих об аморфной структуре матрицы.



а – низкофосфорные покрытия; б – среднефосфорные покрытия

Рисунок 3 – Кривые ДСК для Ni-P покрытий

при различных скоростях нагрева [33]

В работе [34] подтверждаются выводы других исследователей по результатам РСА покрытий с разной концентрацией карбида титана (рисунок 4).

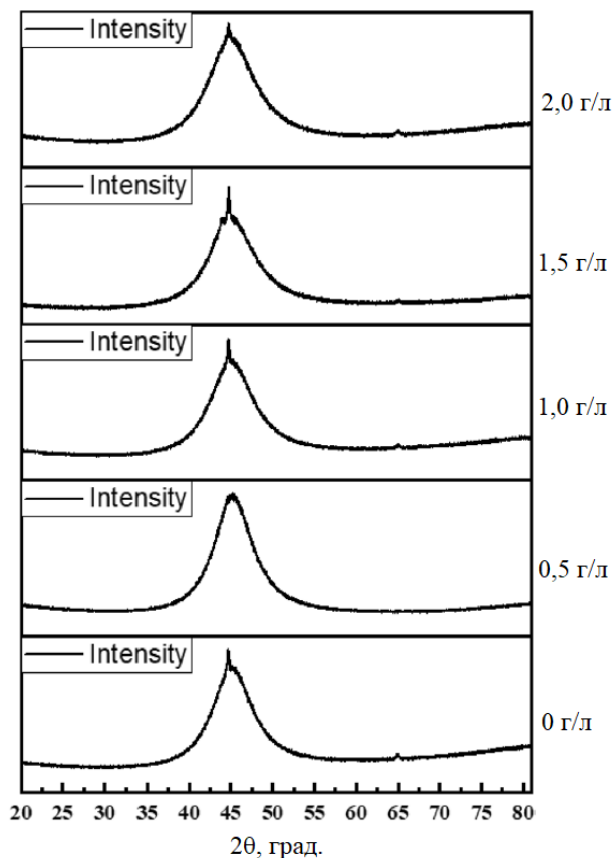


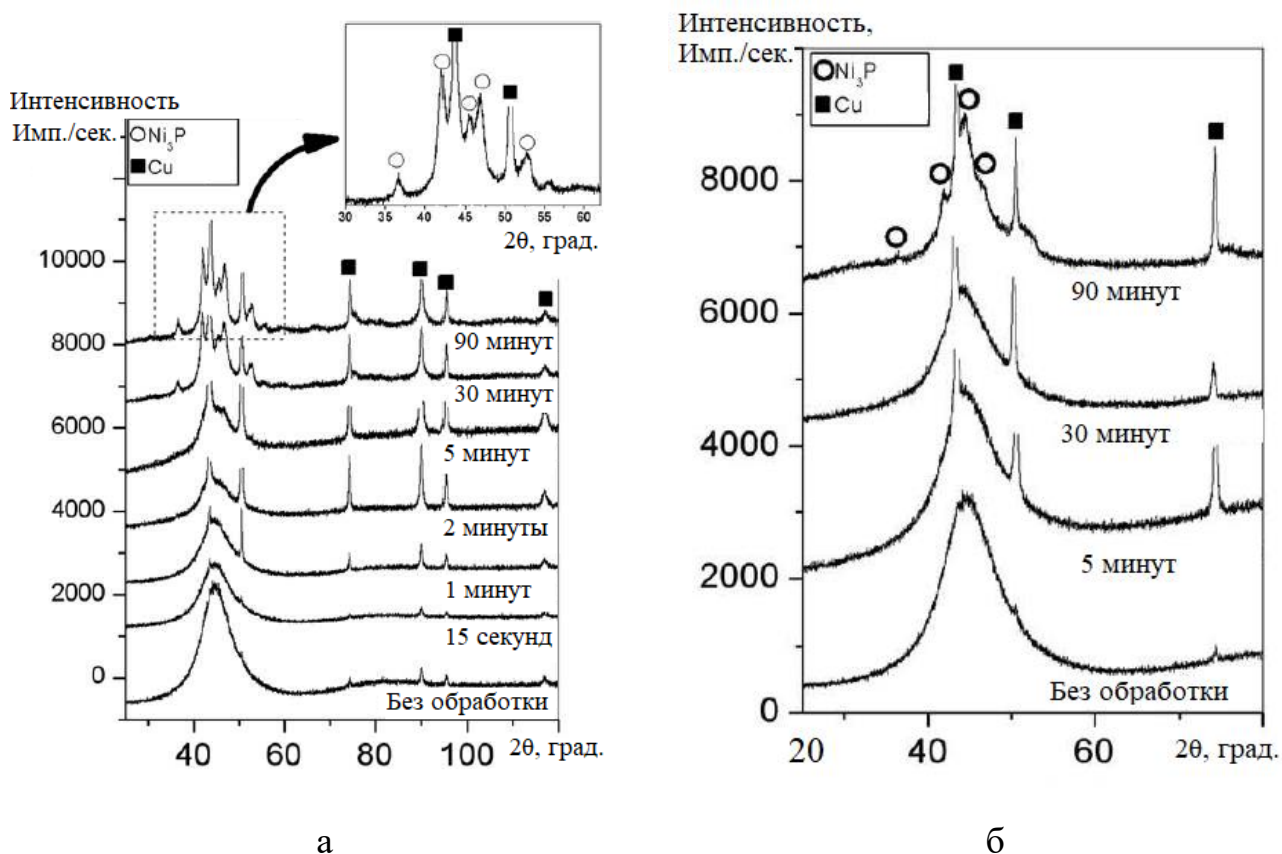
Рисунок 4 – Интерференционная картина, полученная на покрытиях Ni-P с различным содержанием карбида титана [34]

Примечательным является наличие интерференционных максимумов над рентгеноаморфным гало, по всей видимости, от нанокристаллического никеля, содержащегося в исходной матрице, при всех содержаниях дисперсной фазы и даже без ее добавления, исключая концентрацию 0,5 г/л.

На основании этого можно сделать предположение о «замазывании» наноразмерных никелевых включений более плотной матрицей, не содержащей карбида титана. При дальнейшем увеличении концентрации TiC осаждение происходит быстрее, кристаллы Ni не успевают зарастать матрицей, что приводит к наличию его пиков на рентгенограмме.

Наличие дисперсной фазы SiC в составе электролита не оказывает влияния на структуру и морфологию свежесоздаваемых покрытий [35]. Изменения проявляются только после термической обработки.

Установлено [36], что, помимо теплового воздействия, структурные изменения в никель-фосфорных покрытиях может вызывать интенсивная пластическая деформация, заключающаяся в бомбардировании поверхности покрытых медных дисков стальными шарами. Серия 1 выполнялась шарами диаметром 6,35 мм в течение определенных интервалов времени. В серии 2 использовались шары диаметром 1,59 мм. После воздействия шарами в течение разного времени на поверхности изделий методом РСА выявлено присутствие интерметаллической фазы  $Ni_3P$ , как после термической обработки покрытий (рисунок 5).



а – диаметр шаров 6,35 мм; б – диаметр шаров 1,59 мм

Рисунок 5 – Дифрактограммы покрытий, после обработки стальными шарами [36]

В случае применения более крупных шаров, уже в первые минуты происходил разлом покрытия и его частичное удаление, а затем прилипание к поверхности и повторный перенос материала на подложку. В связи с тем, что частицы  $\text{Ni}_3\text{P}$  тверже медной основы, они внедряются в ее поверхность посредством интенсивного механического осаждения, формируя неравномерный слой со средней твердостью 17 ГПа через 90 минут воздействия. В случае применения шаров меньших размеров не происходит «открашивания» покрытия, а фазовые превращения происходят в точках контакта. При этом часть покрытия остается недеформированной и нанокристаллизация не происходит, а среднее увеличение твердости составляет немногим более 7 ГПа.

Таким образом, ввиду большого количества вариантов получения никель-фосфорных покрытий и их составов, также велико разнообразие формирующихся структур и особенностей их морфологии, что в конечном итоге сказывается на эксплуатационных характеристиках, достигаемых в результате проведения кристаллизационного отжига. Несмотря на значительное количество работ, отсутствует четкий критерий, дающий возможность прогнозировать структуры и, как следствие, свойства покрытий. Все результаты имеют достаточно широкие границы неопределенности и допущения.

### **1.3 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В исходном состоянии никель-фосфорные покрытия характеризуются сравнительно невысоким уровнем механических свойств и микротвердости, которая составляет от 400 до 500 HV. Однако, согласно работам [2-5, 17-21, 34, 35, 37], введение в состав покрытия карбидов, нитридов или оксидов переходных металлов приводит к увеличению твердости до уровня 800 HV. Авторы работ [32, 34] связывают данное явление с тем фактом, что введение дополнительных



присадок в никель-фосфорное покрытие приводит к закреплению их частицами границ имеющихся зерен и объемов. При этом пластичность и прочность в исходном состоянии в значительной степени зависят от содержания (до 7 %) фосфора в покрытии. При дальнейшем увеличении концентрации фосфора изменения незначительны. В работе [38] получены аналогичные результаты. Добавление незначительного количества фосфористой кислоты (2 г/л) привело к увеличению твердости в 2,5 раза – с 300 до 700-800 НВ. Дальнейшее увеличение концентрации донора фосфора в электролите до 10 г/л никак не сказывается на твердости свежесосажденного покрытия. Изменение условий осаждения также не приводило к изменению твердости.

Согласно [6] модуль упругости чистого никелевого покрытия составляет от 150 до 210 ГПа. Результаты введения фосфора в сплав от 3 до 6 масс. % не указаны, но при дальнейшем увеличении концентрации фосфора до 9 масс. % модуль упругости составляет от 120 до 200 ГПа, что сопоставимо с данными для чистого покрытия. В то же время введение в состав сплава карбида кремния увеличивает модуль упругости до 230 ГПа, как это следует из результатов работы [35]. Заметим, что для большинства сталей, используемых для деталей машиностроения, он составляет от 180 до 240 ГПа.

Согласно [34], увеличение твердости при добавлении карбида титана носит экстремальный характер. Когда максимальная твердость свежесосажденного покрытия составляет 593 НВ, концентрация дисперсной присадки оказывается 1,5 г/л. Дальнейшее увеличение содержания присадки до 2,0 г/л приводит к снижению твердости. Авторы связывают такую зависимость с влиянием дисперсионного упрочнения. При увеличении количества дисперсной фазы происходит образование ее сегрегаций и ухудшение несущей способности покрытия. По результатам последующих замеров данная гипотеза была подтверждена.

По результатам исследования [29] утверждается, что в случае получения осадков никель-фосфорного сплава из электролита, содержащего сахарин, наблюдается критическая зависимость микротвердости от содержания фосфора.

Показано, что в присутствии сахарина микротвердость никелевого покрытия составляет порядка 400 HV, в то время как введение 1 ат. % фосфора приводит к увеличению микротвердости до уровня 710 HV. Дальнейшего роста микротвердости в результате повышения содержания фосфора не наблюдается.

Наиболее значительные изменения механических характеристик происходят в результате термической обработки сплава. Особенно резкие изменения заметны в сплавах, содержащих более 8% фосфора. Это связано с кардинальным изменением структурно-фазового состава [22].

Изучение изменений, протекающих в структуре осажденного сплава при воздействии температуры, в зависимости от рН электролита и содержания фосфора в составе, показало, что основные превращения происходят в температурном интервале от 360 °С до 438 °С [39]. Максимальное значение твердости достигается при нагреве до температур от 380 °С до 400 °С и соответствует завершению выделения фосфида никеля  $Ni_3P$ . Дальнейший нагрев приводит к укрупнению кристаллитов  $Ni_3P$ , релаксации внутренних напряжений и снижению уровня искаженности решетки основной матрицы. В [18] явление снижения твердости по мере роста температуры объясняется коагуляцией интерметаллической фазы. Это приводит к уменьшению количества твердых участков и улетучиванию фосфора с поверхности из-за высокой температуры.

Исследования изменения твердости от режима термической обработки, проведенные другими авторами, показывают сопоставимые результаты [18, 32]. Часовая выдержка при температуре 400 °С приводит к увеличению твердости до 1000 – 1200 HV в зависимости от состава сплава.

При исследовании влияния термической обработки и легирования на микротвердость никель-фосфорного сплава, содержащего 8,22 масс. % P, получены данные [40], свидетельствующие о максимальном приросте исследуемого параметра при использовании оксида алюминия  $Al_2O_3$  сферической формы. Форма в виде неправильных частиц или волокон также приводила к большему увеличению микротвердости, чем применение частиц SiC или присутствие бора в растворе. В исходном состоянии твердость покрытия

без добавок на 25 % ниже, чем в случае применения сферических частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После часовой выдержки при 400 °С твердость всех исследованных покрытий находится в пределах от 1136 до 1248 HV, что в очередной раз доказывает приоритетное влияние содержания фосфора и режима термической обработки на формирование необходимой структуры и твердости.

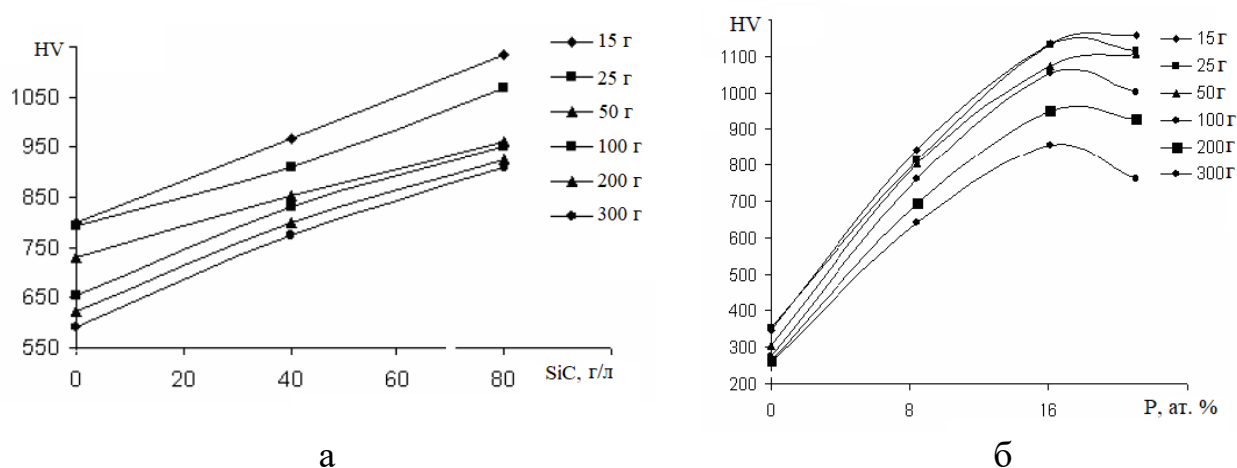
Авторы [41] считают, что разнородные фазовые границы более эффективно подавляют движение дислокаций за счет большей несовместимости деформаций и плотности геометрически необходимых дислокаций. Объемная усадка вследствие кристаллизации никеля и осаждения фосфида может вызвать внутренние напряжения и трещины, которые влияют на значения микротвердости. В [42] в качестве причин повышения твердости был приведен аргумент, что весь фосфор не выпадает в осадок, поскольку структура состоит из фосфида  $\text{Ni}_3\text{P}$  и некоторой сегрегации фосфора на границах зерен, которая также может способствовать их укреплению и созданию препятствий для дислокационного движения структуры. Но по результатам работы [43] эту гипотезу отвергли, сославшись на данные своего исследования. Методами просвечивающей электронной микроскопии было установлено отсутствие различий по содержанию фосфора между границами и телом зерен. При этом делается существенная оговорка, что утверждение относится к сплаву, содержащему 5 мас. % P, который подвергали отжигу при 400 °С. Таким образом, в открытых источниках нет данных, подтверждающих вышеуказанное утверждение для всех составов никель-фосфорных сплавов, гарантирующих независимость результата от типа раствора, способа нанесения и наличия третьей фазы.

В работе [44] приведены результаты подробных исследований твердости покрытий в зависимости от режима термической обработки. Установлено, что максимальная твердость достигается за 10 минут при температуре 400 °С. Увеличение выдержки никак не сказывается на значениях получаемой твердости. Аналогичная твердость на данном составе сплава достигается при увеличении выдержки до 2 часов при температуре 300 °С. Полученные результаты позволяют

применять отжиг при более низких температурах для изделий, свойства материала которого могут деградировать при более высоком нагреве. В соответствии с [6] термообработка сплава, содержащего 9 мас. % фосфора, при температуре 288 °С в течение 18,5 часов повышает твердость до 920 HV, тогда как 28-часовая выдержка при температуре 232 °С увеличивает твердость покрытия от исходной 480 до 800 HV.

Результаты трудов [45] также подтверждают общие выводы о влиянии термической обработки и ее температуры на свойства никель-фосфорных сплавов. Полуторачасовая выдержка при 300 °С позволяет достичь твердости порядка 1000 HV, в то время как повышение температуры снижает ее.

В работе [46] рассматривается влияние увеличения нагрузки при индентировании на результаты измерения твердости - Indentation size effect (ISE). Установлено, что разница в твердости, определенной при 15 и 300 граммах, составляет порядка 350 единиц, что неприемлемо ни для каких средств и условий измерения и требует дальнейших уточнений.



а – от содержания дисперсной фазы SiC в растворе при 20% ат. Р;  
б – от содержания фосфора при 40 г/л SiC

Рисунок 6 – Зависимость твердости никель-фосфорного покрытия при разной нагрузке [46]

Кроме того, не указана толщина покрытия, подвергнутого испытанию на твердость. В преамбуле статьи дан лишь диапазон толщин от 5 до 60 мкм. Соответственно, для каждой толщины есть ограничения по применяемым

нагрузкам. Вместе с тем, общая тенденция увеличения твердости (независимо от применяемой нагрузки) от концентрации фосфора при одном содержании дисперсной фазы, как и при увеличении количества дисперсной фазы при константном фосфоре, закономерны и согласуются с результатами других исследователей.

#### **1.4 АДГЕЗИЯ И КАЧЕСТВО ПОКРЫТИЙ, НАНОСИМЫХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ**

При нанесении никель-фосфорных покрытий не протекают диффузионные процессы, поэтому одной из их основных технологических характеристик является хорошее сцепление с подложкой. Кроме того, каталитическая активность поверхности имеет предельно острую зависимость от состояния поверхности [47, 48]. Качественное нанесение никель-фосфорного покрытия невозможно на сильно окисленную поверхность, поверхность с окалиной, жировыми загрязнениями и механическими повреждениями. Также наличие различных загрязнений в виде пыли или частиц абразива на поверхности подготовленных деталей ухудшают качество нанесенного покрытия и ускоряют старение электролита. Установлено, что поверхность деталей, подвергнутых пескоструйной обработке, обладает лучшим сцеплением с покрытием. В результате проведения исследования [49], было показано, что химический метод нанесения покрытия, по сравнению с электролитическим, обеспечивает возможность образования осадка в микроуглублениях поверхности подложки.

Вторым фактором, определяющим сцепление покрытия с основой, является термообработка. В результате атомарного взаимодействия металлов (подложки и покрытия) и взаимной диффузии достигается высокий уровень адгезии. Установлено [49, 50], что после термической обработки состав отличается от исходного. Сосредоточение фосфора происходит во внешнем слое, а никель

и железо взаимно диффундируют на 5-7 мм вглубь основы и покрытия. В исходном состоянии фосфор распределен равномерно, а взаимная диффузия отсутствует.

Исследованием [51] установлена зависимость величины адгезии никель-фосфорного покрытия, наносимого в течение 120 минут на пластины из мартенситной нержавеющей стали, от толщины покрытия. Адгезия изменяется от 0,8 МПа (для покрытия толщиной 0,044 мкм) до 1,9 МПа (для 0,164 мкм). Это подтверждает теорию слоистости структуры покрытия, когда по мере увеличения количества слоев снижается общая пористость, и улучшаются показатели, определяемые механическими методами.

На территории Российской Федерации установлены требования и правила [52] определения адгезии металлических покрытий методом изгиба-перегиба специальных плоских образцов, подготовленных по технологии, аналогичной основным деталям. Образец изгибают до угла  $90^\circ$  в одну, а затем в другую сторону до излома. Отслаивание не допускается, а наличие трещин не учитывается. Также по данному стандарту осуществляется контроль сплошности, заключающийся в смачивании поверхности и выдерживании на ней в течение 5 минут реактива на водной основе, состоящего из синеродистого железа и хлористого натрия. В случае наличия пор или трещин на поверхности деталей с покрытием, на фильтровальной бумаге появляются четкие синие следы, повторяющие форму, размеры и ориентацию выявленных дефектов.

## **1.5 ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

По сравнению с никелевыми покрытиями, полученными с использованием электрического тока, износостойкость химически осажденных сплавов значительно выше, а в условиях сухого трения их износ на порядок ниже. В соответствии с [6] наибольшей износостойкостью обладают покрытия,

содержащие от 7 мас. % фосфора, прогретые до температуры 600 °С. В этом случае твердость несколько ниже, чем у того же сплава, отожженного при температуре 400 °С. Считают, что уменьшение износостойкости при одновременном увеличении твердости связано с наличием хрупких фосфидов. Однако по мере увеличения содержания фосфора стойкость покрытия, подвергнутого кристаллизационному нагреву, к износу увеличивается, в то время как в нетермообработанных либо обработанных при низких температурах образцах аналогичное повышение приводит к увеличению износа.

Аналогично установленным изменениям твердости, износостойкость никель-фосфорных покрытий также может быть увеличена за счет армирования матрицы дисперсными абразивными частицами. Это могут быть карбиды кремния, титана, тантала, циркония, оксиды алюминия, титана, бориды и так далее. В этом случае механизм увеличения износостойкости объясняется деламинацией износа [31]. В связи с наличием инородных для покрытия твердых частиц в приповерхностном слое нарастает плотность дислокаций, и возникающие в результате воздействия пустоты и трещины объединяются, в результате чего происходит локальное листовидное выкрашивание. Также было установлено, что наличие в составе покрытия наноалмазов размером 3-6 мкм обеспечивает наименьшую скорость износа покрытия. Наличие 3% MoS<sub>2</sub> в составе никель-фосфорного покрытия при испытании блока на кольце с грузом 2 кг значительно уменьшает износ и коэффициент трения, в то время как применение груза 8 кг на порядок увеличивает износ покрытия и контр-тела.

К согласию с данным тезисом пришли авторы [14], установив зависимость коэффициента трения от режима термообработки. На рисунке 7 приведена зависимость коэффициента трения от числа циклов испытания покрытия в исходном и термообработанном при разных режимах состояниях.

В работах [53, 54] подробно изучена износостойкость никель-фосфорного покрытия, подвергнутого часовому отжигу при 400 °С, с применением машины трения с возвратно-поступательным (п. 1-3, таблица 1) и вращательным движениями (п. 4-5, таблица 1) при трении в сопряженной паре со сталью

30ХГСА. Также выполнено сопоставление с аналогичной характеристикой хромового покрытия.

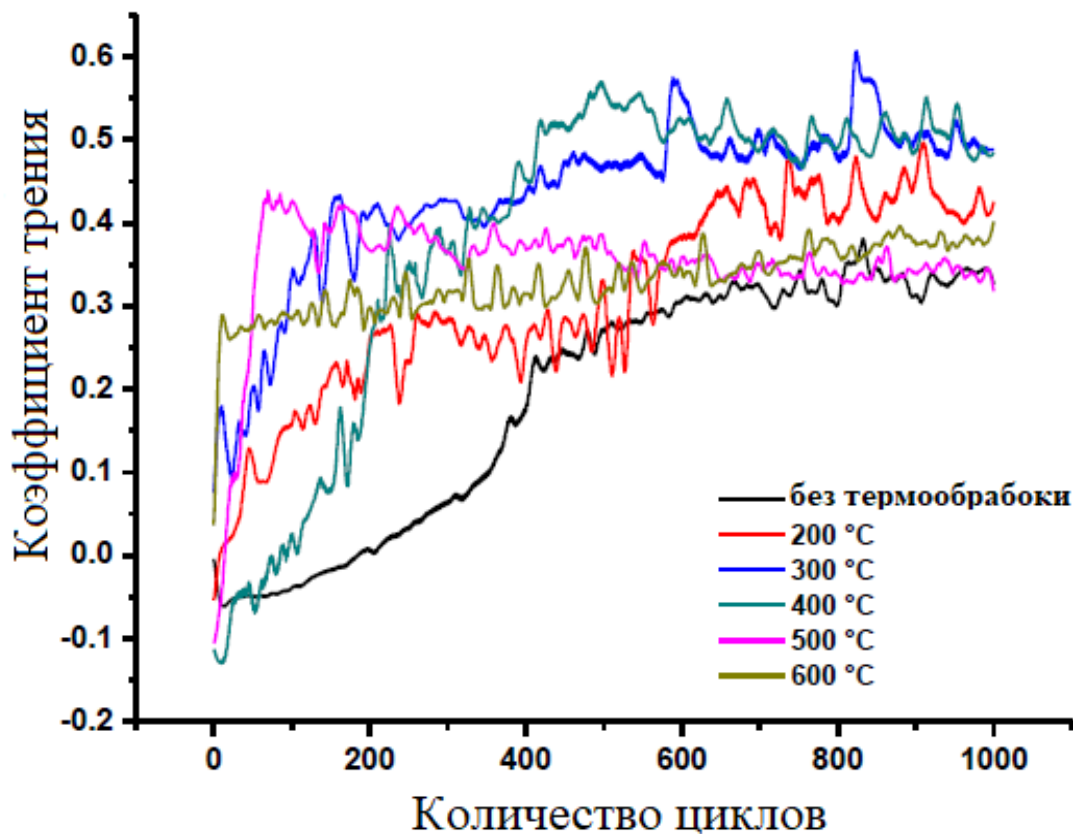


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента трения от количества циклов испытания и режимов термообработки [14]

Исходя из представленных данных, электроосажденный хром имел несколько большую износостойкость, чем Ni-P покрытие, но при этом износ стального контр-тела был гораздо меньше, чем в сопряжении с хромовым покрытием. Также в этих работах приводятся данные по коэффициенту трения: по баббиту – от 0,024 до 0,09, по чугуну – от 0,025 до 0,08, по бронзе – от 0,02 до 0,06.



Таблица 1 – Данные по износостойкости никель-фосфорного покрытия по результатам работ [53, 54]

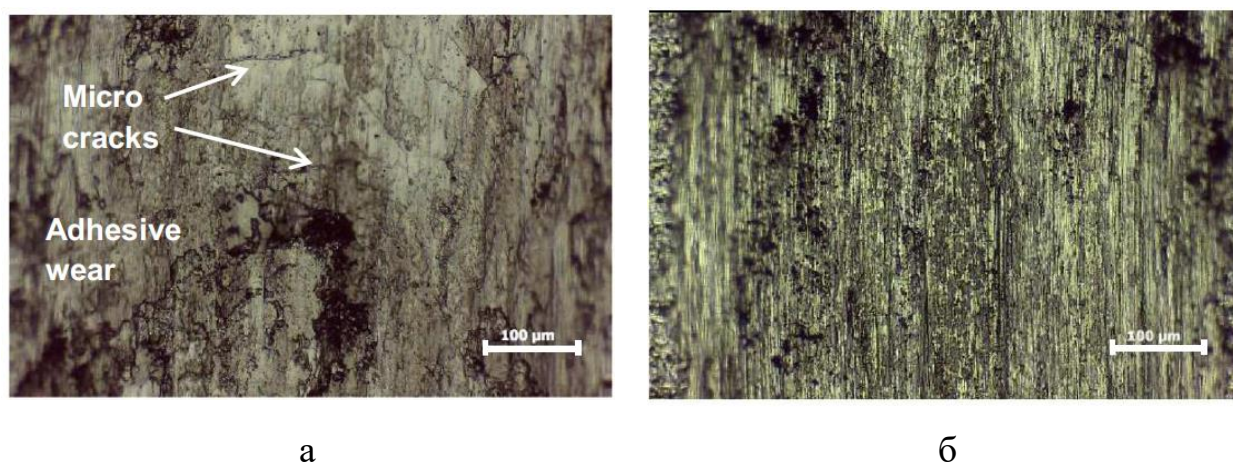
Условия испытаний			Образцы в трущейся паре	Потеря массы, мг	Общая потеря, мг
Нагрузка, МПа	Смазка	Прод-ть, ч			
5	Спирто-глицери-новая	20	1. Сталь 30ХГСА	2,3	5,9
			2. Сталь с Ni-P	3,6	
			1. Сталь 30ХГСА	0,5	2,5
			2. Сталь с Cr	2,0	
10	Масло АМГ-10	20	1. Сталь 30ХГСА	0,8	7,8
			2. Сталь с Ni-P	7,0	
			1. Сталь 30ХГСА	1,8	44,3
			2. Сталь 30ХГСА	42,5	
1	Без смазки	10	1. Сталь 30ХГСА	20	36
			2. Сталь с Ni-P	16	
			1. Сталь 30ХГСА	39	47
			2. Сталь с Cr	8	
5	Масло МС-20	100	1. Сталь 30ХГСА	1,0	32,6
			2. Сталь с Ni-P	31,6	
			1. Сталь 30ХГСА	7,7	25,2
			2. Сталь с Cr	17,5	
10	Масло МС-20	100	1. Сталь 30ХГСА	1	84
			2. Сталь с Ni-P	83	
			1. Сталь 30ХГСА	3	21
			2. Сталь с Cr	18	

В работе [55] формулируются четыре основных условия применения никель-фосфорных покрытий, полученных химическим способом, в качестве износостойкого материала:

1. Вращающийся ролик должен иметь покрытие с большей твердостью, достигаемой за счет термической обработки, чем сопрягаемая поверхность;
2. Поверхности должны быть гладкими и иметь смазку;
3. Для достижения наилучших результатов содержание фосфора в покрытии должно составлять не менее 10 мас. %, и обязательно должна быть проведена термическая обработка на максимальную твердость;
4. При действии больших усилий сдвига и при действии высоких нагрузок данный тип покрытия не подходит.

Результаты [56] коррелируют с указанными выше утверждениями, подтверждая сокращение износа при увеличенной на 50 % нагрузке

для термообработанного покрытия по сравнению с исходным. К аналогичным выводам приходят авторы работ [57, 58], за исключением того момента, что, по их мнению, не только термическая обработка, но и наличие дисперсной карбидной фазы способствует улучшению трибологических свойств покрытия. Установлено, что увеличение содержания SiC в составе покрытия приводит к изменению морфологии поверхности износа с классического адгезионного на абразивный (рисунок 8). Испытания проводились до термической обработки.

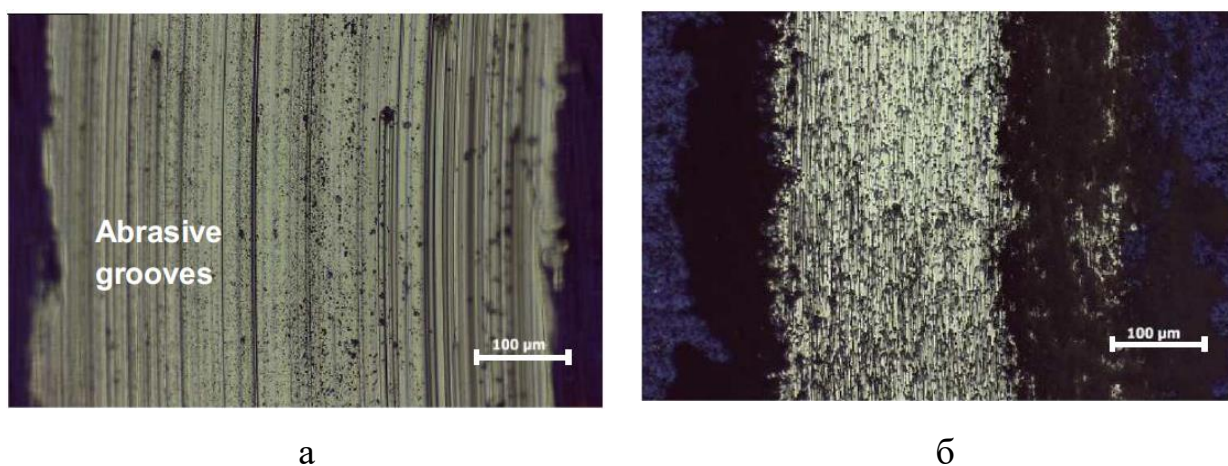


а – чистое Ni-P покрытие; б – покрытие, содержащее 24% SiC

Рисунок 8 – Морфология поверхности образцов, подвергнутого испытанию на износ в идентичных условиях [58]

Наличие микротрещин на образце без SiC объясняется большей мягкостью покрытия по сравнению с композитным или термообработанным. Это способствует проявлению микросдвига относительно подповерхностного слоя под действием циклической нагрузки. Отслоение подслоя из-за адгезионного износа согласуется с результатами исследования [36], подтвердившими перенос материала покрытия на контр-тело. На поверхности образца с карбидом кремния наблюдаются плотные параллельные микроцарапины, свидетельствующие об абразивном износе, который происходит вследствие прокатки вырванных твердых частиц, что способствует появлению третьего тела в системе трения и износу покрытия.

После термической обработки в течение 1 часа при 400°С износ покрытия, не имевшего в своем составе дисперсную фазу, переходит на абразивный тип, вызванный выкрашиванием твердой фазы, и ее последующего использования в качестве третьего тела в системе трения. В результате увеличения содержания SiC в покрытии, со стороны контр-тела возникает полировальное абразивное действие, что способствует образованию легких параллельных царапин (рисунок 9). Частицы карбида кремния, закрепляясь в кристаллизованной матрице, оказывают высокое сопротивление контактному давлению скольжения ролика.



а – чистое Ni-P покрытие; б – покрытие, содержащее 24% SiC

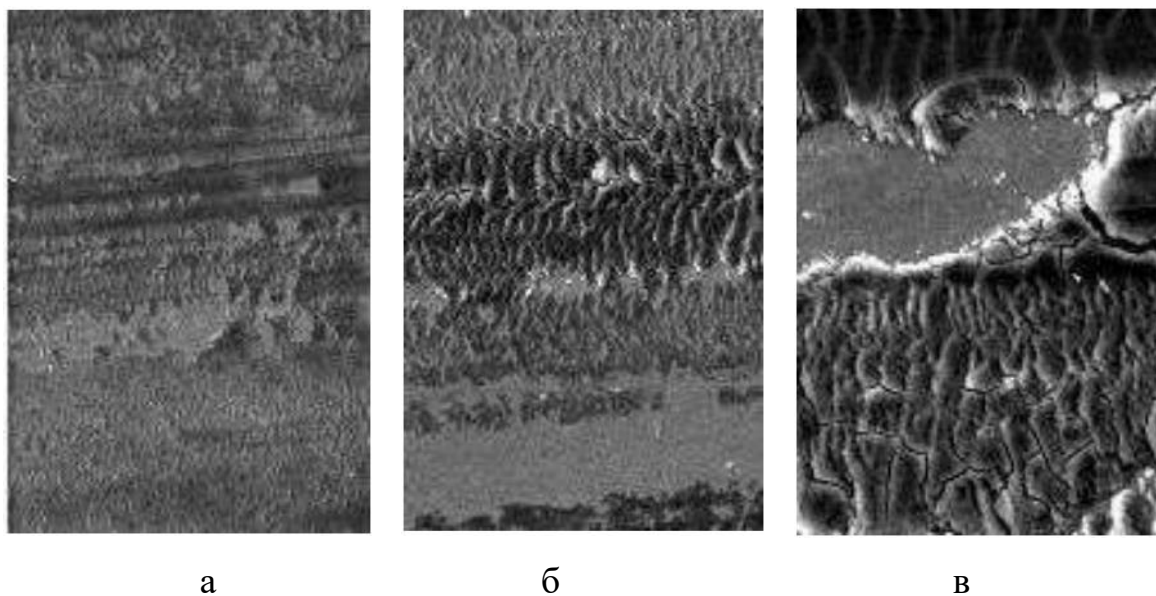
Рисунок 9 – Морфология поверхности термообработанных образцов после испытания на износ в идентичных условиях [58]

В работе [55] получены аналогичные результаты на покрытиях сопоставимой толщины и состава, когда в качестве подложки применяли сталь. Дополнительно стоит заметить, что после перехода к более длительным испытаниям, процесс изнашивания с абразивного переходит к абразивно-окислительному (рисунок 10).

На поверхности покрытий были обнаружены зоны со значительным содержанием кислорода, возрастающим по мере увеличения длительности

испытания. Это характерно для обеих систем покрытия как без SiC, так и в присутствии карбида кремния.

Согласно [60] никель-фосфорные покрытия с интерметаллической структурой не уступают по стойкости к износу хромовым покрытиям, а при определенных условиях могут и превосходить их. В этой работе испытания проводили методом сухого истирания с применением абразива при нагрузке 1100 г. Для каждого образца выполнялось 5 опытов по 1000 циклов со средней скоростью 60 циклов/мин. За цикл осуществлялся проход на 12,7 мм. Результаты этой работы приведены на рисунке 11. Износостойкость (WR) определялась как величина обратная интенсивности изнашивания.



а – 100 циклов; б – 1000 циклов; в – 15000 циклов;

Рисунок 10 – Эволюция оксидных пленок никель-фосфорных покрытий после испытания в зависимости от количества циклов [56]

Исходя из представленных выше исследований видно, что детали с никель-фосфорным покрытием, прошедшие термическую обработку на максимальную твердость, имеют минимальный износ по причине возросшей износостойкости. Это негативно отразилось на изнашивании контр-тела. С целью снижения трения в системе авторы работы [61] предлагают решение в виде легирования покрытия

незначительным количеством меди (1,3 %). В результате при испытании деталей с покрытием типа никель-фосфор-медь наблюдалось уменьшение износа контр-тела в полтора раза по сравнению с не содержащим медь никель-фосфорным покрытием при аналогичных условиях испытаний. Причиной таких результатов, по мнению авторов, является явление избирательного переноса, когда более мягкая медь играет роль смазки в процессе трения. В пользу этого механизма говорит тот факт, что на поверхности контр-тела визуально наблюдалось появление следов меди.

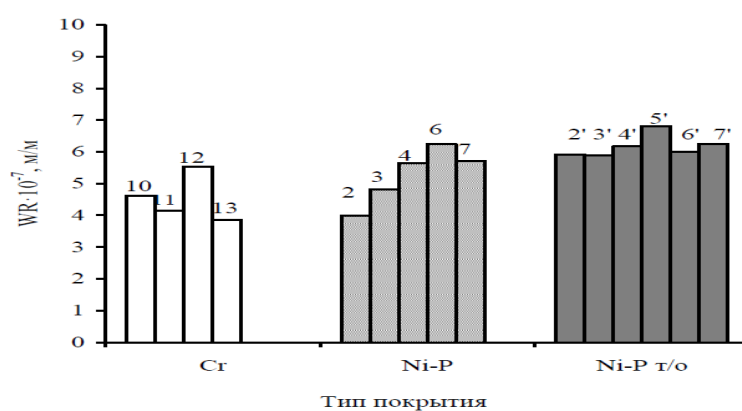


Рисунок 11 – Износостойкость никель-фосфорного покрытия в исходном состоянии и после термической обработки (400°С, 1 час) в сравнении с хромовым покрытием [60]

Согласно [16] результаты испытания на износ методом возвратно-поступательного движения шарика по диску при нормальных условиях (при нагрузке 1 Н и в отсутствии смазки) работы покрытий, прошедших термическую обработку при различных режимах и без нее, следующие. Установлено, что по мере кристаллизации аморфного никель-фосфорного сплава и увеличения микротвердости происходит резкое уменьшение износа образцов, подвергнутых нагревам в диапазоне 200 – 400°С. Дальнейший прогрев до 600°С также приводит к снижению износа при одновременном снижении твердости. Оптимальным режимом термической обработки покрытия, содержащего 10,6 масс. % фосфора, обеспечивающим твердость на уровне хромовых покрытий

с наименьшим износом и коэффициентом трения, является выдержка в течение 1 часа при температуре 500°С.

В работе [62] установлено соответствие износостойкости никель-фосфорного покрытия хромовому при комнатной температуре. Однако повышение температуры испытаний приводит к неоднозначным результатам. Так, для покрытия Ni-P, нанесенного на аустенитную сталь с грубой поверхностью, глубина износа при 300°С больше, чем при комнатной температуре, а у хромового покрытия – в 2 раза меньше. В случае гладкой поверхности ситуация противоположная. Глубина износа никель-фосфорного покрытия меньше, чем у хромового, что подтверждает известный тезис о чувствительности твердости хромовых покрытий к повышенным температурам работы. При дальнейшем повышении температуры испытаний до 400 °С характер износа не изменяется, что также подтверждает при повышенных температурах переход к пластическому износу никель-фосфорного покрытия и переход к хрупкому износу у хромового покрытия при аналогичных условиях. По мнению авторов работы [63], причиной этого является деградация свойств материалов, выполняющих роль смазки в трущейся паре. Это исследование показало, что добавление в состав никель-фосфорного покрытия серебра в качестве твердого смазочного материала, позволило снизить параметры износа в 2,5 раза по сравнению с обычным составом покрытия.

Аналогичных результатов добились исследователи [64] при изучении никель-фосфорных покрытий в присутствии карбидов кремния (2-18 г/л) и без него, в состояниях до и после термообработки в течение 1 часа при 400°С. Установлено, что наличие дисперсной фазы значительно увеличивает твердость и износостойкость до определенной концентрации SiC, после чего твердая фракция участвует в процессе износа покрытия и увеличивает коэффициент трения. Данная зависимость более сильная для образцов без термической обработки, после которой оба параметра (твердость и износостойкость) увеличиваются.



В случае использования частиц талька различной концентрации в качестве дисперсной фазы [65] получены результаты, свидетельствующие о снижении уровня износа покрытия и снижении коэффициента трения за счет проявления дисперсной фазы в качестве сухой смазки. На рисунке 12 приведены микрофотографии поверхности покрытий после проведенных испытаний методом царапания образцов, содержащих разное количество дисперсной фазы и подвергнутых термической обработке при 420 °С и 600 °С.

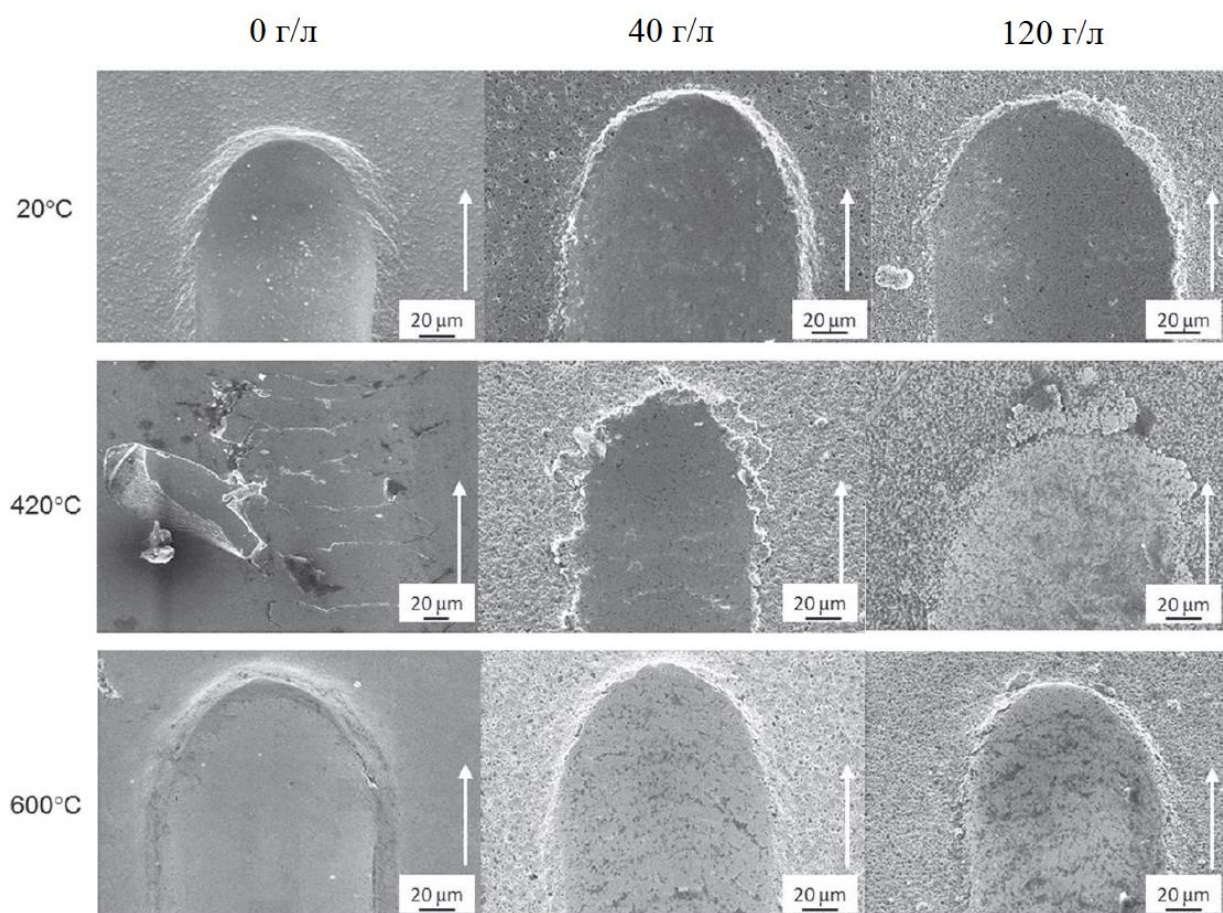
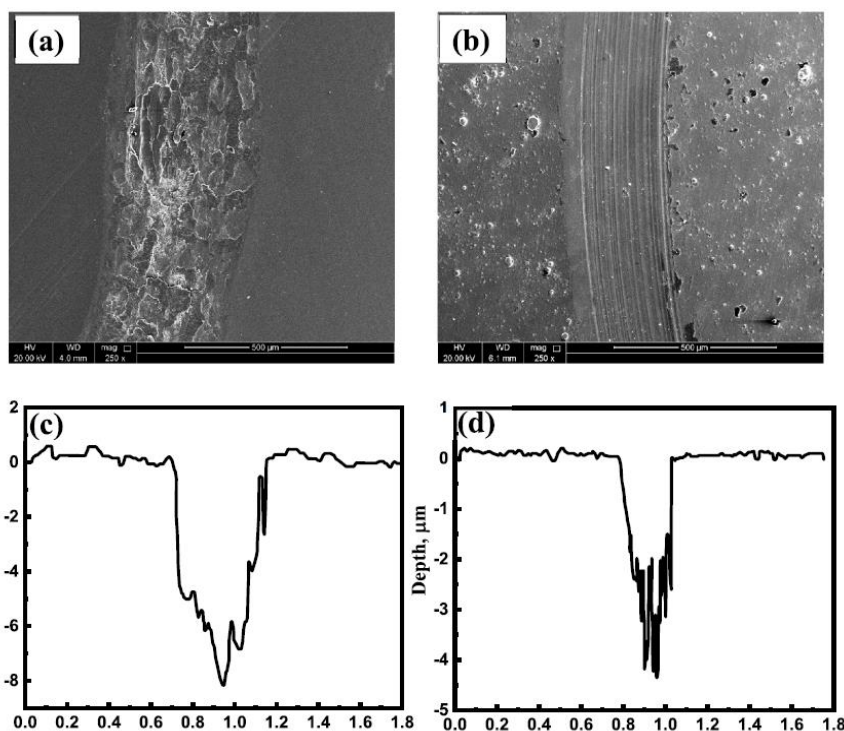


Рисунок 12 – Поверхности образцов после испытания царапанием с различным содержанием частиц талька и часовой выдержке при разной температуре [65]

Добавление в состав электролита 0,75 г/л карбида циркония по результатам работы [34], приводит к увеличению на 12% получаемой твердости по сравнению с покрытием без карбида. При этом характеристики износостойкости также

в значительной мере увеличиваются. По сравнению с показателями никель-фосфорного покрытия без дисперсной фазы износ покрытия с ZrC при аналогичных условиях испытания сократился с 89 до 38 мг за метр пути. След износа также был уменьшен с 456 и 8,1 мкм до 295 и 4,4 мкм (рисунок 13). Также было установлено, что в случае применения композиционного покрытия пахотные борозды от продуктов изнашивания не сопровождалась какими-либо дефектами, в то время как в матрице Ni-P покрытия можно наблюдать образование усталостных микротрещин в результате пониженной твердости, низкой пластичности и плохой адгезии. Покрытия в обоих случаях испытывались без применения кристаллизационного нагрева.

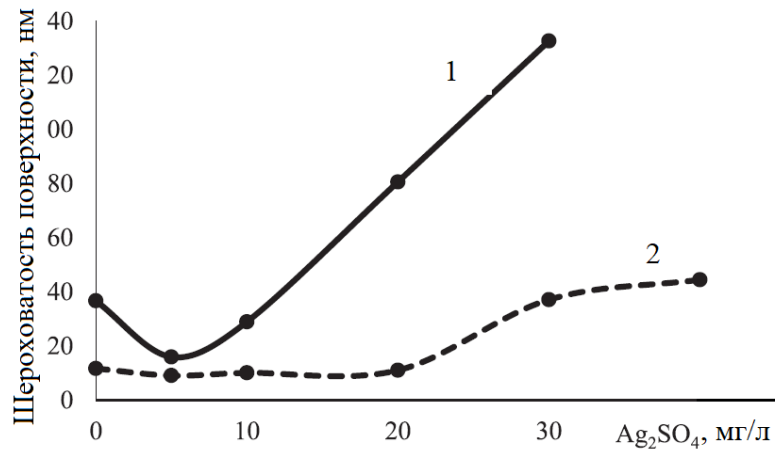


a, c – Ni-P; b, d – Ni-P-ZrC

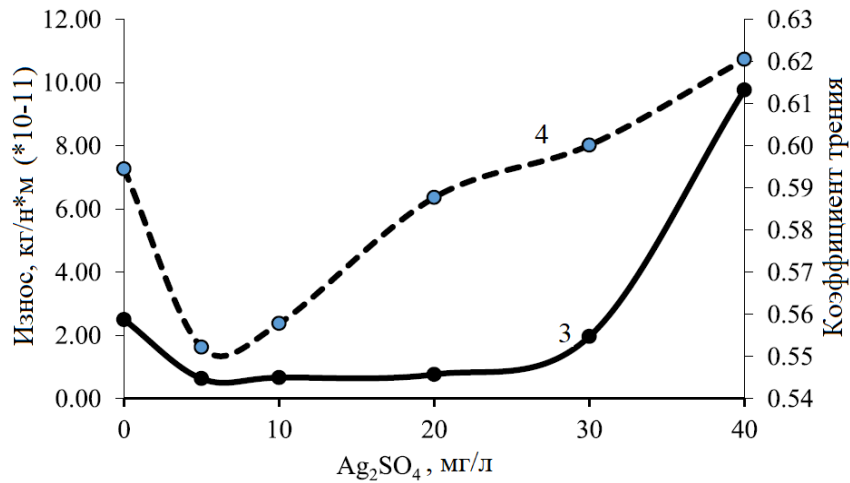
Рисунок 13 – Фотографии поверхности образцов после испытания на износ и профили образовавшихся следов износа для покрытий [34]

С целью снижения износа деталей электронной промышленности и снижения коэффициента трения в контактной паре в работе [66] в качестве разглаживающей компоненты было применено серебро (рисунок 14).





а



б

1 – без БЦТА; 2 – в присутствии БЦТА;

3 – износ; 4 – коэффициент трения

Рисунок 14 – Зависимость шероховатости поверхности (а), износа и коэффициента трения (б) от содержания сульфата серебра в растворе[66]

В связи с технологическими особенностями формирования осадков тройной системы никель–серебро–фосфор в электролит был добавлен бромид цетилтриметиламмония (БЦТА) в качестве ПАВ. В результате этого удалось добиться требуемой концентрации серебра в составе покрытия и снижения коэффициента трения и уровня износа.

## 1.6 КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Коррозионная стойкость никель-фосфорных покрытий, наряду с износостойкостью, является важнейшим технологическим параметром. Известно, что стандартный потенциал никеля  $E^0$  составляет минус 0,25 В, и при защите от коррозии стальных изделий с потенциалом минус 0,44 В необходимо обеспечить безпористость покрытий на его основе. При соблюдении технологических процессов нанесения покрытий это достигается при толщинах от 35–45 мкм.

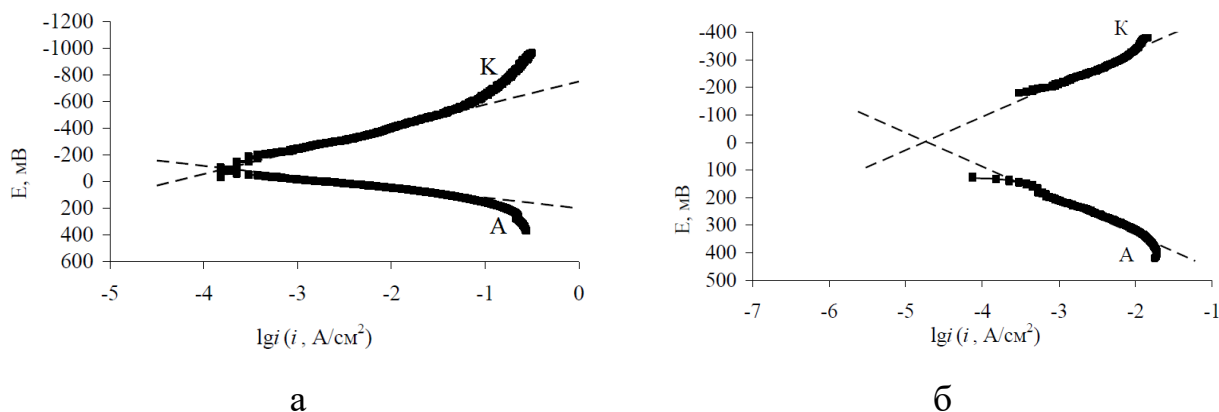
Установлено [67–70], что повышение содержания фосфора до 10 мас. % значительно увеличивает коррозионную стойкость никель-фосфорных покрытий. Это связано с образованием фосфидов никеля в их структуре, которые обладают большей коррозионной стойкостью, чем чистый никель, а применение бромидтриметиламмония (БТА) в качестве ПАВ в оптимальной концентрации 0,3 г/л увеличивает коррозионную стойкость в 16 раз по сравнению с обычным Ni-P покрытием [21]

Согласно [6], покрытия, полученные из кислых растворов, в лучшей степени сопротивляются коррозионным процессам в результате их меньшей пористости, чем электролитический никель либо химический никель-фосфорный сплав, полученный из щелочного раствора.

Выполненные обзорно-исследовательские работы [31, 71] свидетельствуют о стойкости никель-фосфорных покрытий в различных средах, таких как уксусная, соляная (5%), молочная (85%), азотная (1%), щавелевая (10%), фосфорная (85%) кислоты, различные продукты нефтепереработки и товарная нефть, а также хлоридные среды.

Анодные и катодные поляризационные кривые, построенные в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 2 мВ/с, показали значительное превосходство никель-фосфорного покрытия

по сравнению с никелевым, со сниженным показателем тока коррозии в 10 раз ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  для Ni и  $2,5 \cdot 10^{-5}$  для NiP) [60]. На рисунке 15 изображены кривые, полученные на покрытиях толщиной 30 мкм в среде 1Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



а – для никелевого покрытия; б – никель-фосфорного покрытия

Рисунок 15 – Поляризационные кривые, построенные в среде серной кислоты (1Н) [60]

Также была установлена коррозионная стойкость никель-фосфорного сплава в различных средах гравиметрическим методом. Результаты свидетельствуют о том, что сплав является наиболее стойким в серной кислоте, а самой агрессивной средой для Ni-P покрытия является азотная кислота (1Н). В условиях кипящего хлорида магния наблюдается кратное увеличение стойкости (до 1900 ч) по сравнению с гальваническим никелем (8 ч).

В работе [72] показано, что в случае коррозии под напряжением никель-фосфорные покрытия могут быть использованы только до растягивающих напряжений 170 МПа.

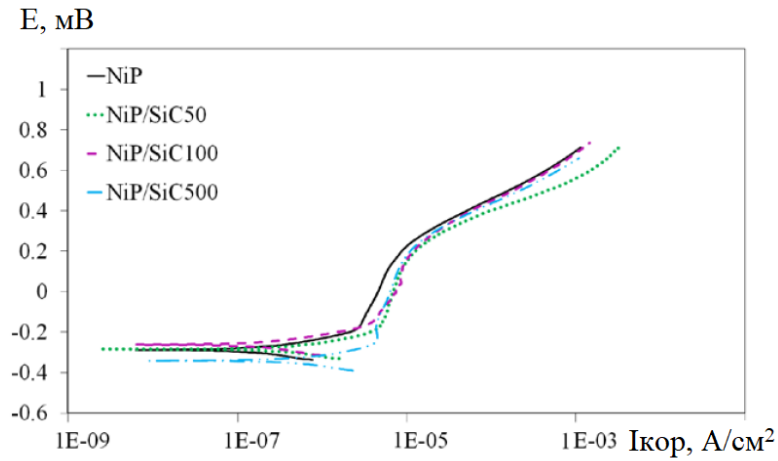
По результатам [73] выявлена неравномерность протекания коррозионных процессов никель-фосфорных покрытий в хлоридной среде, полученных из разных электролитов, заключающаяся в немонотонно изменяющемся значении сопротивления переноса заряда. Установлено наличие циклов активации-пассивации в коррозионном процессе. При этом значения сопротивления

переноса заряда в 1,9 раза больше для покрытий, полученных из тартратного и изобутиратного электролитов по сравнению с ацетатным. Авторы связывают это с получением более равномерных и сплошных покрытий на медной подложке из указанных электролитов.

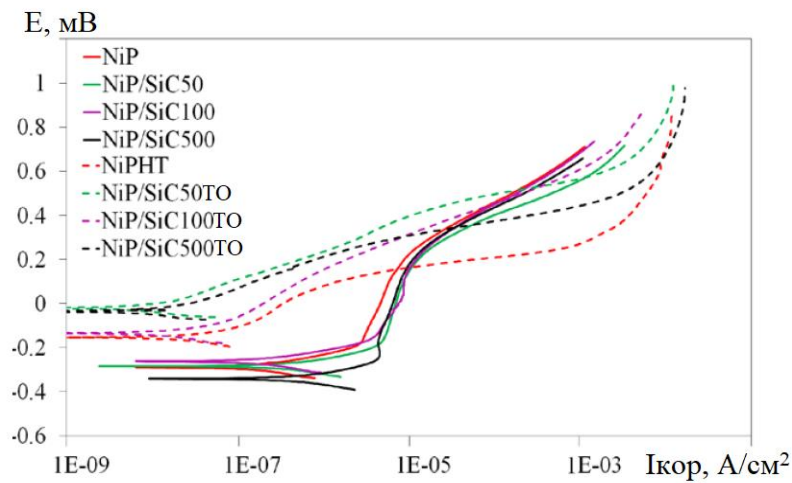
В исследовании [32] Ni-P и композиционные покрытия на их основе с добавлением SiC в свежесажденном состоянии демонстрируют одинаковую коррозионную стойкость и меньшую микротвердость по сравнению с хромовыми покрытиями. После проведения термообработки микротвердость никелевых покрытий была равна хромовым, а коррозионная стойкость была ниже. При этом в случае нагрева в инертной среде вместо воздушной установлены идентичные показатели коррозионного процесса для всех видов добавок. На рисунке 16 приведены поляризационные кривые для различного исполнения покрытий в исходном и термообработанном в воздушной и инертной среде состояниях. Авторы связывают данные результаты с наличием микротрещин после термообработки в никелевых покрытиях, вызванных, по их мнению, присутствием в их составе мелкодисперсной фазы.

При этом марка стали, применяемой в качестве подложки, режимы нагрева и качество поверхности деталей до проведения коррозионных испытаний не указаны. Не учтен также факт выгорания фосфора с поверхности при нагреве в воздушной среде, а как было показано выше, повышение концентрации фосфора в покрытии способствует увеличению коррозионной стойкости сплава. Эти моменты оставляют пространство для поиска причин низкой коррозионной стойкости в иной плоскости.

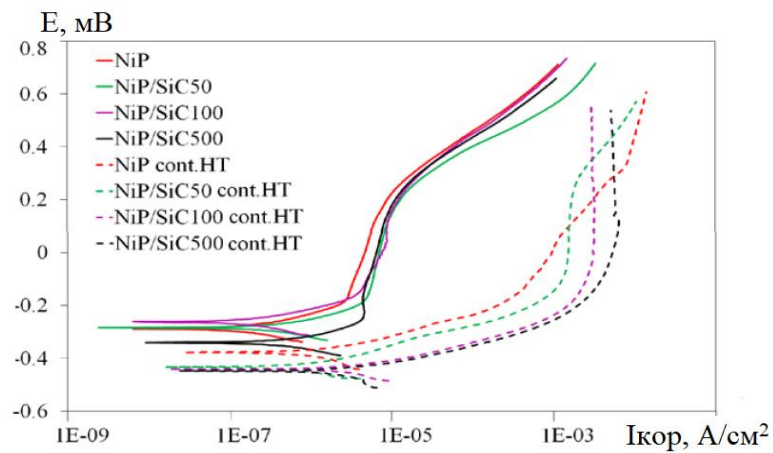
Авторы [14] пришли к аналогичным выводам при проведении исследований. Однако, стоит признать, что плотность коррозионного тока, определенная по результатам построения поляризационных кривых для сплава никель-фосфор (10,6 ат.%P) в состоянии после часовой выдержки при 400°C, была даже ниже, чем для исходного (свежесажденного) состояния (0,838 против 0,875 мкА/см<sup>2</sup>).



а – в ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ



б – термообработка на воздухе



в – термообработка в инертной атмосфере

Рисунок 16 – Поляризационные кривые никель-фосфорного покрытия с добавлением карбидов SiC различных размеров и состояний [32]

Дальнейшее повышение температуры приводило к значительному росту плотности тока до  $3,089 \text{ мкА/см}^2$  при  $500^\circ\text{C}$  и до  $4,685 \text{ мкА/см}^2$  при  $600^\circ\text{C}$ . Стоит заметить, что в исследовании применялся сплав никеля с фосфором без дисперсной фазы, что также согласуется с результатами [31, 73]. На рисунке 17 приведены поляризационные кривые для Ni-P сплава в исходном состоянии и после отжига при различных температурах.

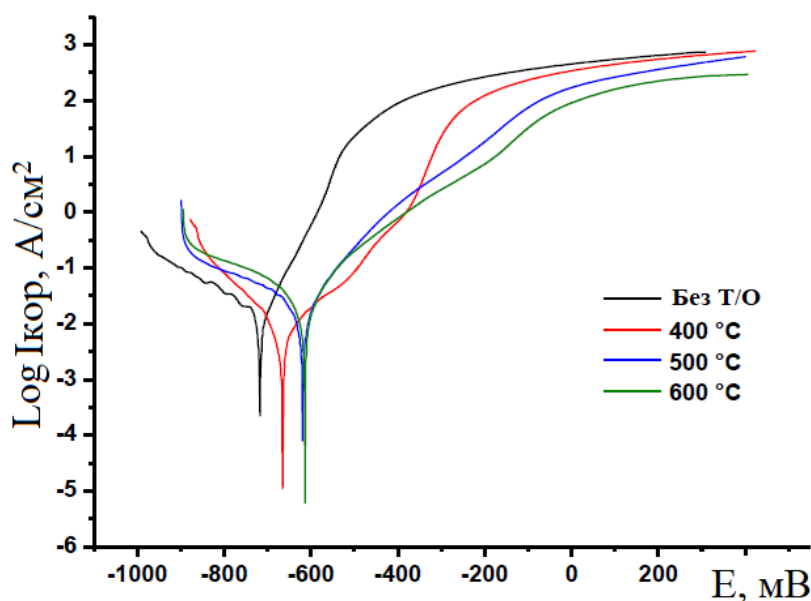


Рисунок 17 – Поляризационные кривые сплава NiP в исходном состоянии и после часовой выдержки при различных температурах [14]

В результате включения в состав никель-фосфорного покрытия дисперсных частиц карбида титана TiC различной концентрации авторы [34] пришли к выводу, что по сравнению со сталью никель-фосфорное покрытие увеличивает стойкость в хлоридсодержащей среде на 31%, а в случае максимальной концентрации карбида (2,0 г/л) – на 90%. Плотность коррозионного тока для стали составляла  $55,94$  и была снижена до  $38,43 \text{ мкА/см}^2$  после нанесения Ni-P покрытия и до  $25,62$ ;  $2,779$ ;  $6,49$  и  $4,91 \text{ мкА/см}^2$  в случае применения покрытия Ni-P-TiC с содержанием дисперсной фазы  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $1,5$  и  $2,0 \text{ г/л}$ , соответственно. На рисунке 18 приведены кривые Найквиста для стали и перечисленных составов покрытия.

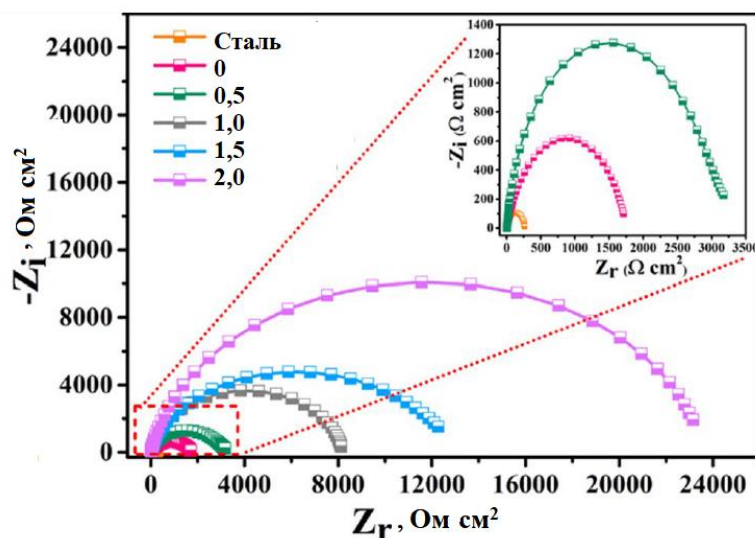


Рисунок 18 – Кривые Найквиста для стальной подложки и Ni-P покрытия, содержащего разные концентрации TiC (г/л) [34]

Авторы обосновывают такие результаты структурными изменениями в материале покрытия, вызванными присутствием дисперсной фазы, заполняющей поры и прочие пустоты. В таких покрытиях коррозионные процессы начинаются с границ зерен в результате адсорбции ионов хлора и образования растворимого соединения  $\text{NiCl}_2$ , вследствие чего проявляется питтинг. При увеличении содержания TiC в никель-фосфорной матрице достигается максимальная защита от коррозии, с одной стороны, в результате торможения анодных реакций, а с другой стороны – уменьшения количества активных центров для адсорбции ионов хлора на поверхностных дефектах таких как поры или трещины. Стоит отметить, что испытанию подвергались покрытия без термообработки и с максимальной твердостью 590 HV.

Аналогичные результаты получены в работах [75–77] с уточнением, что концентрации карбида титана на уровне 0,01 и 0,03 г/л не приводят к значимым результатам в уровне импеданса. Существенные отличия наблюдаются при концентрации 0,1 г/л, при которой происходит кратное улучшение коррозионной стойкости в среде 3,5 % NaCl. Также подтверждена эффективность применения нейтральных электролитов и ПАВ для эффективного осаждения тройной системы и свойств ее осадков.

Подобные результаты достигнуты в работе [37], когда в состав покрытия Ni-P включалось 0,75 г/л карбида циркония ZrC. Для некомпозитного покрытия плотность коррозионного тока составляла 16,47 мкА/см<sup>2</sup>, а в результате легирования покрытия ток снизился до 8,3 мкА/см<sup>2</sup>, что по мнению авторов добавляло 85 % к защите от коррозии в хлоридной среде по сравнению со сталью. Заметим, что ранее [78] сообщалось о неэффективности модифицирования никель-фосфорного покрытия карбидом циркония. Вероятнее всего, отличия в длительности испытаний приводят к противоречивым результатам, хотя и подтверждают общую тенденцию улучшения коррозионных свойств в результате формирования тройных систем в составе покрытия.

В работе [79] в результате модифицирования покрытия оксидом иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациями от 0,25 до 1,0 г/л удалось добиться 90,8% эффективности в защите. Механизм улучшения коррозионной стойкости, по мнению разных авторов, одинаков. Значительных результатов в совершенствовании коррозионной стойкости стальных деталей добились исследователи [80] в результате дополнительного растворения в составе электролита никель-фосфорного покрытия хлоридов цинка ZnCl<sub>2</sub> концентрации от 4 до 8 г/л.

Установлено улучшение коррозионных характеристик никель-фосфорного покрытия в случае его модифицирования частицами наноалмазов [81]. Была найдена оптимальная концентрация наноалмазов на уровне 100 г/л, добавление которой в состав электролита привело к образованию сплошной пассивационной пленки и залечиванию дефектов поверхности. Дальнейший рост концентрации наноалмазов приводил к ухудшению качества поверхности и снижению коррозионных свойств. На рисунке 19 изображены поляризационные кривые для чистого Ni-P сплава и его модификаций с применением наночастиц алмаза различной концентрации.



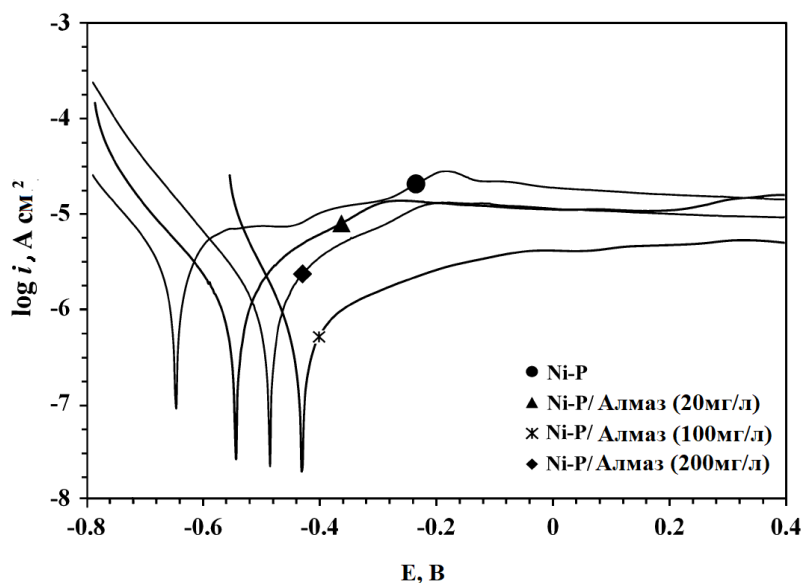


Рисунок 19 – Поляризационные кривые никель-фосфорного сплава с различным содержанием наноалмазных частиц в составе электролита [81]

Аналогичный эффект возникает в результате модифицирования покрытия оксидами алюминия  $Al_2O_3$  [82], снижающего коррозионный ток на три порядка. На рисунке 20 приведены поляризационные кривые для модифицированного и исходного никель-фосфорного сплава.

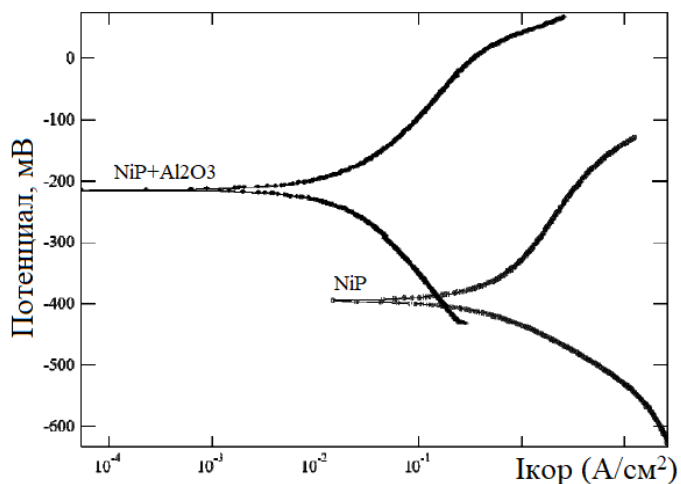


Рисунок 20 – Поляризационные кривые исходного и модифицированного Ni-P сплава [82]

В работе [83] установлена зависимость потери массы материала покрытия, не подвергнутого термической обработке, и потенциала коррозии от содержания

фосфора и легирования медью. Выявлена узкая пологая область наименьших значений, соответствующих 1,25 % меди и 8,4 % фосфора. Это в значительной мере согласуется с результатами работы [61] по исследованию износостойкости Ni-P покрытий в присутствии меди. Дальнейшее повышение содержания меди способствует формированию дефектной структуры и снижению коррозионной стойкости покрытия. Проведенные эксперименты с термической обработкой установили ранее обозначенную зависимость, заключающуюся в росте коррозионной стойкости при повышении температуры и выход на максимум при температуре 600 °С. Сравнительными испытаниями также показано, что наилучшей коррозионной стойкостью, микротвердостью и износостойкостью обладают композиционные химические покрытия, включающие частицы синтетического алмаза и оксида хрома; их характеристики выше в 2,5-6 раз, чем свойства Ni-P покрытий.

Работа [84] также подтверждает благоприятное воздействие меди на качество поверхности никель-фосфорных покрытий за счет увеличения высоты образующихся «сфероидов» и уменьшения коэффициента асимметрии, когда предотвращается образование слишком крупных по размерам частиц.

## **1.7 ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Наряду с рассмотренными выше свойствами никель-фосфорных сплавов, такие физические свойства как плотность, удельное и переходное сопротивление, магнитные свойства в существенной мере зависят от количества фосфора в составе. Вторым по значимости фактором изменения свойств является термическая обработка.

Согласно [6] плотность никель-фосфорного сплава (от 7,85 до 8,52 г/см<sup>3</sup>) ниже плотности чистого никеля (8,90 г/см<sup>3</sup>). Чем больше фосфора растворено

в покрытии, тем плотность ниже. После термической обработки плотность сплава изменяется несущественно. Удельная теплопроводность для осадков, полученных химическим путем, в 15–20 раз меньше, чем для аналогичных гальванических составов. Коэффициент термического расширения при этом практически одинаков. Электрическое сопротивление сплава в 10 раз больше, чем для чистого никеля. Прогрев уменьшает величину удельного сопротивления, что авторы связывают с выделением фазы фосфида никеля и, соответственно, снижением содержания фосфора в составе матрицы. При этом наиболее заметные изменения происходят в диапазоне температур от 280°С до 350°С.

Экспериментально установлено [85], что концентрационное поведение вязкости и теплоемкости эвтектического никель-фосфорного сплава с 19% фосфора противоположно (рисунок 21).

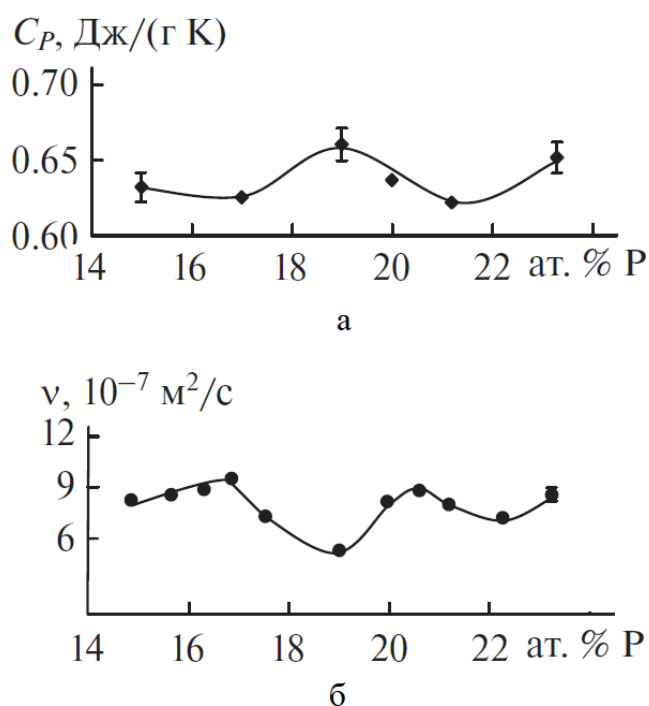


Рисунок 21 – Зависимость теплоемкости (а) и вязкости (б) от концентрации фосфора [85]

Минимум вязкости свидетельствует о квазиэлектрической структуре локального характера, свойственной для многих эвтектических систем, когда взаимодействие между группировками слабее взаимодействия внутри

группировок. Максимум теплоемкости авторы объясняют концентрационным поведением электронного вклада в теплоемкость.

В случае применения никелированных химическим путем элементов электрических контактов, отдельно контролируется переходное сопротивление, которое составляет от 20 до 100 мОм для нагрузок от 20 до 40 г. Фосфор также вносит значительные изменения в магнитные характеристики сплава. При содержании фосфора в пределах от 3 до 6 масс.% коэрцитивная сила составляет от 800 до 6400 А/м, при росте его содержания от 7 до 8 масс.% – она составляет от 80 до 160 А/м, а в случае повышения концентрации фосфора более 8 масс.% – сплавы становятся немагнитными. Последующая термическая обработка приводит к взрывному увеличению коэрцитивной силы до величин от 8,8 до 12 кА/м, что связано с кристаллизацией покрытия и выделением фосфида никеля, препятствующего движению доменных стенок. Свариваемые стали, покрытые сплавами системы никель-фосфор, теряют свои свойства по причине развития краснеломкости при диффузии фосфора из покрытия в поверхностные слои подложки [6].

Для использования покрытий в электронной и радиотехнической промышленности важны не только их электрические свойства, но и качество пайки. Ввиду того, что поверхность никель-фосфорных покрытий быстро пассивируется, пайку поверхности следует проводить непосредственно после их нанесения. Лучше всего поддаются пайке покрытия, содержащие примерно 7 масс.% фосфора. На качество пайки влияет не только состав покрытия, но и его шероховатость, наличие текстуры роста и микрокапилляров, присутствие аморфной фазы, которые определяются типом используемого раствора и условиями осаждения [86].

В результате исследования планарных тонкопленочных резисторов печатных плат на основе Ni-P [87] установлено, что основной составляющей шумов являются флуктуации сопротивления, а уровень параметров соответствует более дорогостоящим материалам, таких как золото, поликристаллический кремний и поликристаллический сплав кремния с германием.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Ввиду большого разнообразия многокомпонентных растворов и способов осаждения, материалов для подложки и вариантов дальнейшей термической обработки, не существует единого, подходящего под условия настоящей работы, концептуального мнения относительно исходного фазового состава и кинетики фазовых превращений в процессе термической обработки при различных температурах и выдержках.

2. В вопросах изучения микротвердости Ni-P покрытий и модификаций на их основе существует единое мнение относительно влияния термической обработки и введения в покрытия дисперсной присадки. Однако не установлены другие факторы, которые могут отличаться при одинаковых значениях твердости, даже в рамках одного состава покрытия. Всеобъемлющих данных о сопоставлении всех характеристик сплавов на Ni-P основе ни в отечественной, ни в зарубежной литературе найти не удалось. Кроме того, в открытых источниках отсутствуют четкие зависимости прочностных характеристик от структуры Ni-P сплава.

3. Анализ литературы показал, что среди проведенных исследований большинство имеющихся выводов имеет минимум отличий в суждениях относительно износостойкости классических и композитных никель-фосфорных покрытий, а также соотношения данного параметра со значениями для хромовых покрытий. Даже обильное количество методик, вместе с ранее обозначенной неопределенностью, связанной со способами нанесения, режимами термической обработки и составами, не вносит разногласий в получаемые зарубежными и отечественными исследователями результаты.

4. Российскими и иностранными исследователями получены похожие результаты по эффективности защиты деталей от коррозии посредством нанесения никель-фосфорных покрытий. Формирование композиционных составов на основе Ni-P покрытий позволили в значительной мере улучшить

достигнутые результаты. Методами электрохимической импедансной спектроскопии и построением поляризационных кривых получены не противоречащие друг другу в качественном отношении экспериментальные данные для нетермообработанных покрытий. Различия в численных значениях определенных параметров свидетельствуют о разных поправках, введенных в модели при формировании результатов. Часть данных, полученных для покрытий, прошедших кристаллизационные отжиги, вызывают недоверие по причине использования в качестве материалов для исследования образцов с наличием поверхностных дефектов, искажающих истинные результаты. Исключением является работа [82], где на пористости и дефектности покрытия перед проведением испытаний сделано несколько отдельных акцентов.

На основе проведенного анализа современное состояние вопроса исследований и контроля качества никель-фосфорных покрытий сформулирована цель работы и задачи исследования диссертационной работы.

**Цель работы:** Установление фазового состава композитных никель-фосфорных покрытий с частицами карбидов кремния, формирующегося при термической обработке, сопровождающейся кристаллизацией, который обеспечивает высокую микротвердость, более 1000 HV, в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах и отсутствием поверхностных дефектов.

Для достижения поставленной цели предполагается решить следующие задачи:

1. Изучить закономерности эволюции структуры и свойств никель-фосфорного сплава в зависимости от режима проведенной термической обработки и наличия дисперсной присадки SiC в его составе.
2. Выполнить оценку влияния Indentation size effect (ISE) на результаты определения микротвердости никель-фосфорного покрытия с 10% масс. фосфора и 1,0% карбидов кремния и определить условия проведения испытаний, обеспечивающих качество покрытия после индентирования

и наилучшую стабильность и воспроизводимость получаемых значений с учетом действующего метрологического законодательства.

3. Определить допустимый уровень воздействующих на никелированные детали напряжений, превышение которых приводит к нарушению целостности покрытия, и установить зависимость данного параметра от формируемого фазового состава.
4. Разработать оптимальный режим термической обработки никелированных деталей из низкоуглеродистых низколегированных сталей, обеспечивающий требуемый комплекс свойств и характеристик покрытия.
5. Установить зависимость качества поверхности никелированных деталей от структурного состояния стальной подложки.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования являлось двухслойное композитное никель-фосфорное покрытие, содержащее 10 масс. % P, толщиной 60 мкм (30 мкм – слой Ni-P, 30 мкм – слой NiP+SiC), нанесенное на подготовленные стальные заготовки в соответствии с технологическим процессом, приведенном в таблице 2.

Таблица 2 – Технологический процесс нанесения покрытия и термической обработки образцов с покрытием

Наименование операции	Время операции, мин
Химическое обезжиривание	60
Промывка	5
Кислотное травление	5
Промывка	5
Электрохимическое обезжиривание	5
Промывка	5
Активация	3
Промывка	5
Химическое никелирование	300
Промывка	5
Термообработка	В соответствии с планом эксперимента

### 2.2 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав сталей, на которые наносили покрытие, определяли по ГОСТ Р 54153–2010 на оптико-эмиссионном пятиосновном автоматическом



анализаторе OBLF VeOS с использованием продувки аналитической камеры газообразным аргоном высокой чистоты 99,998 %.

Химический состав никель-фосфорных покрытий устанавливали на оптико-эмиссионном автоматическом анализаторе OBLF VeOS и с применением переносного рентгенофлуоресцентного анализатора металлов и сплавов Niton XL2. Внедряемые композитные никель-фосфорные покрытия имели следующий химический состав (мас %): 89,32 – 90,15 Ni; 9,71 – 10,14 P; 0,10 – 0,22 Si; 0,15 – 0,43 Cu.

Для исследования микроструктуры и фазового состава из листовой заготовки стали 09Г2С изготавливали пластины размером (170x200x8) мм. Фактический химический состав этой стали приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав образцов стали 09Г2С толщиной 8 мм

	Массовая доля определяемых элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	V	Mo
факт	0,089	0,68	1,47	0,039	0,019	0,031	0,011	<0,005	>0,01	0,031
ГОСТ 19281-2014	н.б. 0,12	0,50 – 0,80	1,30 – 1,70	н.б. 0,30	н.б. 0,30	н.б. 0,30	н.б. 0,030	н.б. 0,035	н.б. 0,12	–

После нанесения покрытия пластины разрезали на образцы размером (15x60x8) мм, которые подвергали изотермическим выдержкам при различных температурах.

Для исследования пороговых значений напряжений, соответствующих началу трещинообразования, подготавливались образцы из листовой заготовки стали 3сп толщиной 3 мм (ГОСТ 380 – 2005). Фактический химический состав стали приведен в таблице 4.

Для определения принадлежности стали к той или иной группе дефектности покрытия изготавливали макротемплеты из различных сталей,

отобранные от сортового проката в состоянии поставки. Часть образцов подвергали дополнительным термическим обработкам для увеличения объема выборки. В качестве подложки использовали следующие стали – 09Г2С, 18ХГТ, 25Х1МФ, 10ХСНД, 20ХН3А, 12ХН4МДБ, 40ХН2МА, 20ХГНР, 5ХНМ, 38ХМ, 40Х, 20ГЛ, 3сп.

Таблица 4 – Фактический химический состав стали 3сп

	Массовая доля определяемых элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S
факт	0,16	0,21	0,49	0,01	0,030	0,04	0,013	0,006
ГОСТ	0,14	0,15	0,40	н.б.	н.б.	н.б.	н.б.	н.б.
380-2005	–	–	–					
	0,22	0,30	0,65	0,30	0,30	0,30	0,040	0,050

Все образцы проходили идентичную стадию механической обработки. Доводку поверхности до требуемого уровня шероховатости (не ниже Rz40) осуществляли на плоскошлифовальном станке 3E711AФ1.

Вырезку образцов из никелированных пластин выполняли с применением прецизионного отрезного станка Micracut 202 с функцией охлаждения зоны реза с помощью смазывающей охлаждающей жидкости (СОЖ).

Образцы покрытия для коррозионных испытаний получали путем его нанесения на тонкие листы нержавеющей стали 08Х18Н10Т по ГОСТ 5632–2014 и последующим отслоением путем изгиба.

Термическую обработку никелированных образцов и фрагментов покрытия, завернутых в асбест для снижения выгорания фосфора с поверхности, производили в лабораторной муфельной печи LOIP LF–15/11–G1 в окислительной атмосфере по заданным режимам. Точность регулирования температуры  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Подготовку микрошлифов выполняли с применением войлочного круга и шлифовально-полировальных суспензий производства PRESI с фракцией

абразива 9, 6, 3 и 1 мкм. Подготовленные шлифы промывали в этиловом спирте ГОСТ 5962-2013 и высушивали с применением технического фена. Поверхность подготовленных шлифов травили методом капли с использованием смеси концентрированной азотной и уксусной кислот (в соотношении 1:1) в течение 10 секунд. Затем образец промывали проточной, а потом дистиллированной водой по ГОСТ Р 58144–2018. Продукты травления, возникающие при окислении никеля азотной кислотой, удаляли протиркой нетканым полотном.

## **2.3 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ**

### **2.3.1 ОПТИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛОГРАФИЯ И РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

Исследование структуры никель-фосфорных покрытий в исходном и отожженном по разным режимам состояниях выполняли с помощью инвертированного металлографического микроскопа Olympus GX-51 и встроенного программного обеспечения AnalySIS и анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел с программным обеспечением SIAMS 700.

Фотографирование образцов после испытания с идентификацией дефектных зон осуществляли с применением стереографического микроскопа SMZ 745T с интегрированным программным обеспечением «Металловед».

Вышеуказанное программное обеспечение позволяет выполнять фото – видео съемку изображений микроструктур с последующим измерением на поверенном комплексе.

Оценку размеров зерен и включений осуществляли методами количественной металлографии в соответствии с ГОСТ 5639–82.

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F, снабженном энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80, позволяющим определять химический состав отдельных структурных составляющих и строить карты распределений химических элементов.

### **2.3.2 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ**

Процесс кристаллизации композитного Ni-P покрытия изучали при непрерывном нагреве в атмосфере аргона со скоростями 1; 5; 20 °С/мин на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 «Jupiter». По полученным кривым ДСК определяли температуры начала кристаллизации и оценивали тепловые эффекты.

### **2.3.3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ**

Рентгеноструктурные исследования фазового состава проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении железного анода и на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении. На дифрактометре ДРОН-4-07 интерференционную картину фиксировали в режиме непрерывной записи в интервале углов от 10 до 120°. Дифрактометр снабжен аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения «X-ray» путем сравнения экспериментальных рентгенограмм, переработанных с расширением «raw» на медное излучение в штрих рентгенограммы, которые накладывались

на стандартные штрих рентгенограммы различных фаз базы данных международной картотеки PDF-2.

Дополнительно фазовый состав и параметры тонкой структуры покрытий изучали с применением полнопрофильного анализа оптимизированных пиков по методу Ритвельда [88], заснятых в дискретном режиме с шагом  $0,02^\circ$  в интервале углов от  $5$  до  $140^\circ$  на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении. Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) рентгеновских лучей обнаруженных фаз определяли методами Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера [89].

Для этих обнаруженных в покрытии фаз (фосфида никеля и чистого никеля), имеющих гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), в качестве эталона применяли просеянные через сито и отожженные при  $1000^\circ\text{C}$  опилки чистого никеля, ширину интерференционных линий которого принимали за инструментальное уширение. Далее определяли физическое уширение интерференционных линий исследуемых образцов ( $\beta$ ) и рассчитывали по методам Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера размеры областей когерентного рассеивания.

Количественные исследования малых содержаний остаточного аустенита в сталях, на которые наносятся покрытия, проводили путем рентгеновской съемки на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении железного анода в дискретном режиме с шагом  $0,02^\circ$  передних интерференционных линий  $111\alpha$  аустенита и  $110\alpha$  мартенсита. Перед съемкой микрошлифы исследуемых сталей были подвергнуты электрополировке для снятия наклепанного слоя толщиной  $0,2 - 0,3$  мм.

Процентное содержание мартенсита  $C_\alpha$  рассчитывали по формуле [90]:

$$C_\alpha = \frac{100}{1 + 1,47 \times \frac{I_\gamma}{I_\alpha}}, \quad (1)$$

где  $I_\gamma$  – интегральная интенсивность отражения  $111\gamma$  аустенита, соответствующая площади под данной интерференционной линией;

$I_\alpha$  – интегральная интенсивность отражения  $110\alpha$  мартенсита, соответствующая площади под интерференционной линией  $110\alpha$ .

Тогда процентное содержание остаточного аустенита определяется как:

$$C_\gamma = 100 - C_\alpha, \quad (2)$$

## 2.4 СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ СПЛОШНОСТИ ПОКРЫТИЙ

Контроль сплошности осуществляли путем смачивания фильтровальной бумаги, размещенной на контрольной поверхности, реактивом, состоящим из синеродистого железа и хлористого натрия (раствор №32) и выдержке в течение 5 минут [52]. Замер времени осуществляли секундомером. При выявлении несовершенств – сквозных пор или трещин, на соответствующих областях возникали идентификационные следы синего цвета, которые затем анализировали.

Контроль качества поверхности выполняли на образцах для определения напряжения трещинообразования до термообработки и после нее, а также после каждой стадии приложения нагрузки.

Образцы для моделирования напряжений при кристаллизационных процессах подвергали контролю до момента появления дефектов. Контроль выполнялся в исходном состоянии, после термической обработки, затем каждый день в течение двух недель, после чего - раз в неделю в течение 3 месяцев. В случае обнаружения дефектов этот факт фиксировался, образец выбывал из наблюдения. Условия контроля и применяемые материалы идентичны.

## **2.5 МЕТОДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

### **2.5.1 СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА ОДНООСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ**

Испытание материала покрытия выполняли на образцах размером (20x250x0,09) мм с применением одноколонной универсальной машины Zwick Z0.5 ТН усилием 0,5кН. Образцы стальной подложки были испытаны на электромеханической разрывной машине Instron серии 5900 мод. 5985 усилием 250 кН. на цилиндрических образцах (тип III №7 по ГОСТ 1497–84).

Предел прочности и условный предел текучести измеряли с погрешностью  $\pm 5$  МПа. Относительное удлинение определялось с точностью 0,1 %. Скорость испытания составляла 5 мм/мин при температуре окружающей среды 21°C и относительной влажности 50 %. Ширину и толщину образцов измеряли с помощью штангенциркуля ШЦ–150 по ГОСТ 166–89 в трех точках для определения средних значений и последующего расчета площади поперечного сечения. Точность измерений – 0,05 мм. Испытания производили до разрыва с автоматической записью диаграммы растяжения и определением параметров с помощью встроенного программного обеспечения BlueHill 3.

### **2.5.2 СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ С ДОПОЛНЕНИЯМИ**

Микротвердость никелированных образцов в исходном состоянии и после изотермических выдержек при заданной температуре осуществляли вдавливанием алмазного наконечника по Виккерсу –

по ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007 с применением твердомера Durascan 50 со встроенным программным обеспечением ECOS Workflow, при нормальных условиях. Параметры приложения нагрузки и её снятия были приняты в соответствии со стандартом. Измерение диагоналей и вычисление твердости производилось при увеличении 400 (x400). Погрешность измерений составила  $\pm 35\text{HV}$ .

На каждом образце выполняли по пять замеров в разных точках. Результатом являлось среднее арифметическое по серии ( $\text{HV}_{\text{cp}}$ ). Также учитывался размах серии R (максимальное значение минус минимальное).

Влияние ISE в % оценивали при нагрузках 10, 25, 50, 10 и 200г посредством пяти измерений на поверхности образцов и в торце покрытия после каждого изменения нагрузки, а также нарастающим итогом по формуле:

$$ISE = \frac{HV_A^{cp} - HV_B^{cp}}{HV_A^{cp}}, \quad (3)$$

где  $HV^{cp}$  - средняя микротвердость, HV

A - предыдущая нагрузка, г

B - текущая нагрузка, г

### 2.5.3 АВТОРСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕРВАЛА ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ

Метод заключался в испытании на одноосное растяжение плоских образцов (тип 2 по ГОСТ 1497–84) размером (285x18x3) мм с покрытием, прошедших термическую обработку по заданному режиму. Комплект состоял из настроечного и контрольного образцов. Растяжение производилось со скоростью 1 мм/мин в упругой области напряжений материала подложки с шагом формируемых напряжений 50 МПа. Погрешность измерений – 5 МПа. По достижении нагрузки испытание останавливалось, образец разгружался.



После извлечения из захватов разрывной машины образец подвергался контролю сплошности покрытия с обеих сторон. В случае отсутствия дефектов приложение нагрузки повторяли до следующего значения. Затем разгружали и вновь контролировали сплошность. Указанные действия повторяли до появления дефектов в виде трещин, грубых пор и их цепочек. Дефекты, образовавшиеся в результате фиксации в захватах разрывной машины, не учитывали.

При обнаружении дефектов фиксировали нагрузку, предшествующую их образованию, и контрольный образец за один цикл нагружали до напряжения, меньше зафиксированной нагрузки на половину шага, то есть меньше на 25 МПа.

Устанавливался диапазон образования трещин в материале покрытия при упругой деформации подложки. На всех образцах контролировали относительное удлинение, которое было равным нулю.

Перед испытанием выполняли измерение геометрических размеров образцов, с учетом нанесенного на них никель-фосфорного покрытия и вычисляли площади сечения. Численные данные, полученные на испытательной машине, использовали для расчета с применением расчетной среды PTC Mathcad Prime 3.1 напряжений ( $s_i$ , МПа) методом сечений [91], возникающих в материале покрытия и материале подложки, по формуле:

$$s_i = \varepsilon \times E_i, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  – деформации, возникающие в образце;

$E_i$  – модуль Юнга, устанавливаемый экспериментально в рамках работы, МПа;

$i$  – индекс материала, для стали равен 1, для покрытия – 2.

Деформации  $\varepsilon$  рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{N}{(E_1 \times F_1) + (E_2 \times F_2)}, \quad (5)$$

где  $N$  – усилие на тензометрическом датчике разрывной машины, Н;  $F_1$ ,  $F_2$  – площадь поперечного сечения образца и покрытия соответственно, мм<sup>2</sup>.

Отделенное от нержавеющей листа покрытие было испытано на растяжение с целью определения фактического модуля Юнга для последующего использования в расчетах. Аналогичным образом был определен фактический показатель для образцов материала, используемого в качестве подложки.

В исходном состоянии данный метод не применяли по причине низкой адгезии покрытия к стали после нанесения.

## 2.6 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В КРАЙНЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Испытание заключалось в помещении материала покрытия, подвергнутого различным режимам термической обработки, на 24 часа в концентрированные кислоты и их растворы при комнатной температуре. До начала эксперимента и после него образцы промывали в этиловом спирте, просушивали и взвешивали с применением лабораторных весов ВЛР–200 с допустимой погрешностью  $0,25 \times 10^{-3}$  г. Стойкость к воздействию агрессивной среды оценивали по отрицательному показателю коэффициента массы  $K_m^-$ , г/(м<sup>2</sup>·ч), и по токовому показателю скорости коррозии  $I$ , (А/см<sup>2</sup>), рассчитываемым по формулам [92]:

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S \times \tau}, \quad (6)$$

$$I = \frac{K_m^- \times n \times F}{10000 \times A_{Me}}, \quad (7)$$

где  $\Delta m$  – убыль массы металла в результате выдержки, г;

$S$  – площадь корродирующей поверхности при испытании, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – время взаимодействия со средой, час;

$n$  – количество электронов, принимающих участие в элементарном акте электродной реакции;

$F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/г-экв}$  – постоянная Фарадея;

$A_{\text{Me}}$  – атомный вес металла.

В испытании применяли следующие концентрированные кислоты:

- серная по ГОСТ 4204–77;
- соляная по ГОСТ 3118–77;
- уксусная по ГОСТ 61–75;
- азотная по ГОСТ 4461–77;
- ортофосфорная по ГОСТ 6552–80;
- смесь концентрированных азотной и соляной кислот, именуемая «Царская водка»;
- раствор азотной кислоты разной концентрации от 5 % до 65 % в дистиллированной воде.

Обработку результатов коррозионных испытаний, структурных исследований и определения микротвердости осуществляли с применением программ Graph и Excel. В случае однократных измерений, таких как рентгеноструктурный или микрорентгеноспектральный анализ, погрешность принималась согласно паспортным данным на оборудование.

Все применяемые в настоящей работе средства измерения имеют метрологическое обеспечение в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений [93].

### ГЛАВА 3. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ НАГРУЗКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЯ Ni-P ПОКРЫТИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ [94]

#### 3.1 НОРМАТИВНАЯ И ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ БАЗА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

При осуществлении контроля продукции на предмет соответствия требуемым параметрам измерение микротвердости следует рассматривать в виде классического процессного подхода с входами, выходами, управляющими воздействиями и используемыми ресурсами (рисунок 23).

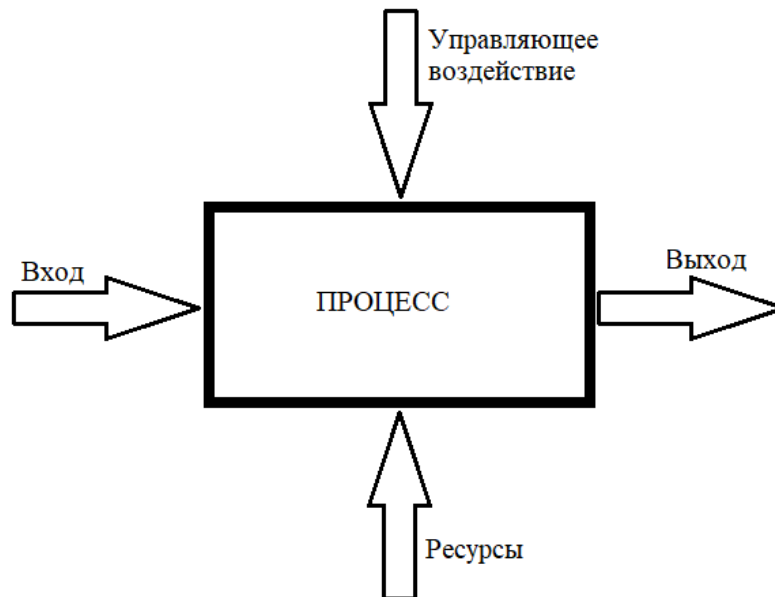


Рисунок 23 – Классическое представление процессного подхода

В рамках настоящей работы одним из основных процессов являлся контроль твердости Ni-P покрытия толщиной 60 мкм, которая должна составлять более 1000 HV. Входом являлся подготовленный образец, выходом – испытанный образец и результаты измерения, ресурсами – помещение, оборудование

и персонал. В качестве управляющего воздействия в части обеспечения достоверности результатов выступают:

- действующие стандарты на испытание;
- Федеральный закон 102–ФЗ об обеспечении единства средств измерений;
- описание типа средств измерений (метрологические характеристики).

На последней составляющей рассматриваемого процесса необходимо остановиться подробнее.

Понятие микротвердость вытекает из метода определения твердости материала по Виккерсу путем вдавливания алмазного наконечника при малых нагрузках, менее 1000 г. Действующий стандарт на метод (Приложением 3 ГОСТ 2999–75) предписывает проведение испытания на твердость образца толщиной 0,06 мм с ожидаемой твердостью более 1000 HV с применяемой испытательной нагрузкой 1,0 кгс (рисунок 24).

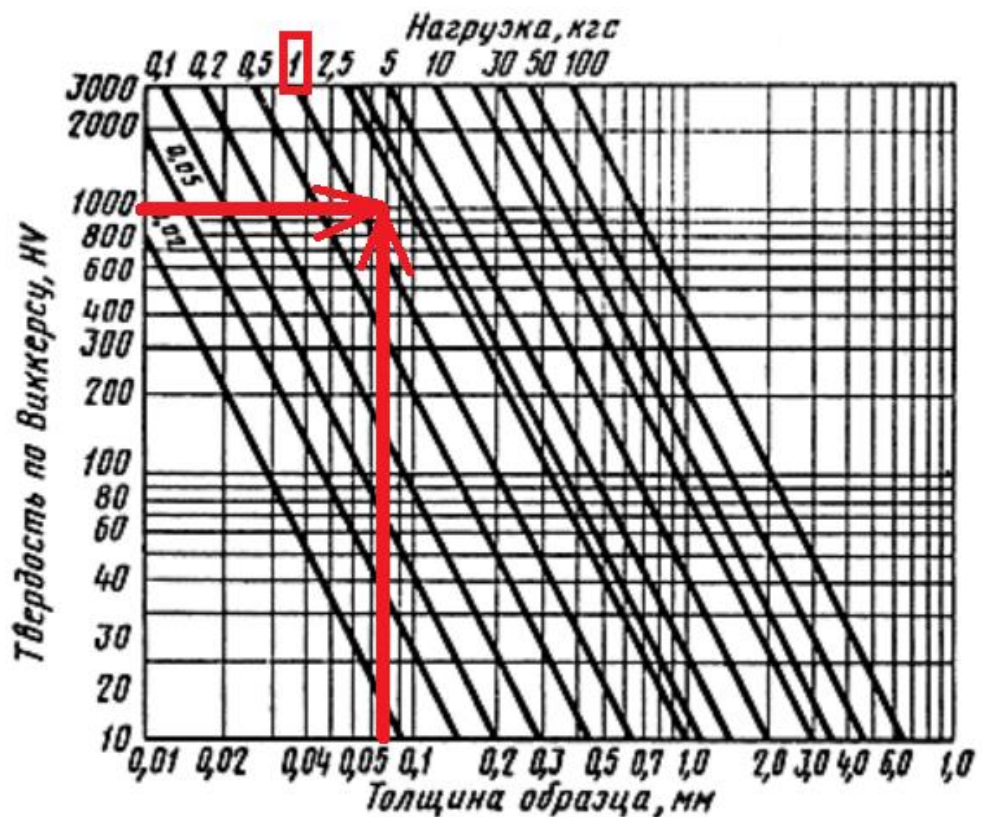


Рисунок 24 – Определение испытательной нагрузки при измерении твердости по Виккерсу в соответствии ГОСТ 2999–75

В 2007 году был введен в действие стандарт ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007, согласно которому микротвердость – это твердость по Виккерсу, определенная при нагрузках от 10 до 200 г. В стандарте установлено:

- толщина испытуемого образца или покрытия должна быть в 1,5 раза больше средней длины диагоналей отпечатка (приложение А). Не допускается видимая деформация обратной поверхности испытуемых образцов (п. 6.3);
- для отпечатков с длиной диагонали менее 0,02 мм имеет место значительный рост неопределенности результата измерений. Обычно уменьшение нагрузки при измерениях приводит к росту размаха результатов измерений;
- с применением номограммы по Приложению А, рисунок 25, нагрузка при испытании исследуемого покрытия должна лежать в диапазоне от 500 до 1000 г.

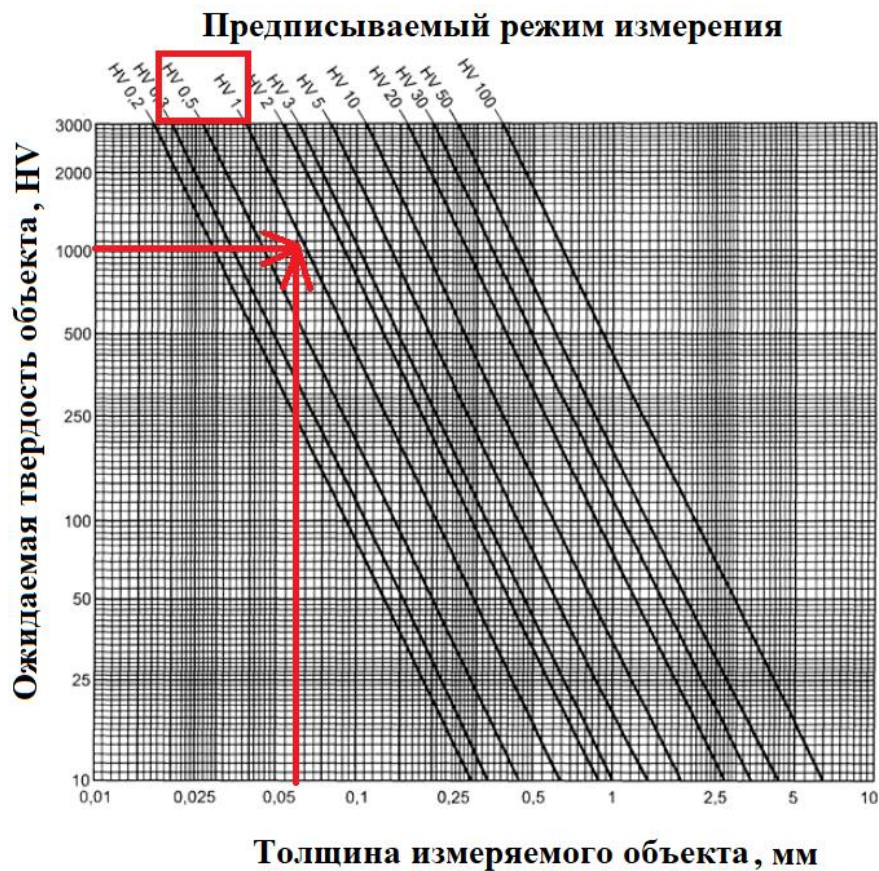


Рисунок 25 – Определение испытательной нагрузки при измерении твердости по Виккерсу по ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007

Федеральный Закон об обеспечении единства средств измерений предписывает при оценке качества продукции применять поверенные, а при отсутствии такой возможности – калиброванные средства измерения. Поверка осуществляется с применением двух основных документов – методики поверки и описания типа средства измерения. В последнем документе установлены условия работы оборудования и его метрологические характеристики. У большинства микротвердомеров, имеющих область распространения на высокий уровень твердости (более 1000 HV), определяемой при малых нагрузках, допустимый размах значений, полученных в процессе поверки с применением эталонных мер твердости, лежит в диапазоне от 100 до 150 HV.

В случае получения серии значений, лежащих в установленном интервале, оборудование проходит поверку. В обратной ситуации выдается извещение о непригодности и оборудованию требуется ремонт.

В качестве меры, обеспечивающей достоверность результатов, в рамках диссертационной работы Куприя А.В. [95] выполнялось большое количество измерений на одном образце (от 20 до 50). Использовалась нагрузка величиной 10 г. Объектом исследования являлось покрытие Ni-P с содержанием фосфора от 4 до 27 ат. %, нанесенное на медную фольгу марки М0 толщиной 150 мкм.

Одной из поставленных нами задач являлось установление влияния изменения нагрузки, применяемой при индентировании, на результаты измерения твердости покрытия, содержащего 10% масс. фосфора толщиной 60 мкм.



### 3.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАГРУЗКИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ МИКРОТВЕРДОСТИ Ni-P ПОКРЫТИЯ

Результаты измерения микротвердости покрытия толщиной 60 мкм при нагрузках 10 – 500 г, выполненные на поверхности и торце полированного после термической обработки (390°C, 2 часа) образца, приведены в таблице 5. В случае измерения микротвердости в торце покрытия нагрузка более 200 г не использовалась по причине откалывания покрытия и искажения формируемого отпечатка. На рисунке 26 приведены примеры микрофотографий замера микротвердости.

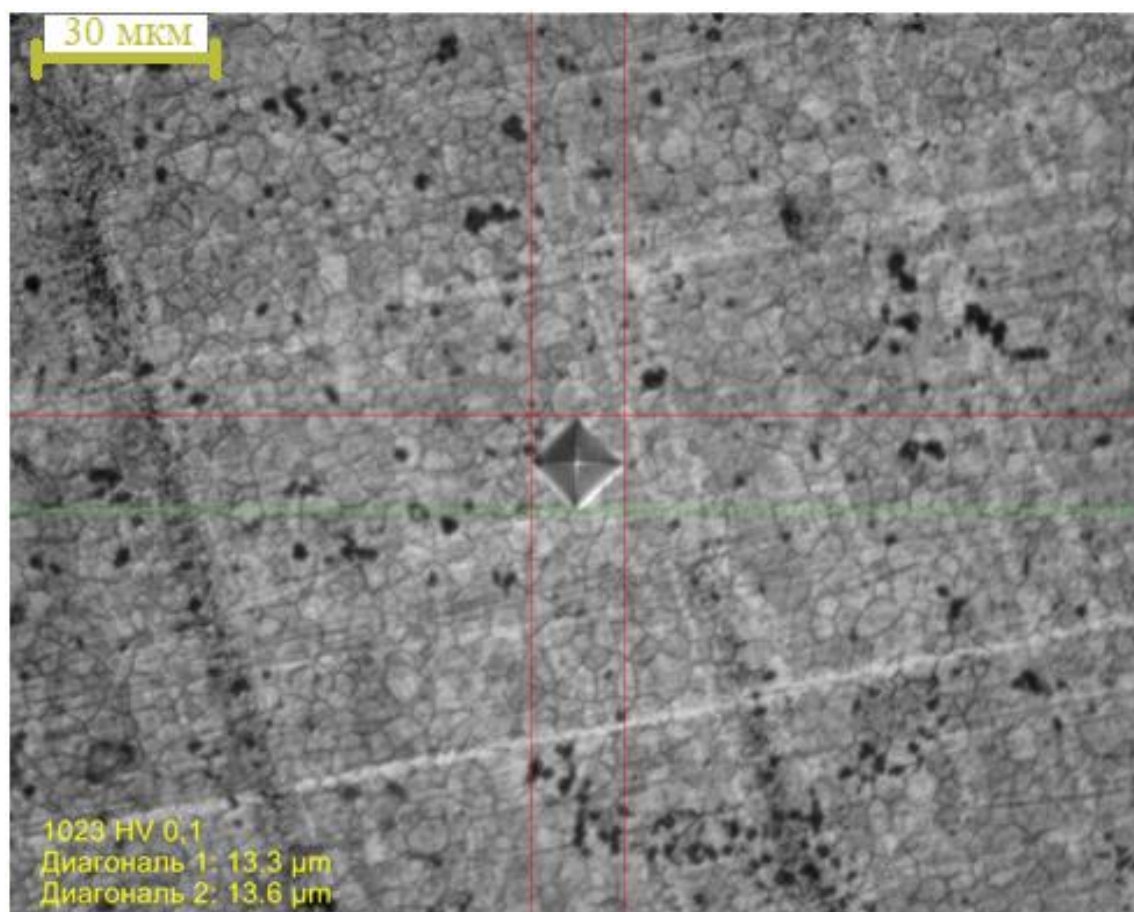


Рисунок 26 – Результат измерения микротвердости Ni-P покрытия на протравленном образце при нагрузке 100 г



Таблица 5 – Результаты измерения микротвердости образца после термической обработки по режиму 390°С 2 часа при разных нагрузках

Испытательная нагрузка, г	Твердость, HV						
	1	2	3	4	5	HV <sub>ср</sub>	ISE, %
<i>на поверхности образца</i>							
10	1068	1102	1005	1005	1005	1037	0
25	1043	1063	1063	1106	1106	1076	4
50	1030	1030	1059	1103	1073	1059	2
100	1030	1016	1033	1023	1023	1025	3
200	1051	1003	1003	990	1003	1010	1
300	953	943	938	948	878	932	7
500	910	917	967	951	932	935	0
<i>на торце образца</i>							
10	1083	1130	998	1039	1130	1076	0
25	1171	1171	1171	1203	1023	1147	7
50	1090	1100	1132	1110	1153	1117	3
100	1043	1063	1033	1023	1023	1037	7
200	970	958	958	945	1030	972	6
300 и более	откалывание покрытия						

Из таблицы 5 видно, что минимальная нагрузка 10г приводит к получению результатов с максимальным разбросом значений по обеим испытательным схемам. Начиная с 25г по мере увеличения нагрузки средние получаемые значения твердости уменьшаются. Увеличению размаха значений способствует увеличение площади отпечатка и его глубины в результате индентирования материала в аморфно-кристаллическом состоянии и образования дефектов в покрытии при максимальных нагрузках. Эффект ISE имеет меньшее влияние при измерении микротвердости в торце, когда средние значения при нагрузках 25 и 50 г значительно превышают таковые при замере на поверхности. Данный

факт можно объяснить увеличением влияния более мягкой подложки на итоговый результат. В таблице 6 приведены результаты измерения микротвердости поверхности образца с использованием разной нагрузки. В качестве подложки использовалась сталь 09Г2С после закалки без отпуска с твердостью  $HV_{10}$  составляющей 474 единицы.

Таблица 6 – Результаты измерения микротвердости Ni-P покрытия после двухчасового отжига при  $390^{\circ}\text{C}$  на закаленном стальном образце

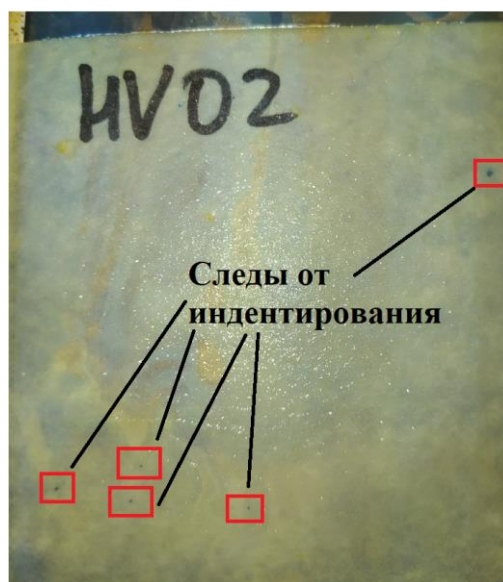
Испытательная нагрузка, г	Твердость, HV						
	1	2	3	4	5	$HV_{cp}$	ISE, %
10	1068	1068	1102	1068	1068	1075	0
25	1128	1128	1084	1063	1063	1093	2
50	1088	1044	1044	1088	1088	1070	2
100	1043	1063	1043	1084	1063	1059	1
200	1016	1013	1016	1013	1037	1019	4

Очевидно, что в связи с увеличением твердости подложки влияние ISE-фактора на итоговый результат при увеличении нагрузки индентирования снижается и в значительной мере проявляется при использовании нагрузки 200г, но при этом общий уровень микротвердости выше.

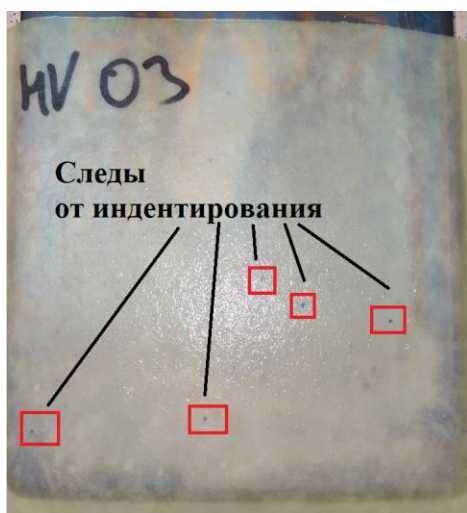
Кроме того, как показали результаты контроля сплошности после проведения испытаний, при всех нагрузках, более 0,1 кг, были зафиксированы индикации в местах индентирования, свидетельствующие о возникновении канальных трещин в покрытии в процессе измерения (рисунок 27), что также оказывает действие на итоговый результат.



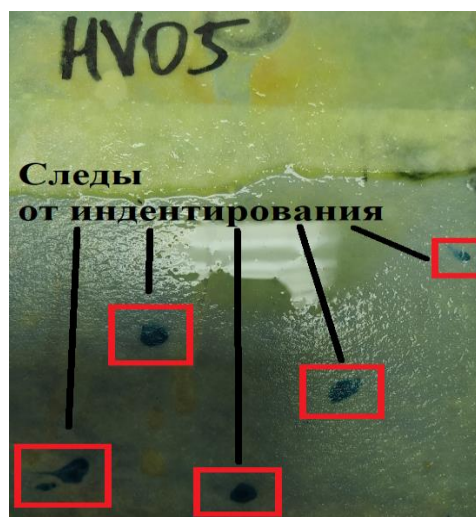
а



б



в

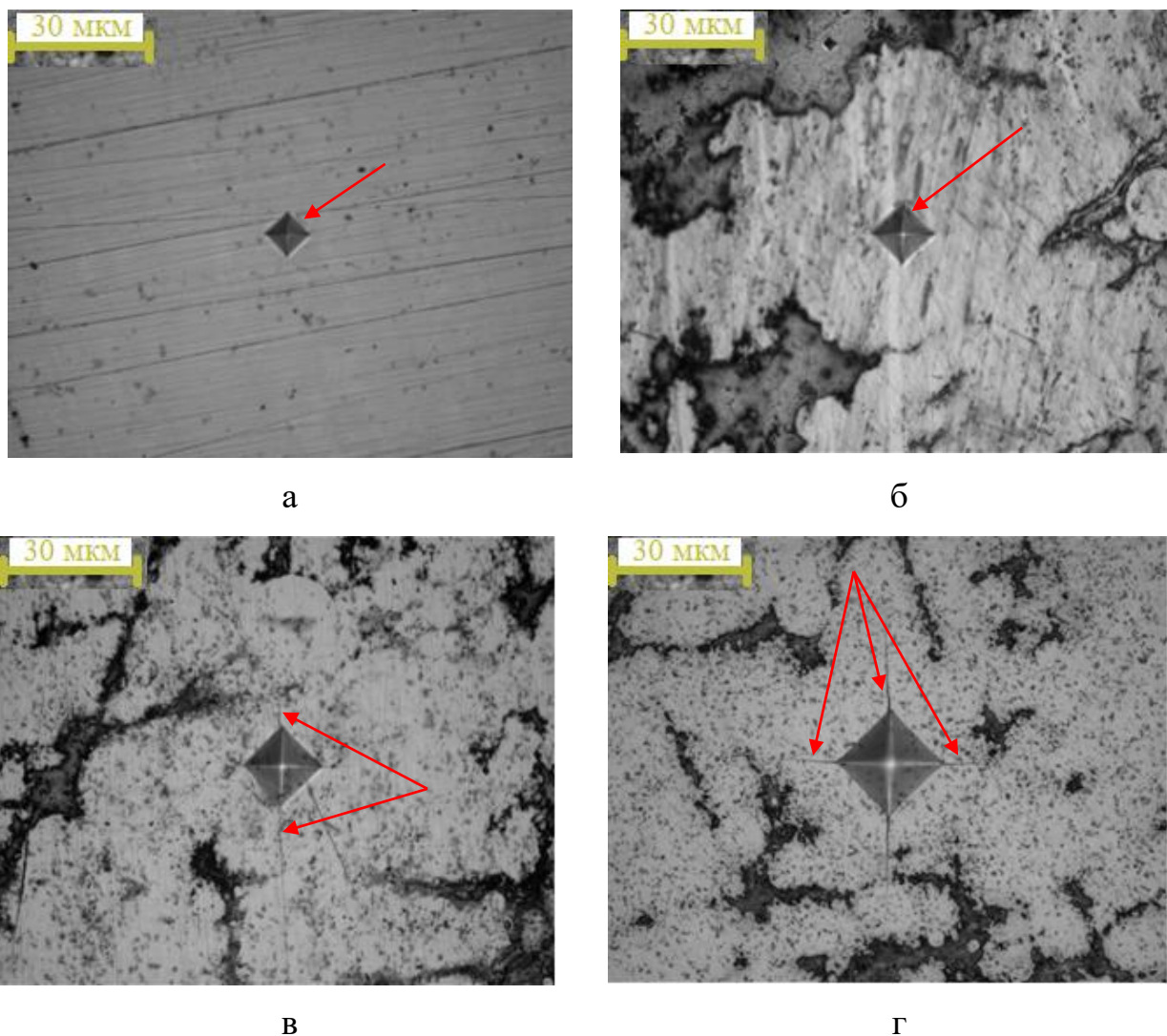


г

а – испытательная нагрузка 0,1 кг; б – 0,2 кг; в – 0,3 кг; г – 0,5 кг

Рисунок 27 – Результаты проведения контроля сплошности образцов после индентирования при разных нагрузках (обведены дефекты)

Стоит отметить, что трещины, фиксируемые при анализе отпечатков, исходящие из углов или околоугольных зон, а также ореолы вблизи граней отпечатка, полученного при любой из тестовых нагрузок (рисунок 28), при проведении контроля сплошности непосредственно после испытаний, ни при какой нагрузке не показали цветовую идентификацию, подтверждая целостность покрытия по этому типу дефекта.



а – испытательная нагрузка 0,1 кг; б – 0,2 кг; в – 0,3 кг; г – 0,5 кг  
 Рисунок 28 – Типичные «дефекты», возникающие в результате  
 индентирования, при различной нагрузке (стрелки проведены к дефектам)

Однако, спустя 24 часа после проведения испытания, цветовая идентификация увеличилась, а от одного из отпечатков, полученного при нагрузке 500 г, распространилась трещина. Вероятнее всего, свой вклад в трещинообразование вносит высокий уровень остаточных внутренних напряжений, формируемых при кристаллизации аморфной структуры в совокупности с нулевой пластичностью.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Нормативной документацией определены применяемые в процессе контроля микротвердости Ni-P покрытия методом вдавливания алмазных наконечников требования к обеспечению достоверности результатов, которые не подходят для установленных условий (толщина 60 мкм, твердость более 1000 HV) ввиду возникновения брака покрытия по критерию сплошности и влияния на получаемые значения более мягкой подложки.

2. Экспериментально определено, что для достоверного определения микротвердости никель-фосфорного покрытия (10 масс. % P,) толщиной 60 мкм с обеспечением его целостности, подходят нагрузки 25 – 100 г. С учетом действующей нормативной документации рекомендуется применение нагрузки 100 г. В случае образования сквозных дефектов, нагрузку необходимо снижать до 50 г.

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5.1 ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО  
НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКЕ [96 – 98]4.1.1 ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО  
НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО СПЛАВА

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии установлена температура начала кристаллизации при непрерывном нагреве образцов Ni-P покрытия в атмосфере инертного газа со скоростями 1, 5 и 20 К/мин (рисунок 29). Видно, что она находится выше 300°С и в сильной мере зависит от скорости нагрева, а существенный экзотермический тепловой эффект при этом изменяется незначительно.

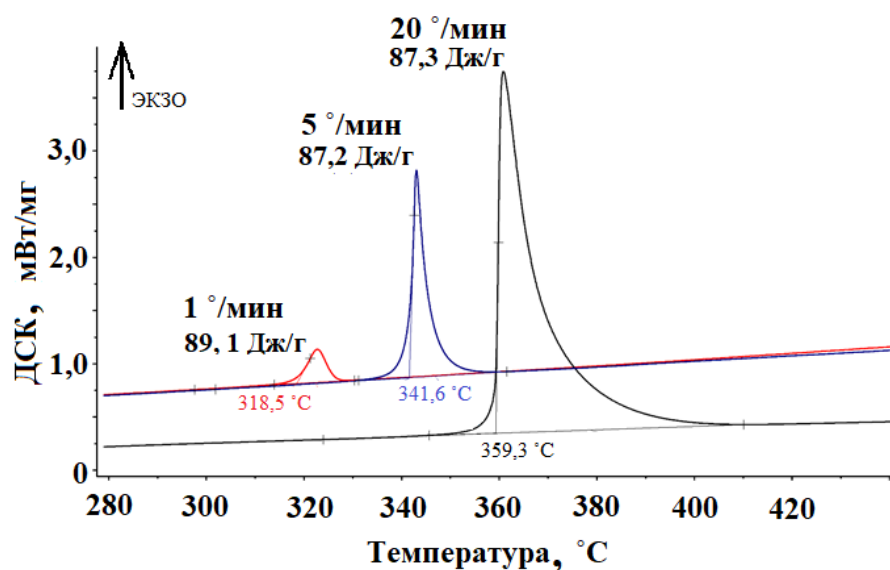


Рисунок 29 – Кривые ДСК для разных скоростей нагрева Ni-P покрытия

Установлено, что при скорости нагрева 1 К/мин температура начала кристаллизации составляет 318,5 °С, а тепловой эффект 89,1 Дж/г, при скорости 5 К/мин – температура начала кристаллизации – 341,6 °С, а тепловой эффект 87,2 Дж/г, при 20 К/мин – 359,3 °С и 87,3 Дж/г соответственно. Из этого следует, что с увеличением скорости нагрева тепловой эффект немного уменьшается, а температура начала кристаллизации увеличивается.

С учетом двух основных требований, предъявляемых нормативной документацией к узлу затвора запорной арматуры – сплошности и микротвердости более 1000 единиц, с учетом выявленных зависимостей был выполнен ряд экспериментов с целью выявления оптимальных режимов термической обработки никель-фосфорного покрытия. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Средняя твердость  $HV_{01}$  в зависимости от режима термической обработки никель-фосфорного покрытия

Температура обработки, °С	Время выдержки, ч			
	0,5	1	2	4
320	867	934	958	993
340	872	926	976	1013
380	947	1003	1043	1013
390	988	1082	1057	1023
400	1013	1067	1057	973
420	1037	1053	1053	958
450	1021	1006	918	890

Из таблицы 7 следует, что при повышении температуры обработки аналогичную твердость покрытия можно достичь за меньшее время, однако, помимо прочего, следует учитывать выгорание фосфора с поверхности

при длительных выдержках в окислительной атмосфере, что в результате приводит к снижению микротвердости. В случае применения низкотемпературной обработки, выдержку следует увеличивать до 2 - 4 часов.

С учетом экономических показателей технологического процесса отжига покрытия на необходимый уровень твердости садки деталей весом более 15 тонн, наиболее предпочтительными температурами считаем 390, 420 и 450°С.

Кроме того, дополнительно выбрана температура 280°С, находящаяся ниже температур начала кристаллизации, определенных методом ДСК. Нагрев образцов с покрытием до установленной температуры осуществлялся с аналогичной скоростью - 50 °С/час, после чего следовала выдержка в течение 24 часов.

#### **4.1.2 СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПОКРЫТИИ ПРИ ОТЖИГЕ**

Как уже отмечалось ранее, основными критериями, определяющими структуру никель-фосфорного сплава, являются содержание фосфора в составе и режим термической обработки.

Каждый из приведенных аспектов определяет свой вклад в итоговую структуру и свойства сплава. Также эти параметры могут оказывать совместное воздействие, и конечный результат зависит от их совокупности. Содержание фосфора и термическая обработка могут дать больший прирост твердости, чем содержание фосфора и наличие дисперсной присадки в определенных границах наблюдения.

Структура покрытия в исходном состоянии является аморфной, что подтверждается проведенными рентгеноструктурными исследованиями. При этом на дифрактограмме интерференционные максимумы отсутствуют, а фиксируются лишь несколько гало (обозначены стрелками) разной



интенсивности в широком диапазоне углов отражения (рисунок 30). Микротвердость исходных покрытий составляет порядка  $600 \text{ HV}_{0,1}$ , их относительное удлинение низкое (около 1,5%).

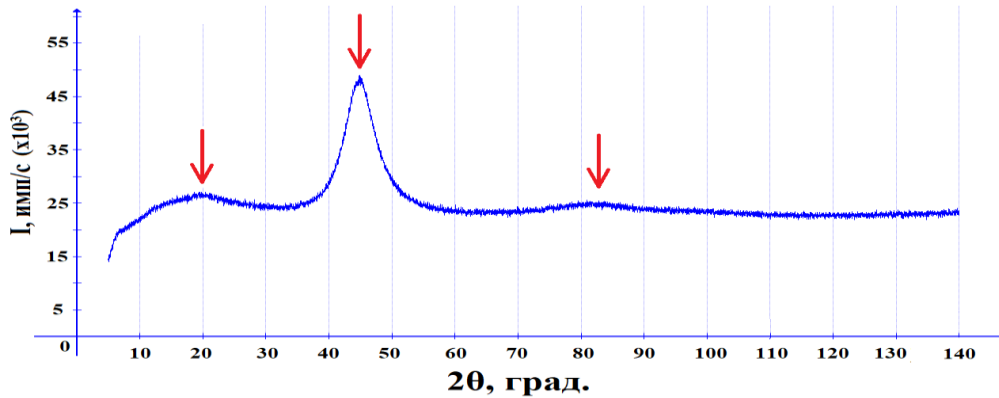


Рисунок 30 – Дифракционная картина Ni-P покрытия в исходном состоянии

Анализ исходной микроструктуры не выявил наличия структурных компонентов в виде зерен (рисунок 31а). Наблюдаются только добавляемые в качестве дисперсной присадки карбиды кремния, размер которых составляет от 0,5 до 1,5 мкм (рисунок 31а, б).

В результате термической обработки происходит кристаллизация исходной аморфной фазы, сопровождающаяся существенным ростом микротвердости до требуемых значений (более 1000 HV) и незначительным увеличением прочностных свойств на 12 – 15 МПа при падении относительного удлинения до нулевых значений.

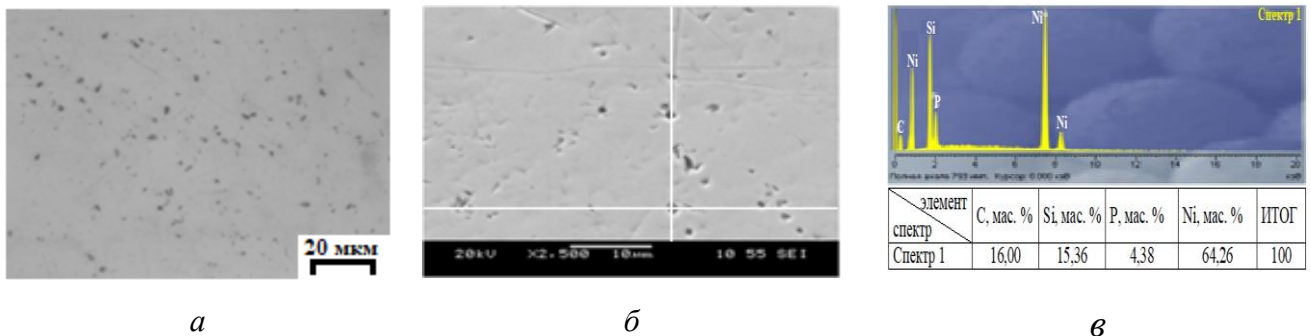


Рисунок 31 – Микроструктура исходного композитного Ni-P покрытия (а) и состав темных включений в перекрестии (б, в)

О возникновении кристаллических фаз в составе покрытия свидетельствует измененная дифракционная картина (рисунки 32, 33, 34), содержащая интерференционные максимумы, идентификация которых показала, что кроме карбида кремния в покрытиях присутствует закристаллизовавшийся никель и выделившееся соединение  $Ni_3P$ .

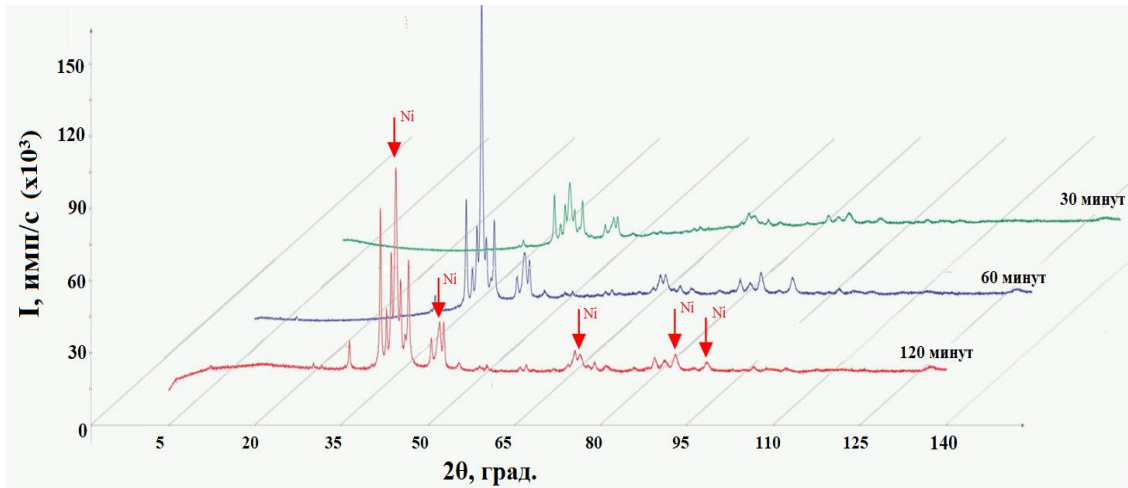


Рисунок 32 – Дифрактограмма Ni-P покрытия после термической обработки при 390 °C в течение 30, 60 и 120 минут

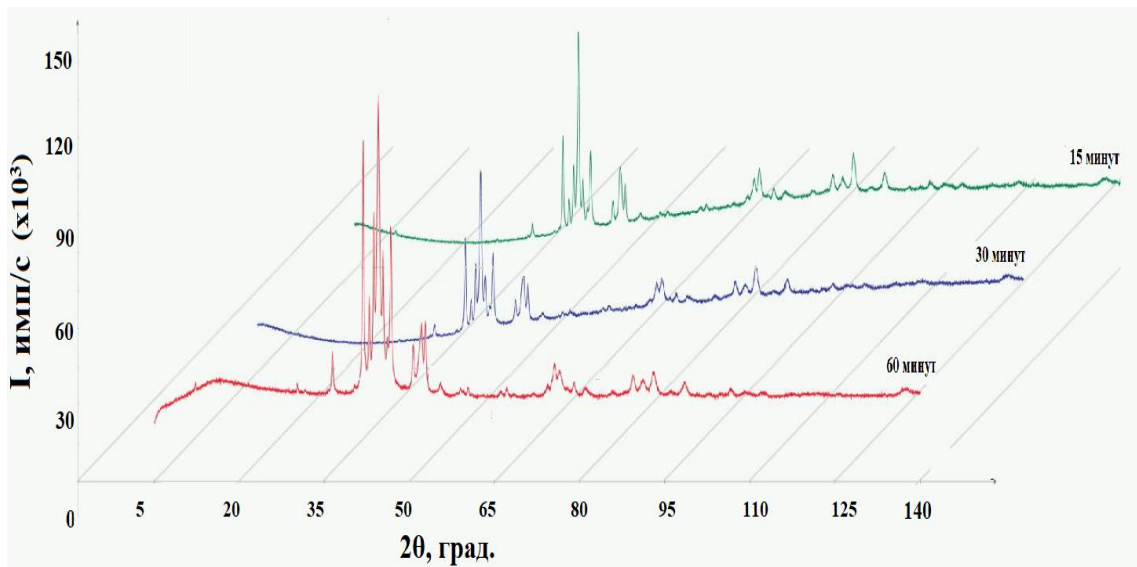


Рисунок 33 – Дифрактограмма Ni-P покрытия после термической обработки при 420 °C в течение 15, 30 и 60 минут

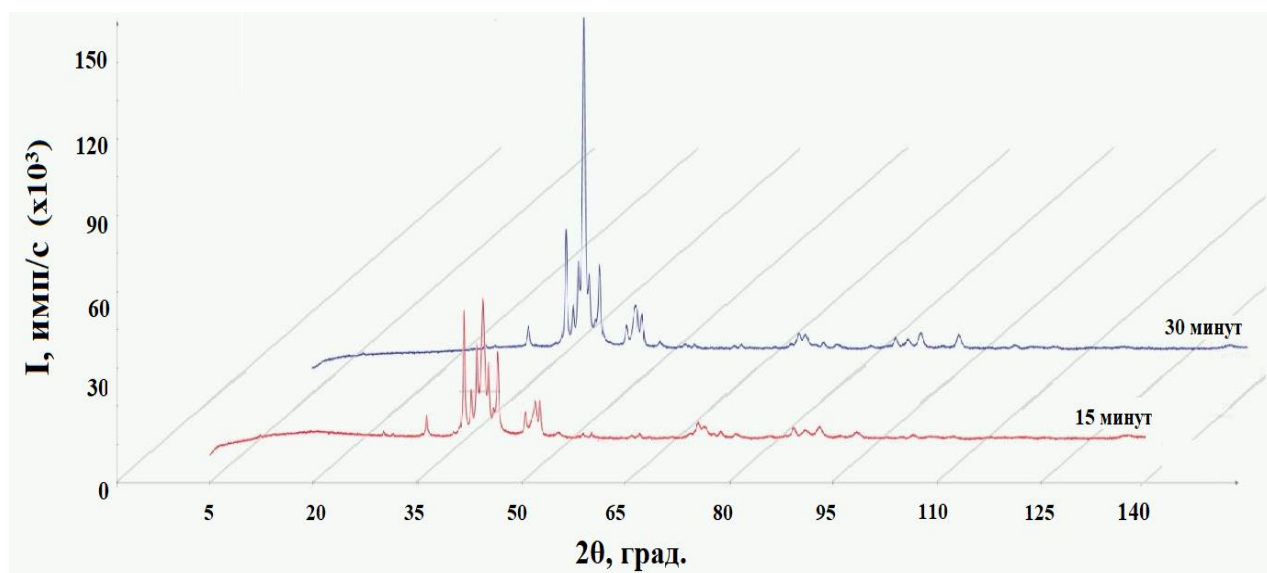
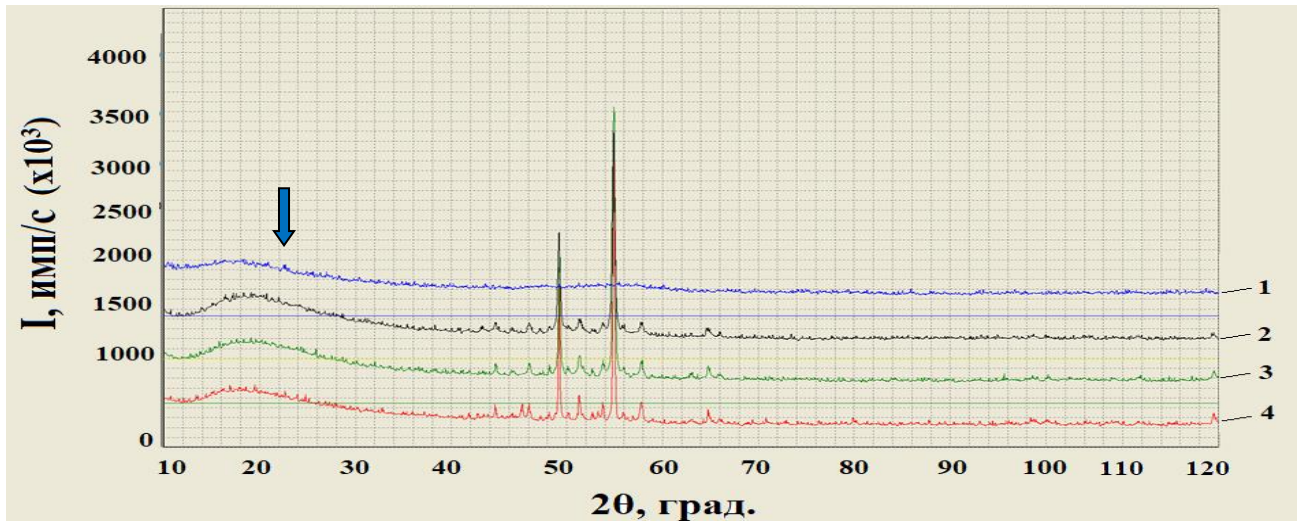


Рисунок 34 – Дифрактограмма Ni-P покрытия  
после термической обработки при 450 °С в течение 15 и 30 минут

На всех дифрактограммах присутствуют одни и те же интерференционные максимумы, обозначенные стрелками, но изменяется лишь их интенсивность, что свидетельствует об изменении процентного содержания обнаруженных фаз. Ввиду незначительного содержания дисперсной присадки SiC (не более 1%), соответствующие ей дифракционные максимумы на рентгенограммах не обозначены.

Кроме того, на дифрактограммах также видно, что уже после выдержки при 400 °С в течение 2 ч наряду с появлением отражений кристаллических фаз происходит усиление первого гало при малых углах в интервале 12–36 град., которое с увеличением времени выдержки или с повышением температуры ослабевает (рисунок 35). Это свидетельствует о том, что в покрытии развивается процесс кристаллизации и происходит уменьшение аморфной составляющей.



1 - без т/о, 2 – шестичасовой отжиг при 400 °С, 3 – 450 °С, 4 – 500 °С

Рисунок 35 – Дифрактограммы Ni-P покрытия, нанесенного на подложку из стали 09Г2С

Наблюдаемая структура покрытия однородная, мелкозернистая со средним размером зерен 6 – 14 мкм (рисунок 36). Размер частиц карбида кремния SiC составляет 0,5 – 1,5 мкм.

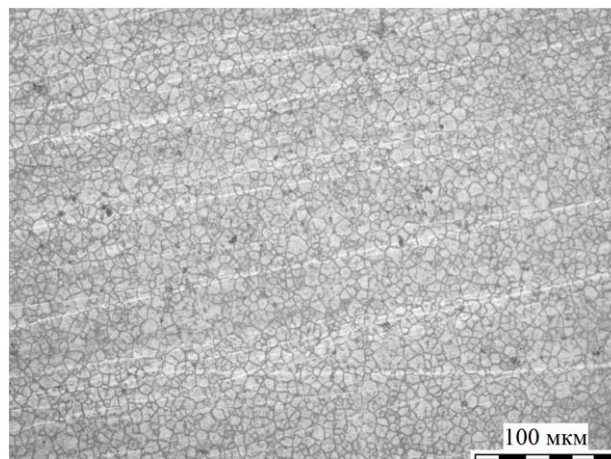


Рисунок 36 – Микроструктура Ni-P покрытия после отжига при 420 °С в течение 1ч

Заметное развитие кристаллизации в композитном Ni-P покрытии происходит также в изотермических условиях и, в отличие от непрерывного нагрева, наблюдается уже после 24 часов выдержки при более низкой

температуре 280 °С. После термической обработки по такому режиму выявляется порядка 10 % фосфида никеля  $\text{Ni}_3\text{P}$  и 89 % кристаллического никеля (рисунок 37).

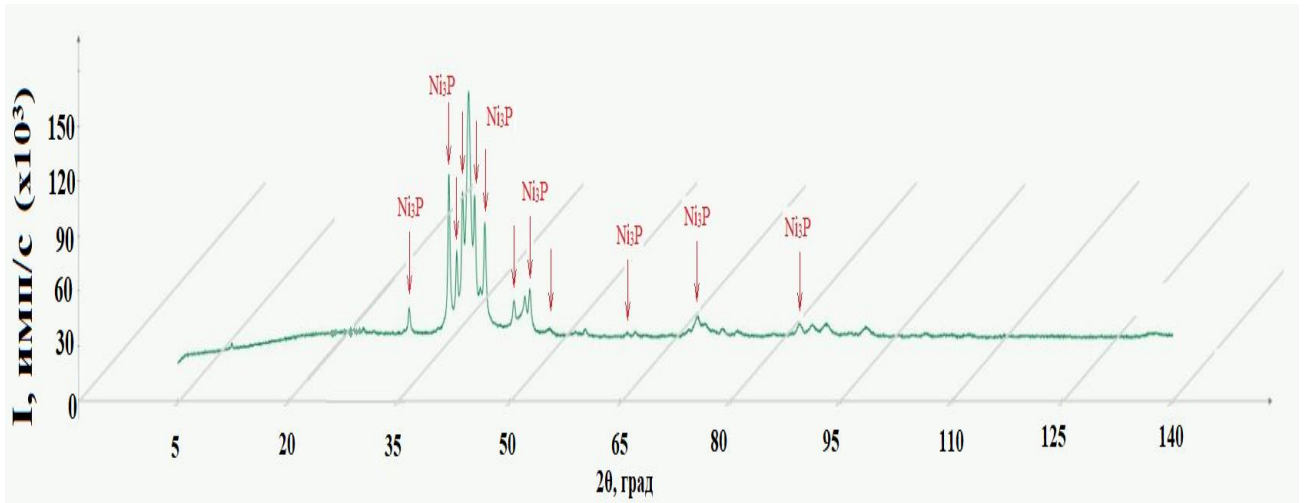


Рисунок 37 – Дифрактограмма Ni-P покрытия после выдержки 24 часа при 280 °С

При повышении температуры или увеличении времени отжига количество выделившегося кристаллического фосфида никеля  $\text{Ni}_3\text{P}$  увеличивается почти до 70 % (таблица 8).

Анализ тонкой структуры покрытий после кристаллизационного отжига по разным режимам показал, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные методами Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера, близки и изменяются в кристаллическом никеле от 10 до 25 нм (таблица 8), а в фосфиде никеля они немного больше и колеблются в пределах 15 – 30 нм. При этом, чем ниже температура отжига и меньше время выдержки, тем меньше размер образовавшихся ОКР.



Таблица 8 – Размеры ОКР, количество кристаллического никеля ( $C_{Ni}$ , %) и процентное содержание фосфида никеля ( $C_{Ni_3P}$ , %) в покрытии после разных режимов термической обработки

Режим отжига	Размер ОКР, нм	$C_{Ni}$ , %	$C_{Ni_3P}$ , %
280°C - 24 ч.	13,5	89	10
390°C - 1,0 ч.	20,9	75	24
390°C - 2,0 ч.	18,7	28	71
420°C - 0,5 ч.	16,0	78	21
420°C - 1,0 ч.	15,9	34	65
420°C - 2,0 ч.	25,5	32	67
450°C - 0,5 ч	18,4	68	31

Выявить места расположения фосфидов никеля помогла карта распределения фосфора в микрообъемах (рисунок 38, г) на которой видны участки его локализации, а фосфор в данном покрытии входит преимущественно в соединение  $Ni_3P$ .

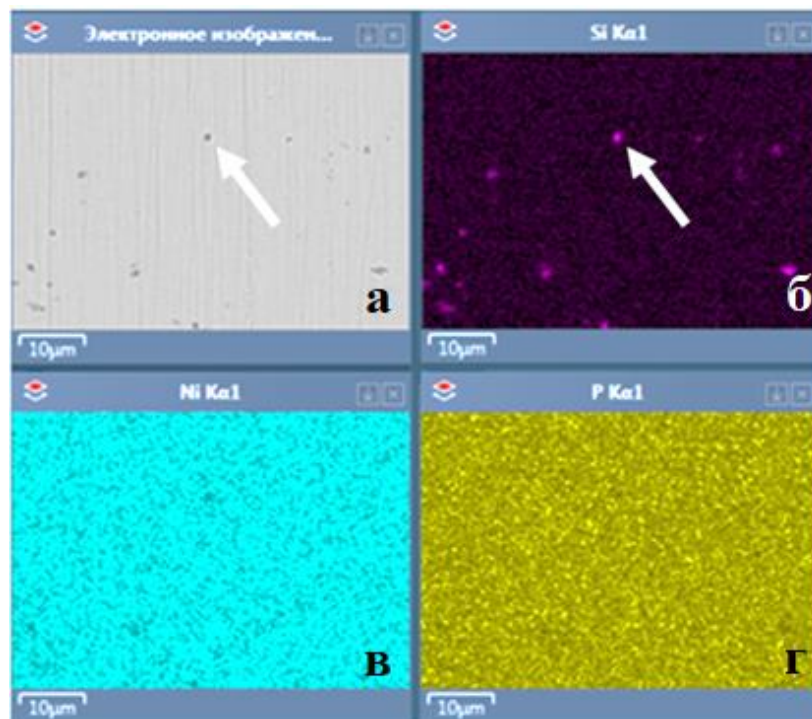


Рисунок 38 – Электронное изображение (а) и карты распределения Si (б), Ni (в) и P (г) в композитном Ni-P+SiC покрытии с полированной поверхностью после отжига при 420°C в течение 2ч

Также на электронном изображении (рисунок 38а) и на карте распределения кремния (рисунок 38б) можно четко увидеть частицы карбида кремния SiC (обозначены стрелкой), ориентированные в определенном кристаллографическом направлении, которые не испытывали никаких изменений при низкотемпературной термической обработке.

Таким образом, по местам локализации фосфора было установлено, что фосфиды никеля располагаются как в теле, так и по границам зерен. При этом после часового отжига при 420 °С на всех границах зерен наблюдается выделение фосфидов Ni<sub>3</sub>P. На электронно-микроскопическом изображении внутри и на границах зерен фосфиды никеля Ni<sub>3</sub>P обозначены стрелками (рисунок 39).

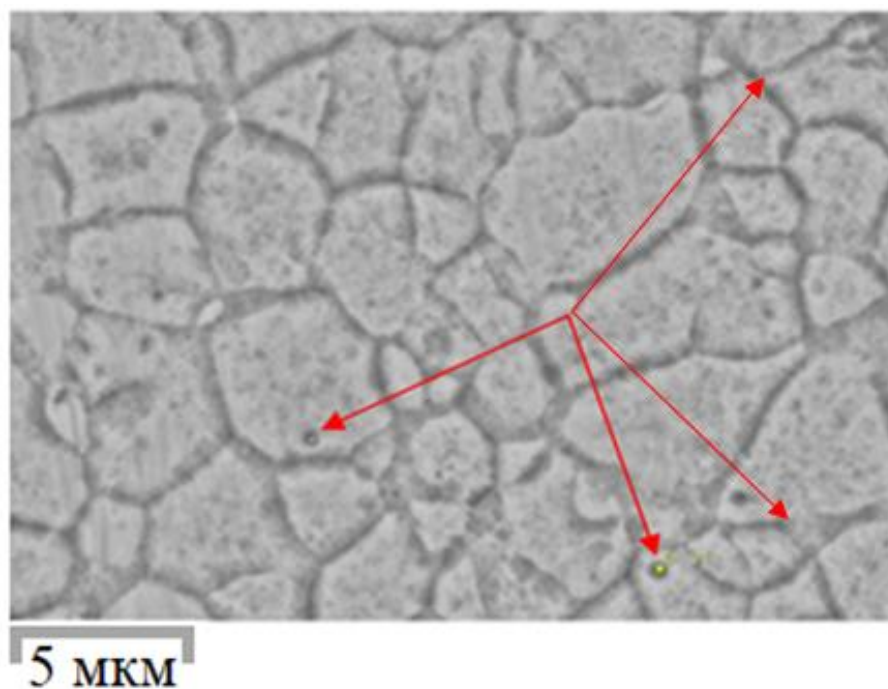


Рисунок 39 – Электронно-микроскопический снимок структуры Ni-P покрытия после отжига при 420 °С, РЭМ

При повышении температуры отжига до 450 °С – 500 °С микротвердость покрытий уменьшается до 950 – 1000 HV в связи с коагуляцией образующихся фаз до размеров 40 – 50 мкм (рисунок 40).

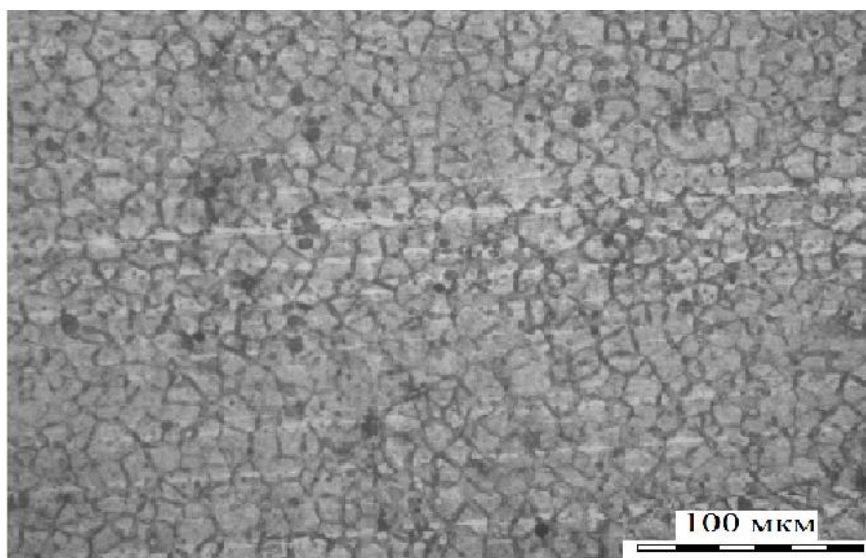


Рисунок 40 – Микроструктура Ni-P покрытия после шести часов выдержки при 450 °С

Таким образом, установлено, что процесс кристаллизации композитного никель-фосфорного покрытия, протекающий как в изотермических условиях, так и при непрерывном нагреве приводит к росту микротвердости и полной потере пластичности. Формируется однородная, мелкозернистая структура с величиной зерен 6 – 14 мкм и размером ОКР 10 – 25 нм в никеле и 15 – 30 нм в фосфиде никеля  $Ni_3P$ . Повышение температуры нагрева приводит к коагуляции формирующихся фаз и снижению твердости.

#### **4.1.3 ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО ПОКРЫТИЯ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Как показали результаты исследования, формирование твердости в пределах одной концентрации фосфора связано с наличием дисперсной присадки в составе сплава, приводящей к росту микротвердости на 200 HV по сравнению с чистым никель-фосфорным покрытием. При термической обработке покрытия микротвердость увеличивается почти в два раза.



В случае увеличения в составе покрытия Ni-P+SiC содержания интерметаллической фазы Ni<sub>3</sub>P до 72 % в связи с прогревом при температуре 390 °С микротвердость увеличивается от исходных значений в 600 HV до средних 976 HV после 15 минут выдержки и до 1057 HV после выдержки 120 минут. При отсутствии дисперсных карбидов кремния – от исходных значений 420 HV до средних 653HV после 15 минут выдержки и до 931HV после 2 часов выдержки (таблица 9).

Таблица 9 – Микротвердость образцов с никель-фосфорным покрытием после разных выдержек при 390 °С

τ, мин	Микротвердость после следующих замеров, HV					HV <sub>ср</sub>	Размах, HV
	1	2	3	4	5		
<i>NiP+SiC</i>							
15	958	967	967	995	995	976	37
30	961	941	985	1023	1033	989	92
60	1013	1084	1074	1043	1023	1047	71
120	1053	1053	1063	1084	1033	1057	51
<i>NiP</i>							
15	658	633	675	658	643	653	42
30	715	723	715	715	683	710	40
60	793	768	793	806	793	790	35
120	923	933	933	943	923	931	20

С учетом установленного критерия годности, согласно которому твердость должна быть не менее 1000 HV, такому требованию удовлетворяют только результаты, полученные на образцах после часовой или двухчасовой выдержки. При этом покрытие должно содержать дисперсные карбиды кремния без которых

необходимый уровень твердости в пределах исследованных выдержек не достигим.

При повышении температуры до 420 °С аналогичная твердость покрытия с карбидами кремния достигается за меньшее время (таблица 10). Во всех диапазонах выдержек при указанной температуре обеспечивается твердость со стабильно получаемыми значениями более 1000 HV. При выдержке в 15 минут данный уровень микротвердости фиксируется с увеличенным размахом в 80 единиц. В случае отсутствия карбидов кремния в составе покрытия необходимый уровень твердости достигается только при выдержке 2 часа. Однако при этом значительного превышения минимального уровня не происходит по причине выгорания фосфора с поверхности.

Таблица 10 – Микротвердость образцов с никель-фосфорным покрытием после разных выдержек при 420 °С

τ, мин	Микротвердость после следующих замеров, HV					HV <sub>ср</sub>	Размах , HV
	1	2	3	4	5		
<i>Ni-P+SiC</i>							
15	1043	1084	1053	1053	1004	1047	80
30	1043	1043	1033	1084	1043	1049	51
60	1053	1084	1075	1053	1043	1062	41
120	1033	1043	1033	1053	1033	1039	20
<i>Ni-P</i>							
15	863	958	876	893	913	901	95
30	913	923	891	913	943	917	52
60	958	968	958	986	993	973	35
120	1013	996	1023	1013	1003	1010	27

При увеличении температуры отжига до 450 °С зависимость твердости от времени выдержки имеет максимум при 30 минутах после чего наблюдается её снижение (таблица 11) за счет коагуляции и еще более интенсивного выгорания фосфора с поверхности с образованием характерного синеватого оттенка. В связи с этим, стабильное получение микротвердости покрытия более 1000HV в случае отсутствия в его составе дисперсных карбидов кремния в окислительной атмосфере – труднодостижимо.

Таблица 11 – Микротвердость образцов с никель-фосфорным покрытием после разных выдержек при 450 °С

τ, мин	Микротвердость после следующих замеров, HV					HV <sub>ср</sub>	Размах, HV
	1	2	3	4	5		
<i>NiP+SiC</i>							
15	995	1004	976	1014	1023	1002	47
30	1084	1053	1053	1074	1043	1061	41
60	1033	1033	985	1033	1023	1021	48
120	1014	1043	1014	1004	1014	1018	39
<i>NiP</i>							
15	958	995	976	995	958	976	37
30	993	1053	963	1023	1003	1007	90
60	1023	1013	958	958	1013	993	65
120	963	986	958	1003	986	979	45

В случае суточной выдержки при 280 °С формирующаяся структура обеспечивает твердость 1033, 1004, 1023, 1033, 985 HV, что аналогично среднему числу с размахом получаемых значений в 48 единиц, которые получаются после термической обработки во временном диапазоне от 15 до 60 минут при 450 °С. Это также может являться приемлемым результатом.

На рисунках 41, 42 и 43 приведены зависимости средней твердости, полученной по результатам пяти измерений, после разных режимов термической обработки чистых Ni-P покрытий без карбидов кремния и также содержащих дисперсные карбиды кремния.

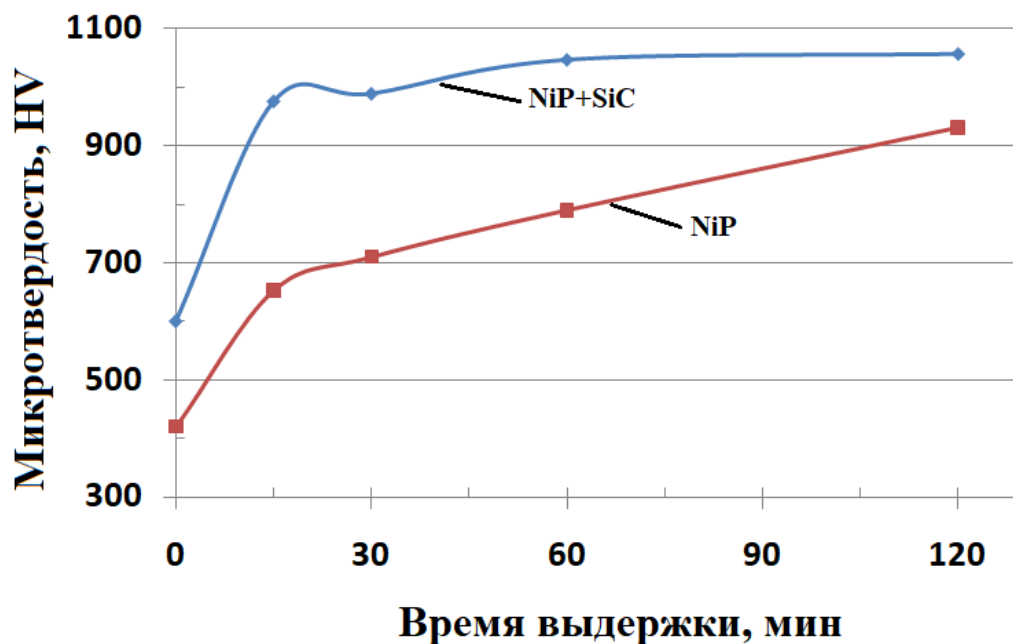


Рисунок 41 – Зависимость микротвердости чистого Ni-P и композитного никель-фосфорного покрытия от времени выдержки при 390 °C

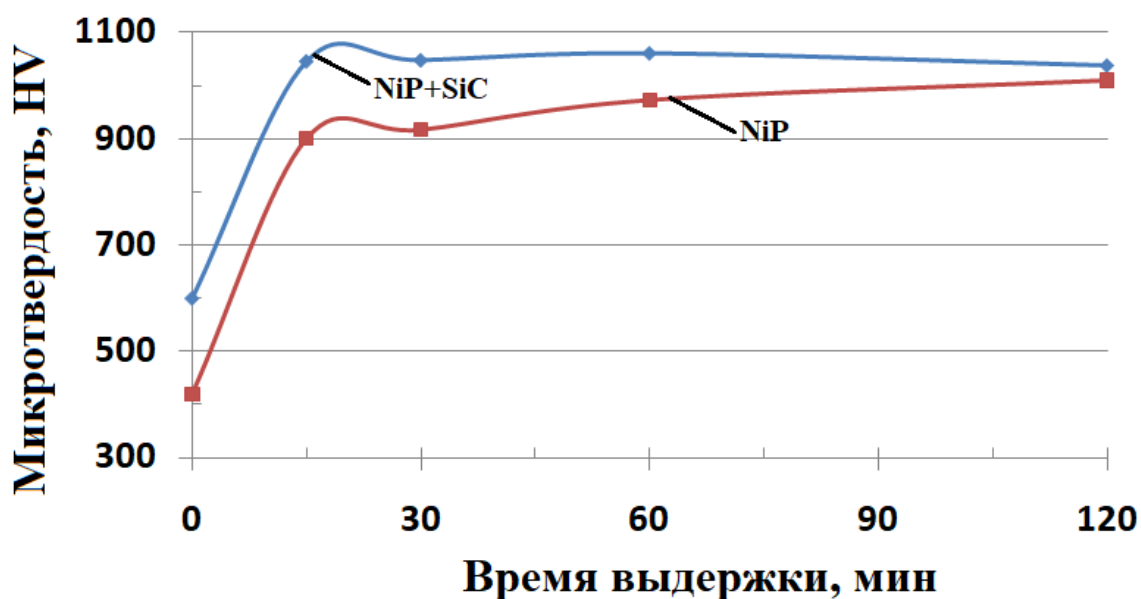


Рисунок 42 – Зависимость микротвердости чистого Ni-P и композитного никель-фосфорного покрытия от времени выдержки при 420 °C

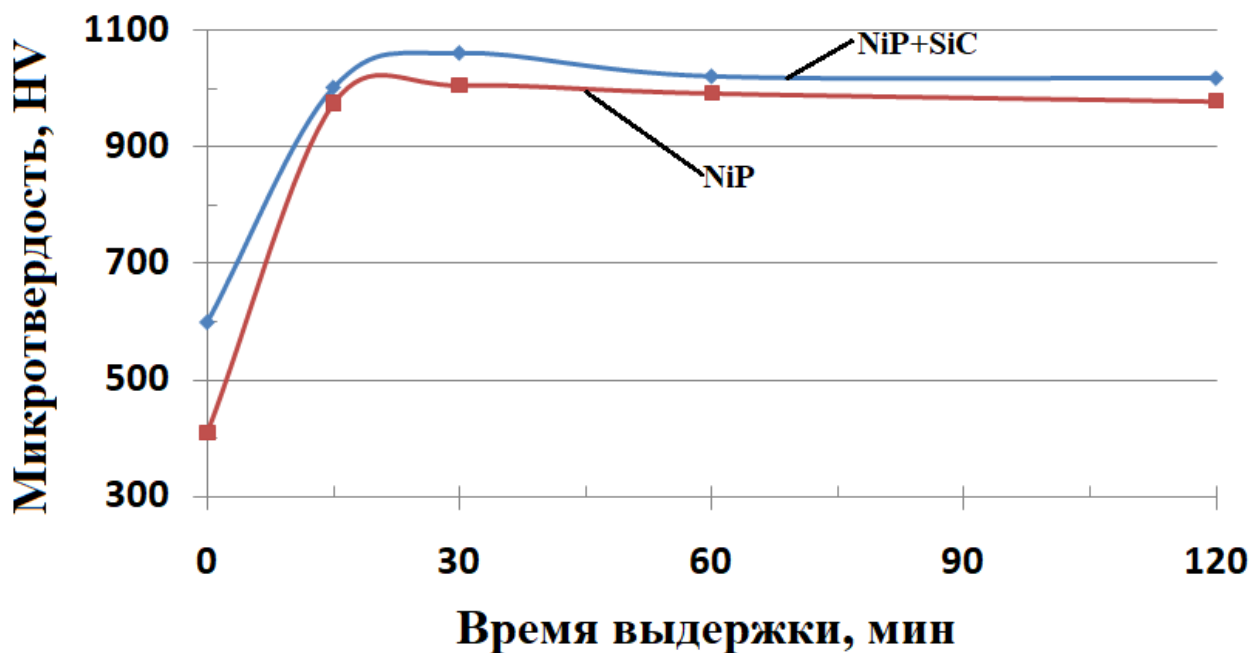


Рисунок 43 – Зависимость микротвердости чистого Ni-P и композитного никель-фосфорного покрытия от времени выдержки при 450 °С

Приведенные графики свидетельствуют о наличии барьерного эффекта проявляемом карбидами кремния, при которых высокий уровень микротвердости достигается при меньшей температуре за более длительное время выдержки, что положительно сказывается на всех свойствах.

Таким образом, при установленном критерии годности продукции в виде микротвердости не менее 1000 HV с целью обеспечения достоверных и воспроизводимых результатов термическая обработка деталей с покрытием, содержащем карбиды кремния, может выполняться по одному из следующих режимов: 1) нагрев до температуры 390 °С и последующая выдержка два часа, 2) нагрев 420°С с выдержкой один час и 3) нагрев 450°С с выдержкой 0,5 часа.

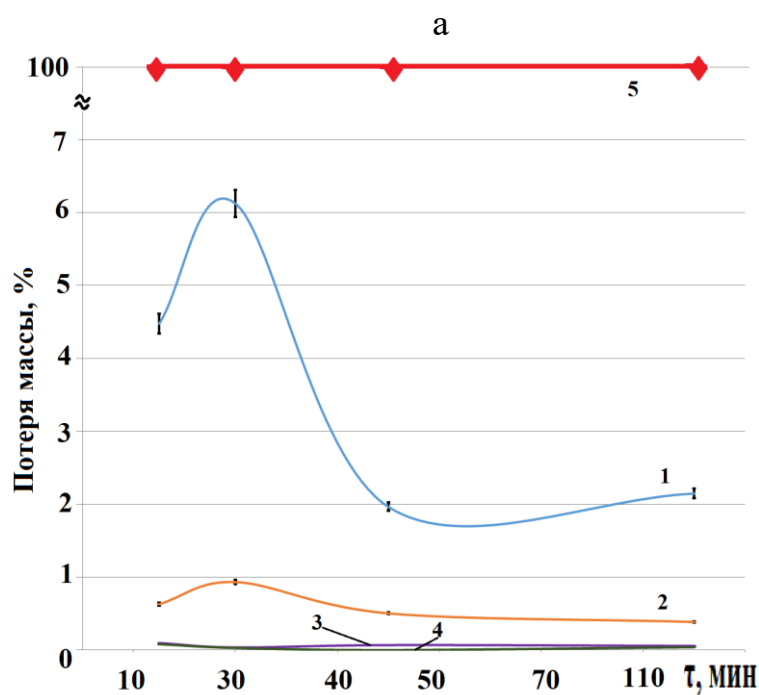
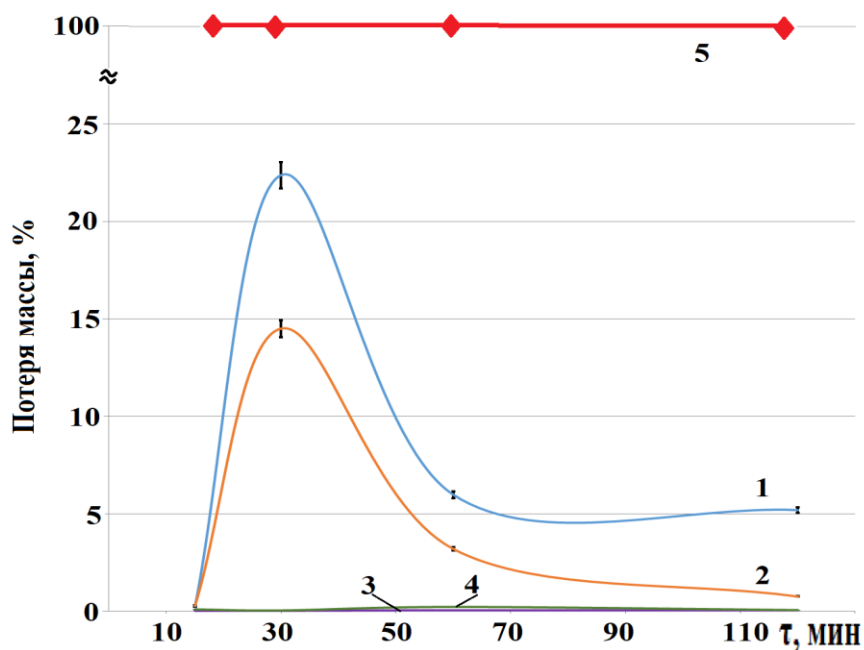
В случае применения чистого никель-фосфорного покрытия для достижения аналогичного уровня микротвердости при температурах 390 – 420 °С требуется увеличение выдержки в 2 – 3 раза.

#### 4.1.4 СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛА Ni-P ПОКРЫТИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМУ ОТЖИГУ, К ВОЗДЕЙСТВИЮ КРАЙНЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

В результате суточной выдержки в различных средах фрагментов покрытия установлено, что наиболее агрессивной средой для них является азотная кислота, либо ее смесь с другими кислотами или ее разбавленный дистиллированной водой раствор. При суточных испытаниях в азотной кислоте происходит полное растворение покрытий (рисунок 44, кривая 5). В качестве разбавителя кислоты не применяли этиловый спирт из-за его высокой испаряемости и искажения результатов по концентрации раствора к концу испытания.

Наибольшей стойкостью исследуемый Ni-P сплав, независимо от проведенной термообработки, обладает против уксусной и ортофосфорной кислот (рисунок 44, кривые 3, 4). Максимальные суточные потери массы при выдержке в серной кислоте составляли 5,3 %, а в соляной – 11,2 %.

Отличительной особенностью кривых 1 и 2 на рисунке 44 является наличие максимумов после выдержки в течение 30 минут при температуре 390 °С, когда в структуре, в основном, присутствует кристаллический никель и содержится около 10 % фосфида никеля Ni<sub>3</sub>P. Максимум выражен в большей мере при испытаниях в соляной кислоте. В то же время после отжига при температуре 420 °С в течение 60 минут и при 390 °С в течение 120 минут наблюдается наименьшая потеря массы образцов после суточной выдержки в данных кислотах, когда в структуре покрытия происходит структурная трансформация с образованием порядка 65 % Ni<sub>3</sub>P.

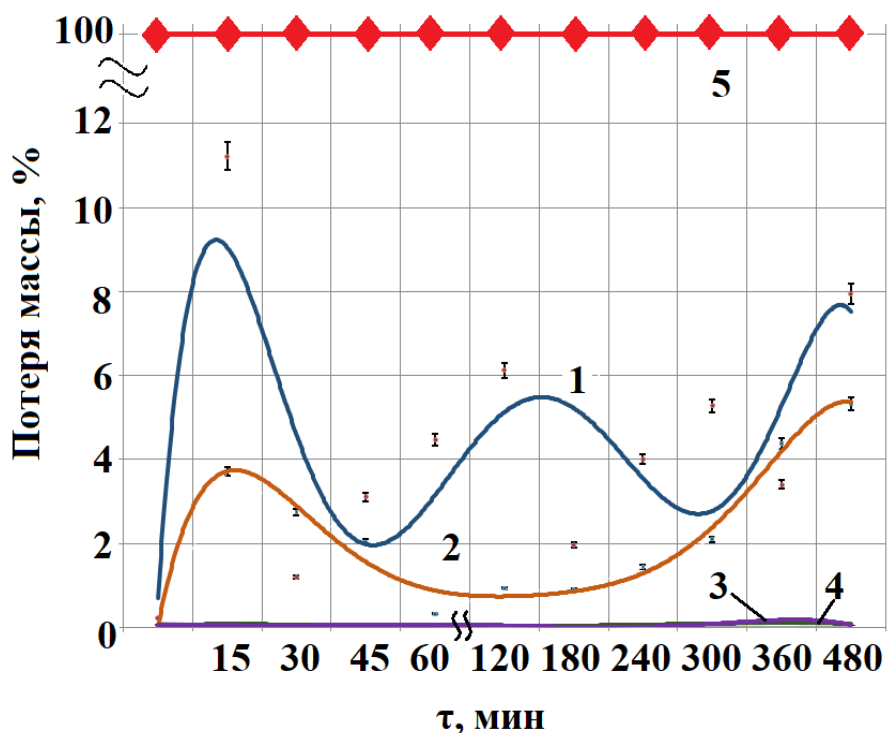


б

1 – соляная; 2 – серная; 3 – уксусная; 4 – ортофосфорная; 5 – азотная

Рисунок 44 – Потеря массы (%) в зависимости от времени выдержки при 390°C(а) и 420°C(б) композитных Ni-P покрытий после их суточной выдержки в концентрированных кислотах

Зависимость потери массы образцов после суточной выдержки в кислоте от времени термообработки при температуре 450 °С представлена на рисунке 45.



1 – соляная; 2 – серная; 3 – уксусная; 4 – ортофосфорная; 5 – азотная

Рисунок 45 – Потеря массы (%) после суточной выдержки в разных кислотах в зависимости от времени термообработки Ni-P покрытий при 450 °С

Наибольшей стойкостью при испытаниях в соляной кислоте (рисунок 45, кривая 1) обладают покрытия, прошедшие термообработку в течение 30 и 180 минут. При этом увеличение выдержки или повышение температуры термообработки понижает твердость и увеличивает размах формирующихся значений, из-за чего увеличивается риск получения несоответствующей продукции со средней твердостью менее 1000 HV.

В случае, когда особые требования по твердости не установлены, увеличение выдержки благоприятствует улучшению коррозионных свойств. Тогда при термообработке целесообразней применять защитную атмосферу с целью предотвращения выгорания фосфора с поверхности, в результате чего могут образоваться локальные углубления, что приводит к снижению всех характеристик.

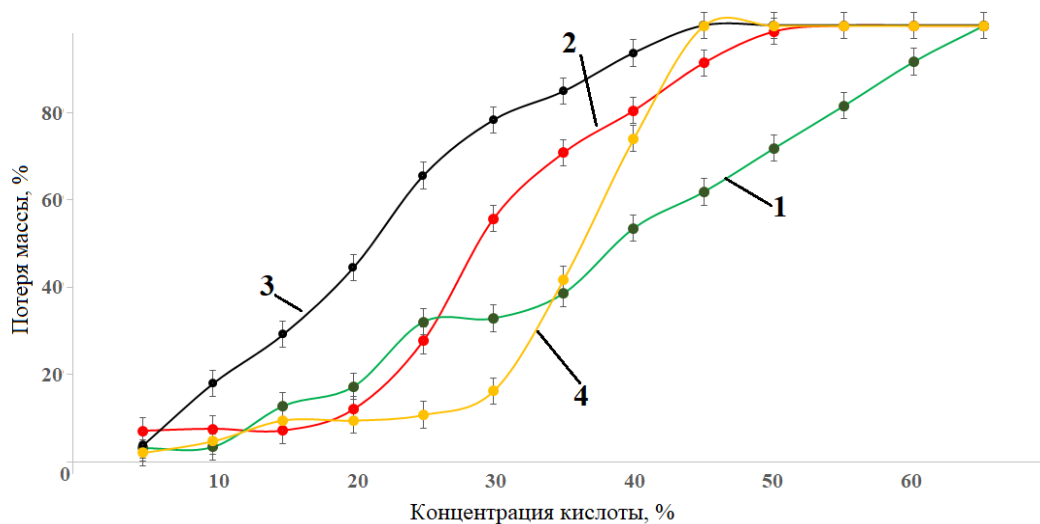


Выявлено, что при погружении частей материала покрытия в царскую водку происходило их активное растворение. Большинство образцов за 30 минут полностью растворились. Образец, подвергнутый часовой выдержке при 420 °С растворился за 49 минут, а образец после двухчасовой выдержки при 390 °С – за 88 минут. В случае применения концентрированной азотной кислоты также было обнаружено полное растворение всех образцов за 24 часа.

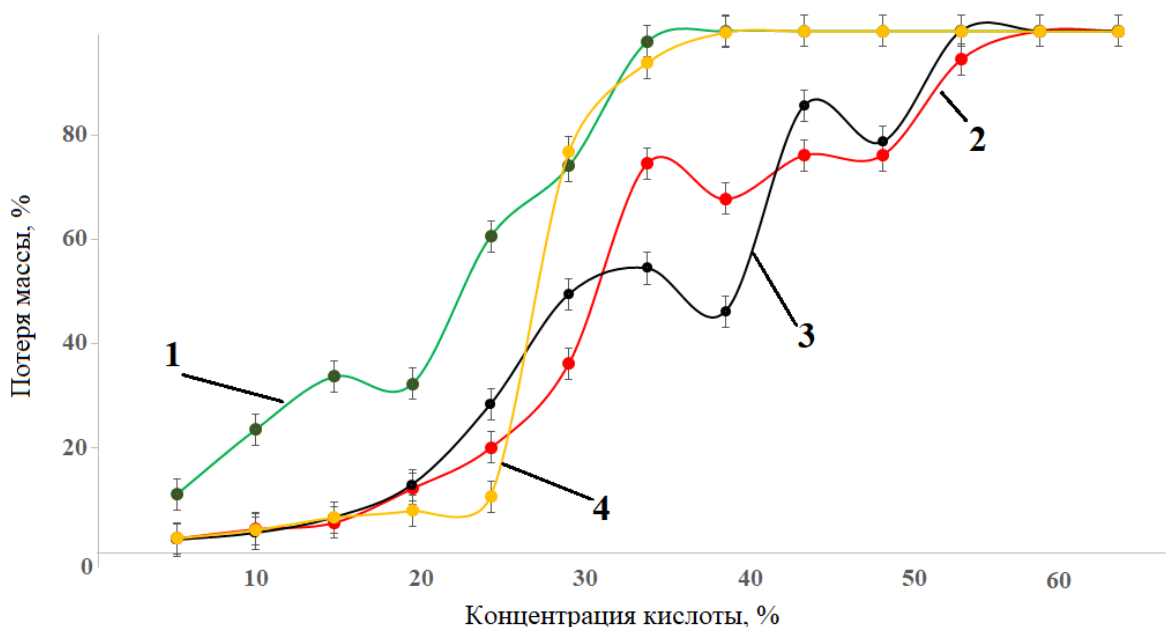
При исследовании влияния концентрации азотной кислоты на потерю массы фрагментов Ni-P и Ni-P + SiC покрытий, подвергнутых термической обработке по разным режимам было установлено, что способность к замедлению растворимости при росте концентрации кислоты в первую очередь зависит от фазового состава сплава. Наличие дисперсной присадки SiC оказывает положительное влияние на снижение потери массы образцов по сравнению с чистым Ni-P покрытием. В случае присутствия карбида кремния с точки зрения снижения растворения материала покрытия более выгодны низкотемпературные режимы с увеличенной выдержкой, в то время, как при отсутствии карбида в составе покрытия, обработанного по режиму 390 °С – 120 минут, его интенсивное растворение начинается с начальных концентраций кислоты (рисунок 46), когда не формируется стойкая к воздействию сильного окислителя структура и потери массы максимальные, а значительное растворение происходит уже при концентрации кислоты от 30%.

Повышение температуры обработки до 420 – 450 °С, с параллельным уменьшением времени выдержки, положительно сказывается на стойкости материала к коррозионному процессу до концентрации кислоты в растворе 15 – 20 %, после которой процесс растворения интенсифицируется.

Но для композитного исполнения покрытия двухчасовой режим обеспечивает высокую стойкость к агрессивной среде. Близкий фазовый состав, формирующийся после часовой при 420 °С и двухчасовой выдержки при 390 °С, способствует снижению потери массы образцов при концентрациях кислоты в растворе вплоть до 20 – 30 %.



а



б

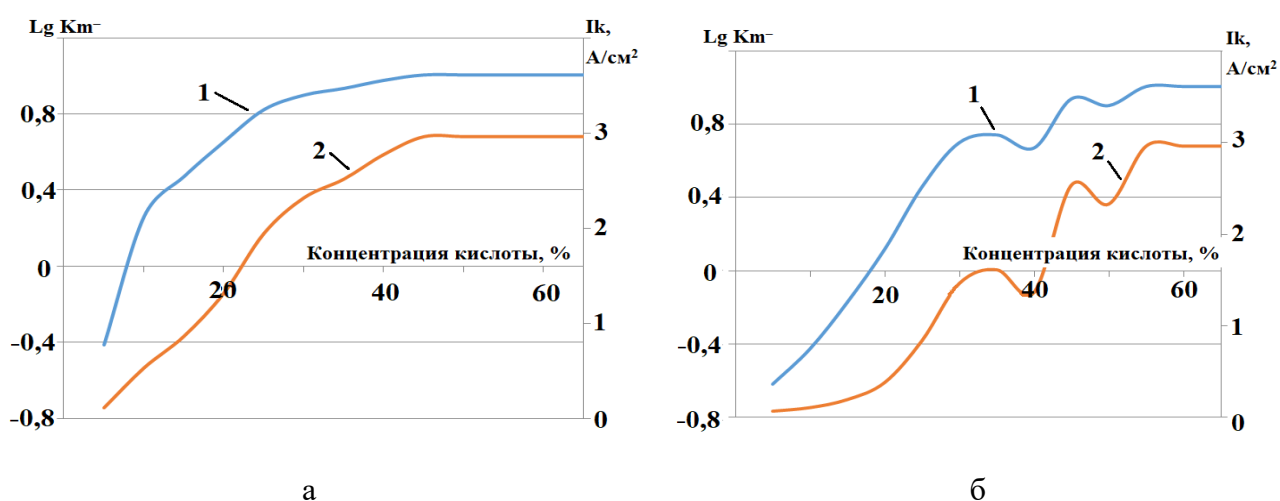
1 - 390 °C; 2 - 420 °C; 3 - 450 °C; 4 - 280 °C

Рисунок 46 – Потеря массы образцов композитного (а) и чистого (б) Ni-P покрытия, обработанных по различным режимам в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе

Непродолжительная выдержка при высокой, 450 °C, температуре не способствует получению структуры, стойкой к воздействию сильного окислителя. С точки зрения потери массы образцов покрытия в обоих видах

исполнения более выгодным является длительный суточный режим при температуре 280 °С. Однако, в случае наличия SiC в составе, покрытие более стойкое.

Получасовая выдержка материала покрытия при температуре 450 °С не приводит к формированию коррозионностойкой структуры (рисунок 47). Независимо от состава покрытия, происходит активное растворение образцов, уже начиная с минимальной концентрации кислоты. У покрытия, не содержащего дисперсную фазу, наблюдается сопоставимая величина потери массы, однако выход на максимальные значения показателей коррозионного процесса достигается при увеличенных концентрациях окислителя. Также установлено, что при достижении концентрации азотной кислоты 30% происходит замедление растворения и отсутствие роста тока коррозии (рисунок 47 б). Механизм торможения при этом, по-видимому, следующий.



1 – массовый показатель коррозии (LgKm<sup>-1</sup>); 2 – токовый показатель коррозии (I<sub>k</sub>)

Рисунок 47 – Показатели коррозионного процесса образцов композитного (а) и чистого (б) Ni-P покрытия после отжига в течение 30 минут при 450 °С в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub>

Фазовый состав в этом случае представлен незначительным количеством (до 10-15%) фосфида никеля в аморфно-кристаллической никель-фосфорной матрице, которая подвержена ускоренному растворению в азотной кислоте.

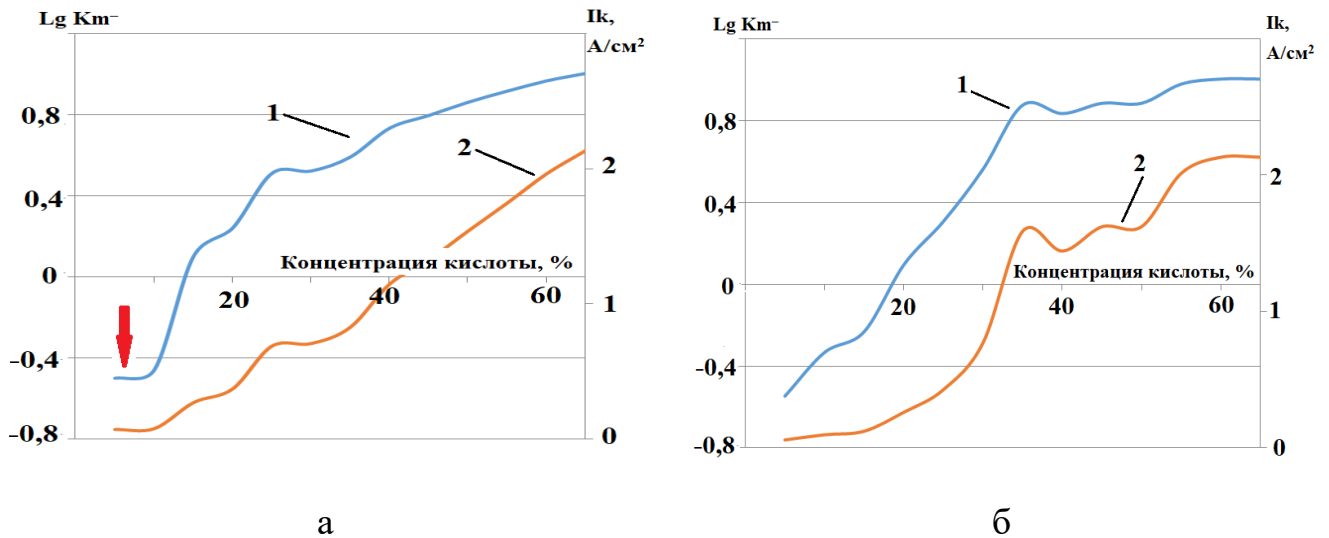
В первую очередь в реакцию вступает кристаллический никель, у которого число электронов, участвующих в элементарном акте составляет  $z = 2$ . По мере его убывания происходит растворение никеля из фосфида, что более затруднительно в связи с тем, что в соединении  $Ni_3P$  число участвующих электронов сокращается до  $z = 1$ , что замедляет растворение. И для поддержания установленной скорости необходим рост концентрации окислителя до 40% и более.

Подтверждением данной гипотезы является определенное методом рентгенфлуоресцентного анализа образцов после проведения коррозионных испытаний повышенное содержание фосфора (до 35 %). Заметим, что до испытаний содержание фосфора в составе покрытия находилось в пределах 9,6 – 10,6 %.

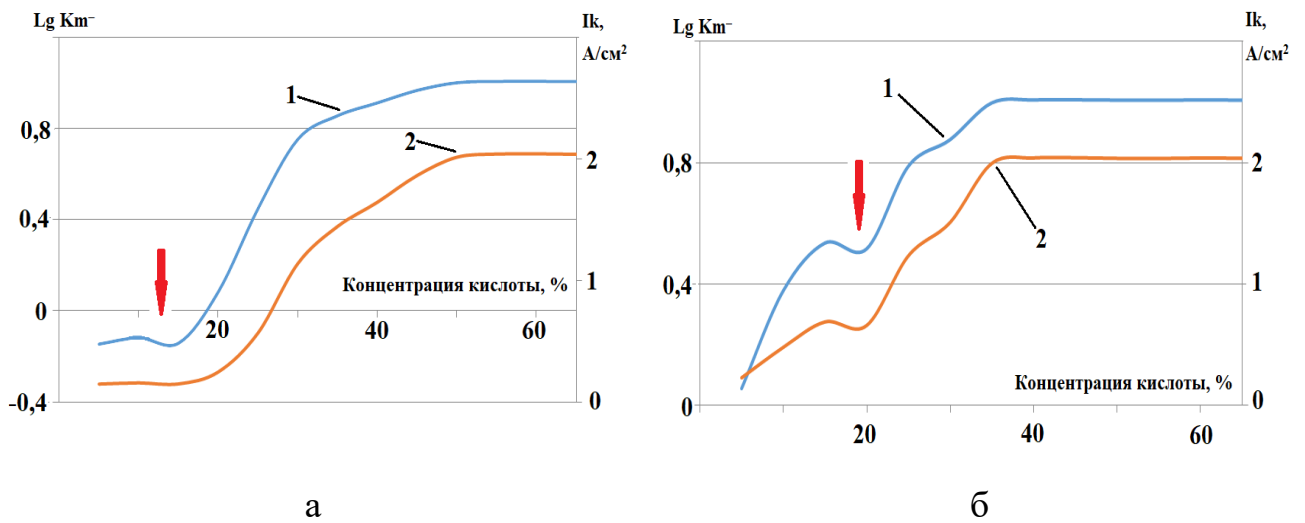
При увеличении выдержки до 1 часа и понижении температуры до 420 °С у покрытия, не имеющего в своем составе дисперсных карбидов кремния проявляется незначительный барьерный эффект (отмечен стрелкой) при малой концентрации азотной кислоты (рисунок 48), но при её увеличении более 10% происходит непрерывный рост показателей коррозионного процесса. При отсутствии карбида кремния в составе покрытия барьерный эффект не проявляется.

Понижение температуры обработки до 390 °С и увеличение выдержки до 120 минут приводит к образованию в составе покрытия более 70% фосфида никеля  $Ni_3P$ , способствующего формированию коррозионностойкой структуры. В этом случае барьерный эффект (отмечен стрелкой) проявляется от начальных значений концентрации азотной кислоты до 15%, после чего оба показателя коррозионного процесса растут (рисунок 49).

Для чистого Ni-P покрытия также наблюдается незначительный барьерный эффект в области концентраций 15 – 20%  $HNO_3$ , после которой происходит значительное ускорение процесса по мере роста окислительной способности раствора и максимальные значения достигаются при концентрации кислоты начиная с 35%.



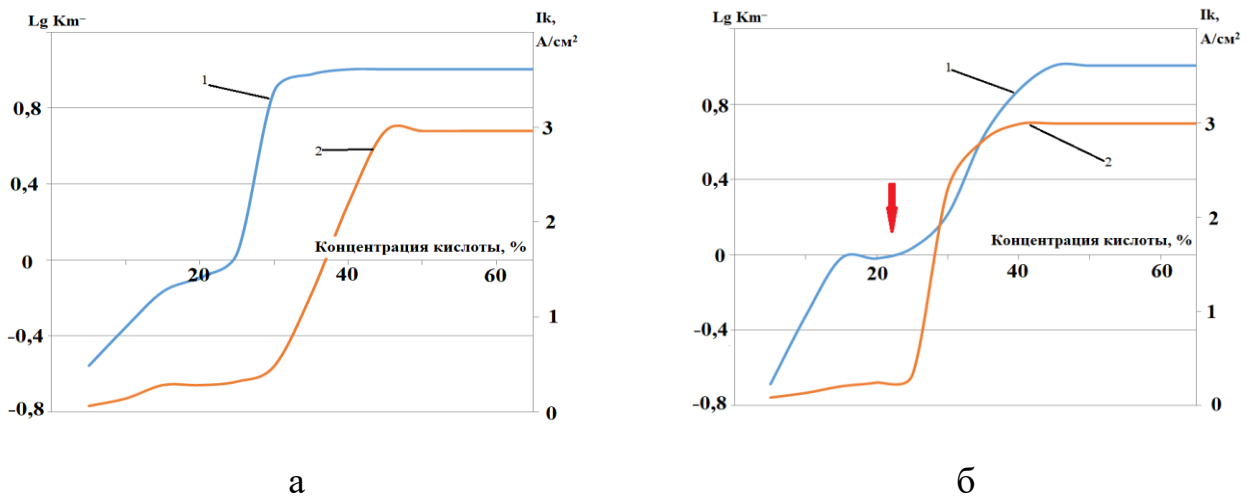
1 – массовый показатель коррозии ( $LgK_m^{-}$ ); 2 – токовый показатель коррозии ( $I_k$ )  
 Рисунок 48 – Показатели коррозионного процесса образцов композитного(а)  
 и чистого (б) Ni-P покрытия после отжига в течение 60 минут при 420 °С  
 в зависимости от концентрации  $HNO_3$



1 – массовый показатель коррозии ( $LgK_m^{-}$ ); 2 – токовый показатель коррозии ( $I_k$ )  
 Рисунок 49 – Показатели коррозионного процесса образцов композитного(а)  
 и чистого (б) Ni-P покрытия после отжига в течение 120 минут при 390 °С  
 в зависимости от концентрации  $HNO_3$

В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа, образцы после 24 часов выдержки при 280 °С имеют в своем составе порядка 10 – 15%  $Ni_3P$ , что аналогично фазовому составу образцов покрытия, подвергнутых отжигу

в течение 30 минут при 450 °С. Однако зависимость показателей коррозионного процесса в этом случае иная (рисунок 50). Для композитного исполнения потеря массы образцов по мере роста концентрации азотной кислоты до 25% незначительная, а токовый показатель практически неизменный. При дальнейшем повышении концентрации окислителя происходит скачкообразный рост обоих показателей до максимальных значений.



1 – массовый показатель коррозии ( $Lg Km^{-1}$ ); 2 – токовый показатель коррозии ( $Ik$ )

Рисунок 50 – Показатели коррозионного процесса образцов после отжига в течение 24 часов при 280 °С в зависимости от концентрации  $HNO_3$  чистого (а) и композитного (б) Ni-P покрытий

В случае отсутствия SiC в составе покрытия, происходит рост массового показателя коррозии в области начальных концентраций кислоты (5 – 15%) после чего данный показатель изменяется незначительно до 25% концентрации. Токовый показатель при этом, как и у покрытия с карбидом кремния, изменяется крайне слабо. Затем следует аналогичный экстремальный рост обоих показателей до максимальных значений. По всей видимости, помимо стабильного фосфида  $Ni_3P$  в структуре покрытия присутствуют фазы предвыделения типа  $Ni_{12}P_5$ ,  $Ni_7P_3$  и  $Ni_5P_2$ , которые при увеличении температуры выдержки переходят в стабильное состояние.

Для композитного исполнения потеря массы образцов по мере роста концентрации азотной кислоты до 25% незначительная, а токовый показатель практически неизменный. При дальнейшем повышении концентрации окислителя происходит скачкообразный рост обоих показателей до максимальных значений.

Стоит отметить, что используемые в настоящей работе параметры, описывающие коррозионный процесс при использовании гравиметрического метода – коэффициент потери массы ( $K_m$ ) и ток коррозионного процесса ( $I_k$ ), в полной мере не отвечают требованиям к количественным методам оценки коррозионной стойкости, в отличие, например, от построения поляризационных кривых или спектров импеданса. Однако указанные в примере методы не могут выполнять измерения в условиях крайне агрессивных сред, которыми являются концентрированные кислоты используя, как правило, водные растворы NaCl различной концентрации – от 0,5 до 3,5%. Кроме того, имеющиеся научные результаты отечественных и зарубежных исследователей свидетельствуют об аналогичности результатов и критериев, влияющих на них. В то же время указанные параметры и их динамика позволяют в целом оценить коррозионный процесс, хотя и в строго рассматриваемых границах.

## **4.2 КАЧЕСТВО NI-P ПОКРЫТИЯ ПОСЛЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ [99]**

### **4.2.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕРВАЛА ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ**

Установленные в предыдущей главе зависимости характеристик материала никель-фосфорного покрытия, такие как микротвердость и коррозионная

стойкость в агрессивных средах, определили наиболее технологичные варианты термообработки, обеспечивающие получение приемлемых результатов.

После проведения кристаллизационных отжигов покрытия, нанесенного на испытательные образцы по действующей технологии, по режимам: 390 °С – 2 часа (обр. №1, 2); 420 °С – 1 час (обр. №3, 4); 450 °С – 0,5 часа (обр. №5, 6) и 280 °С – 24 часа (обр. №7, 8), настроечным образцом (нечетный номер) первично определяли напряжения, при которых на поверхности возникали дефекты. Контрольным образцом устанавливали интервал, прикладывая меньшую нагрузку к образцу.

К образцу 1 поэтапно были приложены нагрузки в 100, 150, 200, 250 и 300 МПа, после которых не было зафиксировано дефектов в покрытии. Лишь по достижению напряжений в 330 МПа, на поверхности были обнаружены дефекты в виде трещин. В случае приложения к образцу 2 нагрузки в 300 МПа на его поверхности дефекты отсутствовали. Это позволило установить интервал упругих напряжений подложки, приводящих к растрескиванию покрытия.

Таким способом были определены интервалы напряжений, прикладываемых к образцу и измеряемых тензометрическим датчиком испытательной машины для всех образцов. Далее рассчитывались напряжения в материале подложки и покрытия. На основании этого были построены соответствующие зависимости. На рисунках 51 и 52 приведены графики изменения напряжений от деформации образцов по каждому из режимов. Численные результаты указаны в таблице 12.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что в случае если структура покрытия представлена в большей степени фосфидом никеля  $Ni_3P$ , то оно способно воспринимать значительные нагрузки до появления сквозных дефектов в виде трещин или цепочек пор.



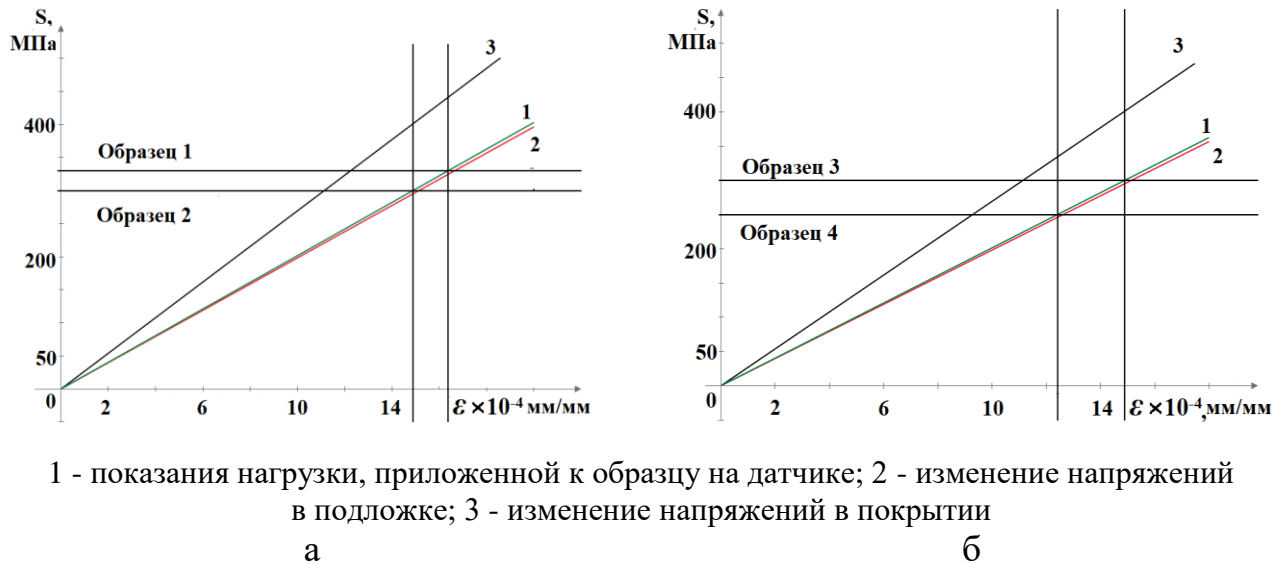


Рисунок 51 – Напряжения, возникающие в материале подложки и покрытия, после 2х часов выдержки при 390 °С (а) и одного часа при 420 °С (б), при растяжении

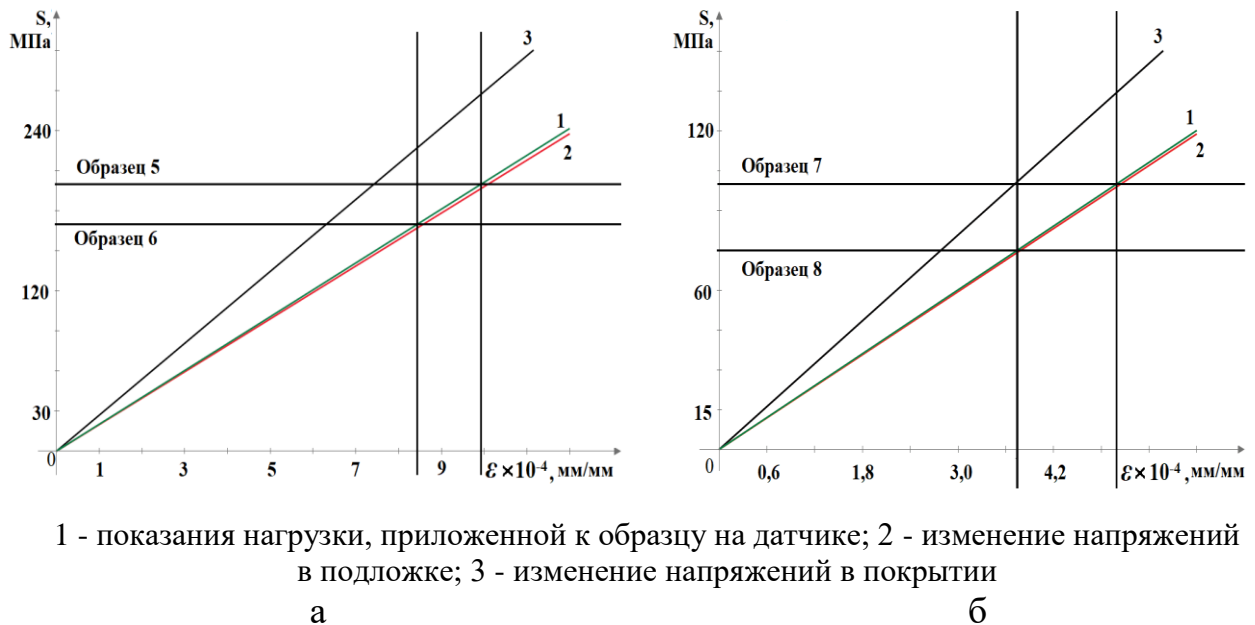


Рисунок 52 – Напряжения, возникающие в материале подложки и покрытия, после 30 минут выдержки при 450 °С (а) и 28 часов при 280 °С (б), при растяжении

Таблица 12 – Результаты определения диапазонов трещинообразования на образцах с Ni-P покрытием

№ образцов	Экспериментальный диапазон напряжений $\sigma$ , МПа	Напряжения $S$ , МПа	
		В покрытии	В подложке
1, 2	300 – 330	401 – 440	295 – 324
3, 4	250 – 300	334 – 401	245 – 295
5, 6	170 – 200	227 – 267	167 – 196
7, 8	75 – 100	100 – 133	74 – 98

Стоит особо отметить, что все рассматриваемые диапазоны нагрузок лежат в упругой зоне материала подложки. При этом в местах обнаружения дефектов в покрытии таковых в самой подложке обнаружено не было, как и деформированных участков.

На рисунке 53 приведена микрофотография поверхности одного из испытанных образцов со стороны торца. Видно, что внутри покрытия простираются многочисленные дефекты, в то время как в стальной подложке они отсутствуют.

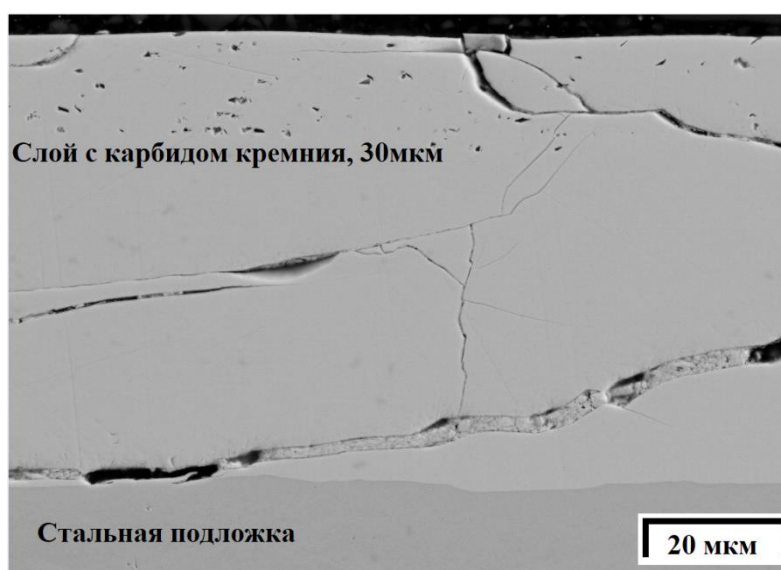


Рисунок 53 – Поверхность торца образца с Ni-P покрытием после образования трещин в результате растяжения

Несмотря на почти одинаковые значения микротвердости и высокую стойкость к воздействию крайне агрессивных сред, структура подложки и упругие напряжения в ней с учетом структурного состояния покрытия может являться основополагающим аспектом в образовании трещин на поверхности изделий с никель-фосфорным покрытием при условии качественной подготовки.

#### **4.2.2 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ**

Согласно литературным данным, в качестве подложки используются такие материалы, как медь [35, 60, 95], сталь 08кп [60, 83], Ст. 3 [61], Aisi 1018 [16], либо углеродистая сталь [33, 34 и т.д.]. Ни в одной из работ не приведены исходные структура и свойства подложки. Данный фактор вообще не рассматривается в качестве возможной причины образования дефектов в покрытии.

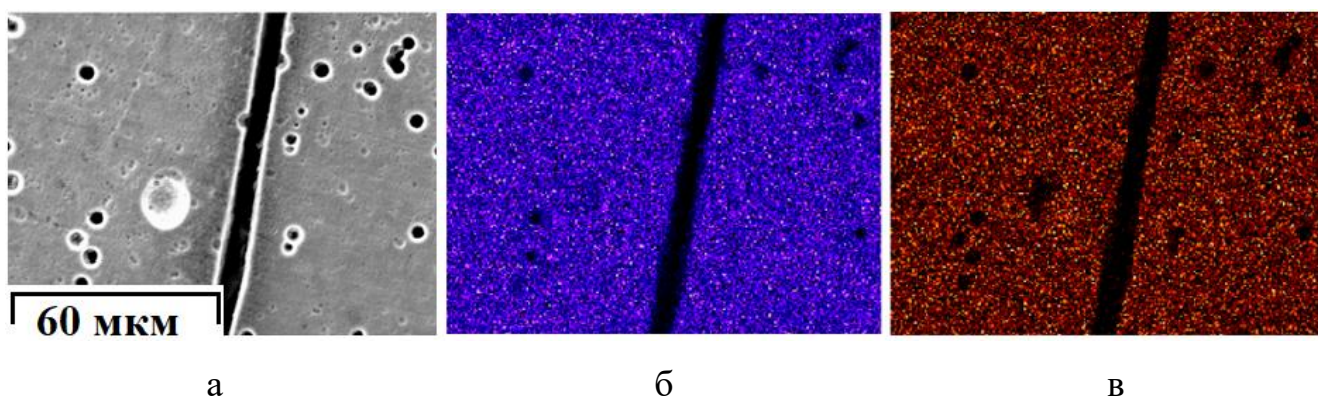
Вместе с тем, стоит учитывать, что помимо требований к покрытию в виде микротвердости, износостойкости, коррозионной стойкости и сплошности, к деталям также предъявляются конструктивные требования, которые обеспечиваются основой. В случае применения в качестве подложки машиностроительных сталей такими требованиями могут быть пределы прочности и текучести, твердость и ударная вязкость при отрицательных температурах.

Изготовление деталей трубопроводной арматуры, как правило, изготавливаются из сталей 09Г2С, 10ХСНД, 20ХН3А, 40ХН2МА, 40Х и т.д. в состоянии поставки, обеспечивающим требуемые свойства. В случае, если конструктивными требованиями обусловлено наличие в составе элементов, таких как никель и марганец, бор и углерод, расширяющих область аустенита на диаграмме состояния, то в закалено-отпущенной стали может оставаться

некоторая доля метастабильных фаз (остаточного аустенита). При этом с ростом в составе стали указанных элементов доля остаточного аустенита может увеличиваться.

Кристаллизационный отжиг покрытия, выполняющийся в диапазоне температур от 360 °С до 420 °С, может спровоцировать распад имеющихся в структуре подложки метастабильных фаз, вызывая определенные деформации. Причем данный распад может происходить длительное время уже при комнатной температуре, способствуя возникновению еще больших деформаций в упругой зоне и за ее пределами. Подтверждением последнему предположению могут быть многочисленные случаи коробления деталей при вылеживании после улучшения.

Подтверждением механического происхождения дефектов являются результаты электронно-микроскопического исследования структуры и элементного картирования поверхности никель-фосфорного покрытия с дефектами (рис. 54). Приведен общий вид трещины в покрытии шириной порядка 2 мкм и элементный состав прилегающих к ней областей. В этом случае установлено там равномерное распределение основных элементов – никеля и фосфора.



(а) – электронное изображение; (б) – распределение никеля; (в) – распределение фосфора

Рисунок 54 – Поверхность образца с дефектом в Ni-P покрытии

В связи с этим проведены рентгеноструктурные исследования процентного содержания малых количеств метастабильного остаточного аустенита

в некоторых из возможных для применения в качестве подложки толстолистовых сталях 09Г2С, 20ХГНР и 20ХН3А после термической обработки. На рисунках 55 и 56 приведены результаты съемки передних самых интенсивных интерференционных линий  $110\alpha$  мартенсита ( $\alpha$ ) и  $111\gamma$  остаточного аустенита ( $\gamma$ ) этих сталей.

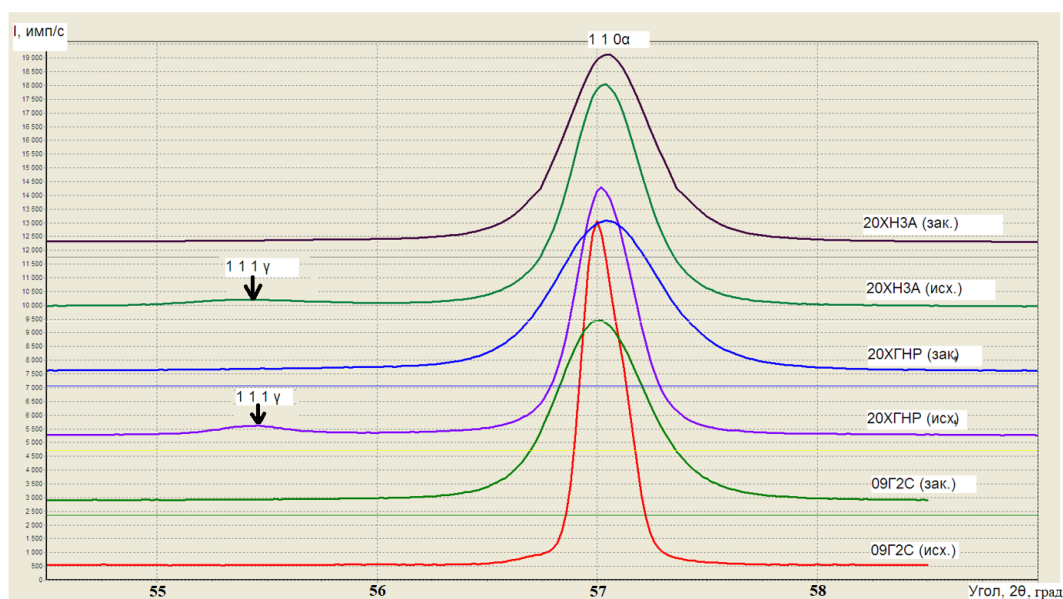


Рисунок 55 – Интерференционные кривые  $110\alpha$  мартенсита ( $\alpha$ ) и  $111\gamma$  остаточного аустенита ( $\gamma$ ) сталей для подложки Ni-P покрытия

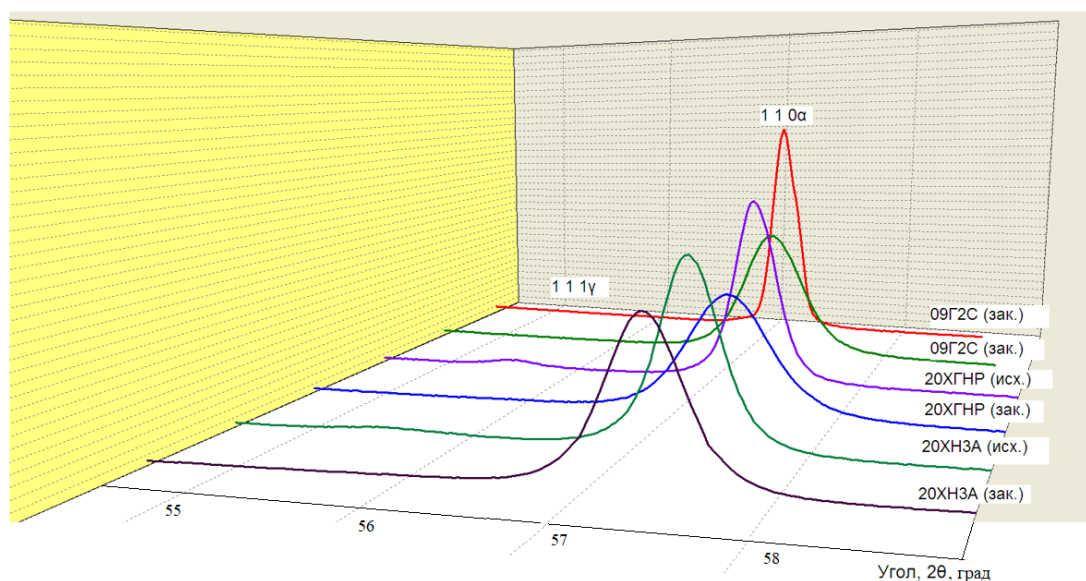


Рисунок 56 – 3D-изображение дифрактограмм, представленных на рис.52

На приведенных дифрактограммах видно, что только в образцах сталей 20ХГНР и 20ХН3А, находящихся в исходном состоянии поставки, присутствуют заметные отражения 111 остаточного аустенита, количество которого, рассчитанное по формулам (1, 2), равно 7 и 9 % соответственно (таблица 13).

Таблица 13 - Содержание остаточного аустенита в исходных (состояние поставки) и закаленных сталях

Сталь	Состояние	$C_{\gamma}$ , %
09Г2С	Исходное	1 – 3
	Закаленное	3 – 5
20ХГНР	Исходное	7
	Закаленное	1 – 3
20ХН3А	Исходное	9
	Закаленное	1 – 3

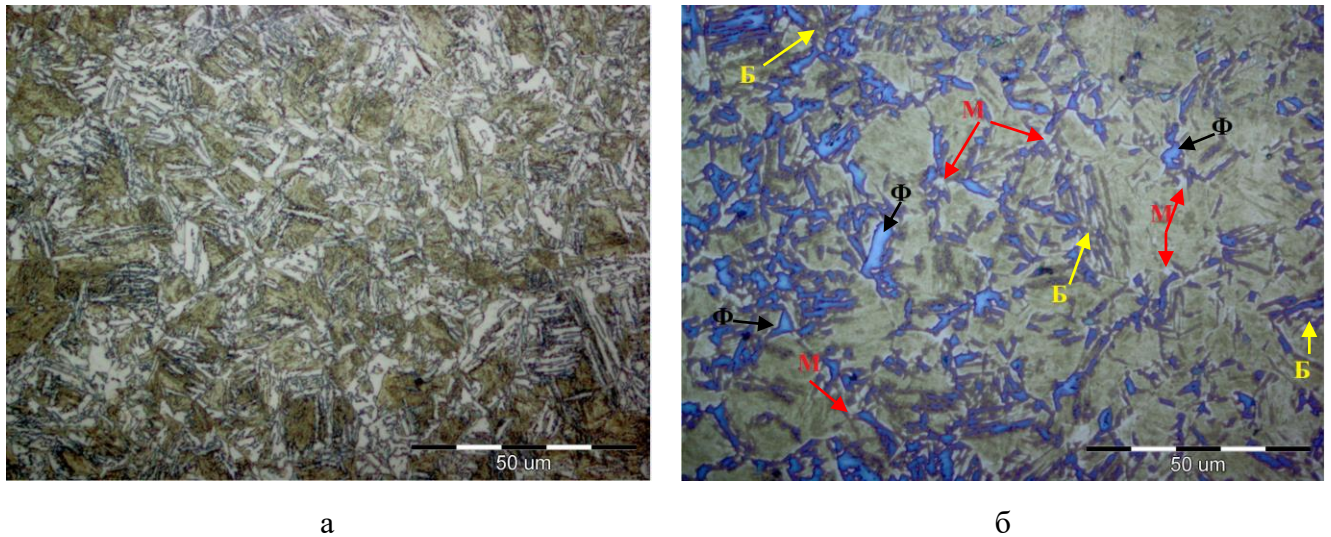
В то же время в образцах менее легированной стали 09Г2С, находящихся как в исходном состоянии поставки, так и в закаленном состоянии и снимаемых при тех же диафрагмах и режиме работы рентгеновской трубки, слабое отражение 111 аустенита наблюдается лишь при съемке одной этой линии без фиксации более интенсивного отражения 110 мартенсита. Оценочный расчет в этом случае соответствует 1-3 и 3- 5% остаточного аустенита (табл.13). Исходя из этого можно считать, что чувствительность рентгеновского метода определения малых количеств остаточного аустенита при съемке на дифрактометре находилась в пределах 1%.

С рентгеноструктурными измерениями количества остаточного аустенита в разных сталях коррелируют микроструктурные исследования. На рисунках 57, 58 приведены фотографии микроструктуры стали 20ХН3А и 09Г2С, соответственно, находящихся в исходном состоянии поставки.

В микроструктуре исходной стали 20ХН3А, содержащей 3% никеля и наибольшее количество остаточного аустенита (9%) (рис.57). Кроме светлых реек остаточного аустенита в этом образце видны в незначительном количестве



светлые области неправильной формы феррита. Твердость этой стали в состоянии поставки составляет 321 НВ.



Ф – феррит, Б – бейнит, М – мартенсит

Рисунок 57 – Микроструктура стали 20ХН3А в состоянии поставки после травления в 4% спиртовом растворе азотной кислоты (а) и реактиве Ле Пера (б)

У малолегированной стали 09Г2С с наименьшим количеством остаточного аустенита в исходном состоянии (1-3%) виден в большом количестве феррит (рис.58) и сталь характеризуется малой твердостью (204 НВ).

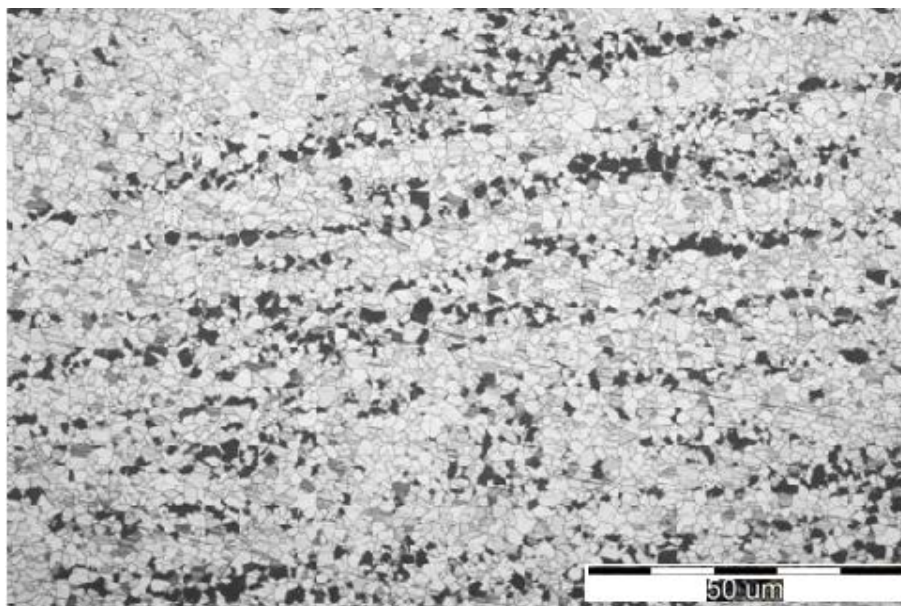


Рисунок 58 – Микроструктура стали 09Г2С в состоянии поставки

Таким образом рентгеноструктурные и микроструктурные исследования показали, что в изученных сталях в закаленном состоянии остаточный аустенит находится в пределах принятой нормы (1-5%), а в состоянии поставки в сталях, содержащих аустенитообразующие элементы (например, никель и бор) в зависимости от термообработки может присутствовать в значительных количествах (7-9%), т.е. подложку из этих сталей перед нанесением Ni-P покрытий необходимо подвергнуть такой термообработке чтобы в ней отсутствовали метастабильные фазы, испытывающие в последующем превращения, что может привести к появлению брака в виде трещин или других несплошностей.

Исходя из вышеуказанных положений, с учетом многочисленных экспериментальных данных [100, 101], можно определить три группы сталей по их склонности к трещинообразованию при кристаллизационном отжиге Ni-P покрытия (рисунок 59).



Рисунок 59 – Зависимость времени до образования дефектов в композитном никель-фосфорном покрытии от содержания остаточного аустенита в подложке



Ряд исследований, выполненных в рамках настоящей работы, также подтверждает обозначенные выше предположения. В случае применения стали из III группы в состоянии улучшения фазовые превращения в ней приводят к значительным упругим деформациям, нарушая целостность покрытия. Однако, если выполнить кристаллизационный отжиг покрытия из стали 12ХН4МДБ при 280°С в течение 24 часов, то последующее наблюдение в течение 150 дней дефекты не выявляет. Показатель сопротивления образованию трещин покрытия, кристаллизованного по указанному режиму, значительно ниже и составляет порядка 100 МПа.

Отдельно стоит указать, что до кристаллизационного отжига после нанесения покрытия на любую из используемых сталей, дефекты поверхности отсутствовали.

Таким образом, впервые показано, что помимо известных аспектов, таких как состав электролита, качество поверхности исходной детали и концентрация дисперсной добавки, структурное состояние подложки в аналогичной степени может оказывать влияние на наличие дефектов и качество никелированных деталей на финишных этапах контрольных операций.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Кристаллизация внедренного композитного никель-фосфорного покрытия, содержащего дополнительно около 1,0 % дисперсных карбидов кремния, формирует однородную, мелкозернистую структуру с размером зерен 6 – 14 мкм и размером ОКР 10 – 25 нм в никеле и 15 – 30 нм в фосфиде никеля.

2. Присутствие карбида кремния SiC положительно сказывается на свойствах внедренного композитного никель-фосфорного покрытия, повышая твердость в свежесаженном состоянии на 200HV. Кристаллизационный отжиг покрытия с SiC в течение 1 - 2 часов при температурах 390 – 420 °С приводящий к образованию 60 – 70% кристаллической фазы Ni<sub>3</sub>P, увеличивает микротвердость до уровня выше требуемых по техническим условиям значений 1000 HV при одновременном повышении уровня стойкости к воздействию крайне агрессивных сред и падении до нулевых значений относительного удлинения.

3. В связи с более высоким модулем Юнга (на 70 ГПа) внедренного композитного покрытия после кристаллизационного отжига, упругие напряжения в подложке, вызванные её структурными превращениями, способны привести к нарушению его целостности.

4. Чем больше в структуре композитного покрытия фосфида никеля, тем выше интервал напряжений, способствующих образованию дефектов. В случае структуры состоящей из 70 % фосфида никеля и 30 % кристаллического никеля, сопротивление образованию трещин находится в пределах от 400 до 440 МПа, а для структуры, включающей 14% Ni<sub>3</sub>P и 86% кристаллического никеля – от 227 до 267 МПа. При длительном низкотемпературном отжиге данный параметр оказывается значительно ниже этих значений и лежит в пределах 100 – 133 МПа.

5. На основании экспериментальных и расчетных данных с учетом возможного присутствия остаточного аустенита установлено ограниченное применение толстолистовых сталей, выпускаемых на отечественных металлургических предприятиях, ввиду их склонности после

кристаллизационного отжига к трещинообразованию нанесенного композитного никель-фосфорного покрытия.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Основными научными и практическими выводами работы являются:

1. Установлено, что для достижения высокой, требуемой по техническим условиям более 1000 HV, твердости композитного никель-фосфорного покрытия с дисперсными карбидами кремния необходимо наличие в структуре 10 – 15 % фосфида никеля  $Ni_3P$ . В то же время для обеспечения в сочетании с высокой микротвердостью высокой коррозионной стойкости в концентрированных серной, азотной, уксусной, ортофосфорной, соляной кислотах и в растворах на их основе требуется 60 – 70 %  $Ni_3P$ .

2. Введение карбидов кремния, создающих барьерный эффект для образования фосфидов никеля, позволяет получать такое его количество (60-70%) при более длительной выдержке и при более низких температурах, что сохраняет высокую микротвердость и коррозионную стойкость покрытия.

3. Впервые установлено, что содержание метастабильного остаточного аустенита в стальной подложке может являться критерием прогнозирования качества покрытия по показателю сплошности. При его содержании до 4% дефекты покрытия отсутствуют, при 4 – 7 % остаточного аустенита ( $\gamma_{ост}$ ) дефекты могут образоваться в течение 1 – 4 недель, а при содержании более 7 % – дефекты выявляются после термической обработки.

4. Впервые отмечается, что дефекты в виде протяженных поверхностных трещин, микропор и других несплошностей в покрытии, уменьшающие коррозионную и износостойкость, будут проявляться тем меньше, чем однороднее и стабильнее структура подложки как, например, ферритокарбидная смесь у стали 09Г2С после нормализации. Другая причина брака может быть обусловлена переходом менее плотного аморфного исходного состояния в более плотное кристаллическое при нагреве, сопровождающимся сокращением объема в совокупности с падением относительного удлинения покрытия до нуля.

5. В результате впервые выполненного анализа влияния ISE-фактора на результаты измерения микротвердости при контроле на поверхности и в торце покрытия, а также с применением подложки различной твердости, определена оптимальная нагрузка на индентор при проведении испытаний, равная 100г. Применение нагрузки 200г и более приводит к образованию канальных трещин в зоне индентирования, что также способствует увеличению отпечатка и заниженному значению твердости.

6. Разработана и внедрена технология термической обработки изделий с Ni-P+SiC покрытием, обеспечивающая получение качественной бездефектной продукции и сокращение длительности производственного процесса. Дополнительно внесены поправки в проектную документацию, учитывающие возможность применения сталей для подложки, исходя из их склонности к трещинообразованию никель-фосфорного покрытия. Экономический эффект от внедренных мероприятий составил более 20 миллионов рублей.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Москвитин, Г.В. Современные упрочняющие покрытия критических деталей механизмов и инструмента / Г.В. Москвитин, Е.М. Биргер, А.Н. Поляков, Г.Н. Полякова // *Металлообработка*. – 2015. – №2(86). – С. 22 – 27.
2. Makarov, A.V. Wear resistant nickel-based laser clad coatings for high-temperature applications / A.V. Makarov, Yu. S. Korobov, N.N. Soboleva, Yu. V. Khudorozhkova, A.A. Vorneruk, P. Balu, M.M. Barbosa, I. Yu. Malugina, S.V. Burov, A.K. Stepchenkov // *Letters on materials*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 470 – 474. DOI 10.22226/2410-3535-2019-4-470-474.
3. Макаров, А.В. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi–TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки / А.В. Макаров, Н.Н. Соболева, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // *Упрочняющие технологии и покрытия*. - 2013. – № 11. С. 38—44.
4. Саврай, Р.А. Контактная выносливость NiCrBSi покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки // Р.А. Саврай, А.В. Макаров, Н.Н. Соболева, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // *Обработка металлов*. – 2014. – №4 (65). – С. 43 - 51.
5. Нефедьев С.П., Емелюшин А.Н. Плазменное упрочнение поверхности деталей: монография / С.П. Нефедьев, А.Н. Емелюшин. – Старый Оскол: ТНТ, 2021 – 156 с.: ил.
6. Горбунова, К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование). // В кн.: *Гальванотехника. Справ.* / Под ред. Гринберга А.М. – М: *Металлургия*. 1987. – С.365 – 401.
7. Логинова, О.Ю. Исследование стабильности процесса электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита / О.Ю. Логинова, Д.И. Шестакова, Ю.В. Ермоленко, Т.Е. Цупак, Е.Г. Винокуров // *Гальваника и обработка поверхности*. – 2016.– Т. 24. – № 1. – С. 31 – 36.

8. Мамаев, В.И. Функциональная гальванотехника: уч. пособие / В.И. Мамаев. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ». – 2013. – 208с.
9. Omar R. Optimization of electroless Ni-P coating bath and its impact in the industrial applications / R. Omar, A. El-Sharief M. // Journal of engineering sciences Assiut University. - Faculty of engibeering, - 2021. – Vol. 49. – № 1. – P. 42 – 52.
10. Щербаков, И.Н. Композиционное никель-фосфорное покрытие, модифицированное полтитанатом калия / И.Н. Щербаков, В.В. Иванов, П.Д. Дергулян, В.И. Балакай // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 62 – 64.
11. Шорина, И.В. Химическое никелирование графитовых порошков. 1. Влияние некоторых добавок на осаждение никель-фосфорного покрытия / И.В. Шорина, Г.М. Строгая, Т.Ф. Юдина // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 48 – 52.
12. Горбунова, К.М. Физико-химические основы процесса химического никелирования / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова // М.: АН СССР. – 1960. – 194 с.
13. Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис // Л.: Химия. – 1985. – 144 с.
14. Мухина, А.Е. Влияние органических добавок на свойства Ni-P покрытий / А.Е. Мухина, Т.Ф. Юдина, Г.М. Строгая // Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях: Тез.докл. – Коломна. – 2004. – С. 152-153.
15. Abdel Gawad, S.A., Development of Electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings from Alkaline Hypophosphite Gluconate Baths and their Properties / S.A. Abdel Gawad, A.M. Bakara, M.S. Morsi, M.S. Ali Eltoum // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – №8. – P.1722 – 1734.
16. Nava, D. Effects of Heat Treatment on the Tribological and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-P Alloys / D. Nava, C.E. Davalos, A. Martinez-Hernandez,

- F. Manriquez, Y. Meas, R. Ortega-Borges // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – №8. – P. 2670 – 2681.
17. Pushpavanam, M., Nickel-aluminium oxide composite coatings / M. Pushpavanam, B.A. Shenoi // *Metal Finishing*. – 1977. – Vol. 75. – №4. – P. 38 – 43.
18. Metzger, W Eigenschaften and Einsatzmöglichkeiten von Ni-P-Dispersionsschichten / W. Metzger, D. Huschens Herstellung // *Jahrb. Oberflächentechn.* – 1992. – Bd. 48. – Heidelbergs. – P. 115 – 118.
19. Соцкая, Н.В. Особенности образования композиционных покрытий с включением алмазного микропорошка методом химического никелирования / Н.В. Соцкая, А.Д. Доброзракова, И.В. Аристов, Е.И. Рябина // *Теория и практика сорбционных процессов*. – 1998. – №3. – С. 114 – 120.
20. Joseph, A Development of MoS<sub>2</sub> nanosheets embedded nickel composite coating and its mechanical properties / A. Joseph, M. Narayanasamy, B. Kirybasankar, S. Angaiah // *ES Materials & Manufacturing*. – 2018. – Vol. 11 – 20 P.
21. Mafi, R. I. Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants / I. R. Mafi, Dehghanian C. // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 8653 – 8658
22. Петухов, И.В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий / И.В. Петухов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. № 2. – С. 161 – 172.
23. Петухов, И.В. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni-P покрытий / И.В. Петухов, В.В. Семенова, Н.А. Медведева, В.А. Оборин // *Вестник Пермского университета. Химия*. – 2011. – № 3. – С. 47 – 56.
24. Keong, K.G. Crystallization kinetics and phase transformation behavior of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content / K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 334. – № 1 – 2. – P. 192 – 199.



25. Горбунова, К.М. Химическое никелирование / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова // М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. – 1958. – Сб. 1. – С. 1
26. Долгих, О.В. Каталитическая активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Ю.Г. Кравцова, О.В. Слепцова // Вестник Воронежского университета. Химия. Биология. Фармация. – 2001. № 1. – С. 33 – 38.
27. Balaraju, J.N. Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P composite coatings / J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri // Materials Research Bulletin. – 2006. – № 41. – P. 847 – 860.
28. Перевозников, С.С. Исследование электрохимического осаждения покрытий никель-фосфор из электролитов с различными источниками фосфора / С.С. Перевозников, И.В. Яковлев // Международный научно-исследовательский журнал. – 2019. – № 4 (106). – Часть 1. – Апрель. – С. 130 – 135.
29. Перевозников, С.С. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni-P / С.С. Перевозников, С.К. Позняк, Л.С. Цыбульская, В.А. Кукаренко, А.Г. Кононов // Свиридовские чтения. – 2012. – №8. – С. 124 – 130.
30. Иванова, С.Б. Механизм и кинетика фазообразования при формировании никелевых покрытий на стали и чугуна: дис. кан. хим. наук: 02.00.05 / Иванова Светлана Борисовна; [Место защиты: Саратовский государственный технический университет]. - Саратов, 2000. – 199 с.
31. Agarwala, R.C. Electroless alloy/composite coatings: A review / R.C. Agarwala, V. Agarwala // Sadhana. – Vol. 28. – Parts 3 & 4. – 2003. – P. 475 – 493.
32. Ahmadkhaniha, D. Effect of SiC particle size and heat-treatment on microhardness and corrosion resistance of NiP electrodeposited coatings / D. Ahmadkhaniha, F. Eriksson, P. Leisner, C. Zanella // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 769. – № 1080 – 1087 – P. 1 – 29.

33. Keong, K.G. Crystallization and phase transformation behavior of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating / K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov // *Journal of Materials Science*. – 2002. – V. 37(20). – P. 4445 – 4450.
34. Osama, F. Enhancement of mechanical and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni-P-TiC composite coatings / F. Osama, A. Khan, R.A. Shakoor, A. Hasan, M.M. Yusuf, M.F. Montemor, S. Rasul, K. Khan, M.R.I. Faruque, P.C. Okonkwo // *Scientific reports*. – 2021. – № 11:5327. – P. 1 – 16.
35. Alexis, J. Structure, morphology and mechanical properties of electrodeposited composite coatings Ni-P/SiC / J. Alexis, B. Etcheverry, J.D. Beguin, J.P. Bonino // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 120 (№ 2 – 30). – P.244 – 250.
36. Revesz A. Microstructure and morphology of electrodeposited Ni-P alloys treated by highenergy surface mechanical attrition / A. Revesz, L. Peter, P.J. Szabo, P. Szommer, I. Bakonyi // *Current applied physics*. – 2012. – Vol. 12. – P. 109 – 114.
37. Osama, F. Investigating the Properties of Electrodeposited of Ni-P-ZrC Nanocomposite Coatings / F. Osama, A.B. Radwan, M.H. Sliem, B.M. Abdullah, A. Hasan, R.A. Shakoor // *ACS Omega*. – 2021. – vol. 6. – P. 33310 – 33324.
38. Pillai, M. Anju Electrodeposited nickel-phosphorus (Ni-P) alloy coatings an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions / Anju M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2012. – Vol. 9. – P. 785 – 797.
39. Martyak, N.M. Annealing behavior of electroless nickel coatings / N.M Martyak, S. Wetterer, L. Harrison, M. Meneil // *Metal Finish*. – 1994. – Vol. 92, №6. – P.111 – 113.
40. Apachitei, I. Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating / I. Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, P.J.B. Overkamp // *Scripta Materiala*. – 1998. – Vol. 38. – № 9. – P. 1347 – 1353.
41. Richard W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials / W. Richard // 5th Edition. – Wiley: 2012. – 810 p.

42. Chang, L. Strengthening mechanisms in electrodeposited Ni-P alloys with nanocrystalline grains / L. Chang, P.W. Kao, C.-H. Chen // *Scripta Materiala*. – 2007. – Vol. 56, I. 8. – P. 713 – 716.
43. Zimmerman, A.F. Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite / A.F. Zimmerman, D.G. Clark, K.T. Aust, U. Erb // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 52, I. 1 – 2. – P. 85 – 90.
44. Ляхович, Е.Ф. Химическое никелирование / Е.Ф. Ляхович // М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. – 1958. – Сб. 2. – С. 51
45. Pangoon, S. Investigation of the mechanical, corrosion properties and wear behavior of electroless N-P plated mild steel / S. Pangoon // *International journal of research in engineering and technology*. – 2014. – Vol. 3. – № 4. – P. 151 – 155.
46. Abrudeanu, M. Mechanical properties correlated to structure for Ni-P/SiC composite surface coatings / M. Abrudeanu, M. Pasare, Petrescu M.I. // *Scientific bulletin of University of Pitesti*. – 2015. – Vol. A. – № 19. – P. 9 – 16.
47. Вансовская, К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К.М. Вансовская под ред. П.М. Вячеславова // Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение. – 1985. – 103 С.
48. Вишенков, С.А. Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием / С.А. Вишенков, Е.В. Каспарова // М.: Машгиз. – 1963. – 206 С.
49. Рябченков, А.В. О химическом никелировании / А.В. Рябченков, В.В. Овсянкин, Ю.А. Зотьев // *Защита металлов*. – 1969. – №5. – С. 638
50. Taheri, R. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings: Graduate studies and research in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy / Ray Taheri; [place of report: University of Saskatchewan]. – Saskatoon, 2003. – 261 p.

51. Dwi R., R. The effect of surface roughness and stirring on the coating characteristics of martensitic electroless Ni-P / R. R. Dwi, A. Nikitasari, E. Mabururi // Widyariset. – 2018. – Vol. 4. – № 1. – P. 21 – 28.
52. ГОСТ 9.302–88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – 1988. – Издательство стандартов.
53. Гаркунов, Д.Н. Химическое никелирование / Д.Н. Гаркунов, С.А. Вишенков // М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. – 1958. – Сб. 2. – С. 17.
54. Маслов, Н.Н. Химическое никелирование / Н.Н. Маслов // М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. – 1958. – Сб. 2. – С. 9
55. Schlesinger, M. Electroless Deposition of Nickel / M. Schlesinger, M. Paunovic // Modern electroplating. Fifth edition. – 2010. – P. 447 – 458
56. Sahoo, P. Tribology of electroless nickel coating – A review / P. Sahoo, S. K. Das // Materials and desing. – 2011. – Vol. 32. – P. 1760 – 1775
57. Franco, M Effect of reinforcement and heat treatment on elevated temperature sliding of electroless Ni–P/SiC composite coatings / M. Franco, W. Sha, G. Aldic, S. Malinov, H. Cimenoglu // Tribology international. – 2016. – Vol. 97. – P. 265 – 271
58. Bai, H. Electrodeposited Ni/TiN-SiC nanocomposites on the dumbbell: Reducing sport injuries / H. Bai, L. Qiang // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – 177. – P. 1 – 13.
59. Асланян, И.Р. Изнашивание электролитических NiP покрытий при трении скольжения / И.Р. Асланян, Л.Ш. Шустер // Труды ВИАМ. – 2015. – №3. – С. 52 – 61.
60. Логинова, О.Ю. Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор: дис. кан. хим. наук: 05.17.03 / Логинова Ольга Юрьевна; [Место защиты: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева]. – Москва, 2016. – 148 с.: ил.

61. Винокуров, Е.Г. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью / Е.Г. Винокуров, А.В. Моргунов, В.Д. Скопинцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 859 – 563.
62. Ericsson, M. Sliding wear performance of electroplated hard chromium and autocatalytic nickel-phosphorus coatings at elevated temperatures: master thesis; Mats Ericsson / [Karlstads universitet]. – Karlstad, 2014. – 77 p.
63. Kundu, S. Properties of electroless nickel at elevated temperature – a review / S. Kundu, S. K. Das, P. Sahoo // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 97. – P. 1698 – 1706
64. Franco, M. Micro-scale wear characteristics of electroless Ni-P/SiC composite coating under two different sliding conditions / M. Franco, W. Sha, S. Malinov, H. Liu // WEAR. – 2014. – Vol. 317. – P. 254 – 264.
65. Joel, A. Development of nickel phosphorus coatings containing micro particles of talk phyllosilicates / A. Joel, C. Gaussens, B. Etcheverry, J.P. Bonino // Materials chemistry and physics. – 2013. – Vol. 137. – P. 723 – 733.
66. Ariffah, N Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni-Ag-P coating on copper substrate / N. Ariffah M.S., Nurulakmal M.S., Anasyida A.S., Shiu E.K. // Materials research express. – 2020. – Vol. 7. – P. 1 – 9.
67. Guojin, L. Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions / L. Guojin, Z. Giovanni // Electrochimica Acta. – 2002. – V.47. – P. 2969 – 2979.
68. Дровосеков, А.Б. Коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитических никель-фосфорных покрытий / А.Б. Дровосеков, М.В. Иванов, О.А. Полякова, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. XIX. – № 4. – С. 41 – 46.
69. Петухов, И.В. Коррозионно-электрохимическое поведение Ni-P покрытий в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / И.В. Петухов, М.Г. Щербань, Н.Е. Скрыбина, Л.Н. Малинина // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 4. – С. 419 – 425.

70. Fernando, M.B. Quality of electroless Ni-P (Nickel-Phocphorus) coatings applied in oil production equipment with salinity / M.B. Fernando, M.B.C. Fonseca, S.S.M Tavares, J.M.Pardal // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2013. Vol. 1. – P. 1 – 8.
71. Mallory, G.O. Electroless Plating: Fundamentals and applecations / G.O. Mallory, J.B. Hajdu // *American Electroplaters and Surface Finishing Society*. – 1996. – 538 p.
72. Klein, H.G. Plating / H.G. Klein, H. Niederprum, E.-M. Horn // *Metalloberflache Ang. Electrochemie*. – 1971. – №25. – P. 94.
73. Антихович, И.В. Исследование коррозионной стойкости никелевых покрытий, полученных из низкотемпературных электролитов никелирования / И.В. Антихович, Д.С. Харитонов, А.А. Черник, И.Б. Добрыдень // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 90. – Вып. 4. – С. 469 – 476.
74. Bahramian, A. Improving the corrosion properties of amorphous Ni-P thin films using different additives / A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth // *Surface and coatings technology*. – 2018. – Vol. 345. – P. 40 – 52.
75. Afroukhteh, S. Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of Its corrosion property / S. Afroukhteh, C. Dehghanian, M. Emamy // *Applloed surface science*. – 2012. Vol. 28. – № 7. – P. 2597 – 2601.
76. Afroukhteh, S. Corrosion behavior of Ni-P/nano-TiC composite coating prepared in electroless baths containing different types of surfactant / S. Afroukhteh, C. Dehghanian, M. Emamy // *Progress in natural science: Materials international*. – 2012. Vol. 22. № 5. – P. 480 – 487.
77. Crobu, M The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys / M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, A. Rossi // *Electrochimica acta*. – 2008. – Vol. 53. – № 8. – P. 3364 – 3370.
78. Stankoewicz A., Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO<sub>2</sub>, and Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> coatings exposed to 3,5% NaCl solution /

- A. Stankoewicz, J. Masalski, B. Szczygiel // *Materials and corrosion*. – 2012. Vol. 64. – № 10. – P. 908 – 913.
79. B. A. Radwan, Properties enhancement of Ni-P electrodeposited coatings by the incorporation of nanoscale Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles / Bahgat Radwan, A.; Ali, K.; Shakoor, R. A.; Mohammed, H.; Alsalama, T.; Kahraman, R.; Yusuf, M. M.; Abdullah, A. M.; Fatima Montemor, M.; Helal, M. // *Applied surface science*. – 2018. – Vol. 457. – № 1. – P. 956 – 967.
80. Li Y. Electroless Synthesis of Ni-P and Ni-P-Zn Alloy Coatings for Protecting Steel Redbar from Chloride-Induced Corrosion / Y. Li, P. Kumar, X. Shi, T.A. Nguyen, Z. Xiao, J. Wu // *International journal of electrochemical science*. – 2012. Vol. 7. – P. 8151 – 8169.
81. Ashassi-Sorkhabi H. Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles / H. Ashassi-Sorkhabi, M. Es'haghi // *Corrosion science*. – 2013. – Vol. 77. – № 12. – P. 185 – 193.
82. Gadhari P. Improvement of corrosion resistance of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating by optimizing process parameters using potentiodynamic polarization test / P. Gadhari, P. Sahoo // *Portugaliae electrochimica acta*. – 2014. – Vol. 32. – № 2. – P.137 – 156.
83. Скопинцев, В.Д. Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор: дис. докт. техн. наук: 05.17.03 / Скопинцев Владимир Дмитриевич; [Место защиты ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»]. – 2016. – 478 с.: ил.
84. Петухов, И.В. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий, осаждаемых в присутствии ионов меди / И.В. Петухов, Е.В. Колпакова, Н.А. Медведева, И.Р. Субакова // *Вестник пермского университета. Химия*. – 2013. – Вып. 3 (11). – С. 45 – 52

85. Камаева, Л.В. Теплоемкость эвтектических расплавов никель-фосфор / Л.В. Камаева, В.И. Ладьянов // Теплофизика высоких температур. – 2019. – Т. 57. – № 2. – С. 192 – 202.
86. Березин, Н.Б. Структура и паяемость никель-фосфорных покрытий / Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, Ж.В. Межевич, К.А. Сагдеев // Вестник Казанского технологического университета. Химические технологии. – 2014. – №5. – С. 243 – 245.
87. Stadler, A.W. Noise properties of thin-film Ni-P resistors embedded in printed circuit boards / A.W. Stadler, Z. Zawislak, W. Stepkowski, A. Dziedzic // Bulletin of the Polish academy of science. Technical science. – 2013. – Vol. 61. – № 3. – P.731 – 735.
88. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. – Учебное пособие. Санкт-Петербургский университет. – 2016. – 67с.
89. Fujio Izumi, Takuji Ikeda Implementation of the Williamson-Hall and Halder-Wagner Methods into RIETAN-FP. – Annual Report of Advanced Ceramics Research Center. – 2014. – Vol. 3. – P. 33 – 38.
90. Ершова И.С., Богачев И.Н., Шкляр Р.С. – ФММ, 1961, т. 12, вып. 5, с. 670-677.
91. Федосьев, В.И. Соппротивление материалов / В.И. Федосьев // Учебник для втузов. 10-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 592 с.
92. Пахомов, В.С. Коррозия металлов и сплавов / Пахомов В.С. // Справочник. В двух книгах. Книга 1. – М.: Наука и технологии, 2013. – 447 с.
93. Об обеспечении единства средств измерений: федер. Закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. №102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июня 2008г.: одобр. Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008г.
94. Полухин, Д.С. Контроль микротвердости никель-фосфорных покрытий в аморфном и кристаллическом состояниях с учетом требований к качеству поставляемых изделий / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг // Упрочняющие



- технологии и покрытия. 2022. Т. 18, № 6. С. 283—287. DOI: 10.36652/1813-1336-2022-18-6-283-287
95. Куприй, А.В. Эволюция структуры и свойств химически осажденных аморфных покрытий системы никель-фосфор в процессе кристаллизации: дис. кан. техн. наук: 05.16.01 / Куприй Алексей Васильевич; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный технический университет]. – 1998. – 100 с.: ил.
96. Гойхенберг, Ю.Н., Структура, свойства и качество композитного никель-фосфорного покрытия, наносимого на стальные подложки различного состава / Ю.Н. Гойхенберг, Д.С. Полухин // Черные металлы. – 2022. – Т. 4 – С. 46 – 49.
97. Полухин, Д.С. Стойкость Ni-P покрытия, прошедшего кристаллизационный отжиг по различным режимам, при воздействии крайне агрессивных сред // Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг / В сб. материалов (международной научно-практической конференции) «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022)» Симферополь. – 2022. – С. 147 – 156.
98. Полухин, Д.С. Коррозионная стойкость композитного никель-фосфорного покрытия в различных агрессивных средах // Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров / Вопросы материаловедения. – 2022. – №3 (111) – С. 98 – 108. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-111-3-98-108.
99. Полухин, Д.С. Зависимость физико-механических свойств Ni-P покрытия от режима термической обработки и формируемого фазового состава / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров, П.В. Кочнев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78 – № 6. – С. 529 – 535. DOI: 10.32339/0135-5910-2022-6-529-535
100. Полухин, Д.С. Исследование особенностей кристаллизации аморфного никель-фосфорного сплава, наносимого на стали общего и машиностроительного назначения / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг // В сб. материалов (XLVIII международной научно-практической конференции) «Вопросы технических и

физико-математических наук в свете современных исследований» Новосибирск. – 2022. – С. 4 – 16.

101. Полухин, Д.С. Влияние дисперсных карбидов кремния SiC на качество и микротвердость Ni-P покрытия после кристаллизационного отжига / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78 – № 9. – С. 777 – 783. DOI: 10.32339/0135-5910-2022-9-777-783

## Приложение



## Акт внедрения результатов диссертационного исследования

**Настоящий акт составлен в том, что результаты работы** «Структура и свойства композитного никель-фосфорного покрытия, термообработанного по разным режимам», выполненной в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (Национальный исследовательский университет) в Политехническом институте на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» и в Обществе с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Конар» **переданы для внедрения** в Общество с ограниченной ответственностью «Корнет», г. Челябинск в виде *параметров технологического режима термической обработки деталей с покрытием типа «Химический никель» исходя из технических требований к материалу подложки и покрытия и применяемых сталей.*

**Исполнители -** Полухин Дмитрий Сергеевич, Го́йхенберг Юрий Нафтулович

**Апробация выполнена** в условиях цеха по нанесению гальванических покрытий на деталях, применяемых при транспортировке нефти и нефтепродуктов в условиях крайнего севера, из различных марок сталей с длительным периодом наблюдения.

**Опытно-промышленные испытания позволили** изготавливать детали с покрытием, обеспечивающим требуемый комплекс свойств, которое нанесено на отечественную толстолистовую сталь, признанную ранее неподходящей для технологического процесса химического никелирования и последующего отжига на максимальную твердость.

**Ожидаемый экономический эффект** от внедрения результатов работы составляет более 20 миллионов рублей

Общество с ограниченной ответственностью «Корнет»

Технический директор  
  
 Д.В. Присягин  
 01.06.2022  


Экономист  
  
 С.С. Демченко С.С.








ООО «Корнет»  
ИНН 7460000605, КПП 744901001  
454010, Россия, г. Челябинск, ул. Енисейская, д.8, стр.16



+7 (351) 216-82-00  
office@kornet74.ru  
www.kornet74.ru

14.10.2022 № КОР-07-35/3978

*О завершении опытных работ*

Директору

ООО «НТЦ–Конар»

**Е.Г. Бодрову**

**Уважаемый Евгений Геннадьевич!**

Настоящим сообщая о завершении опытных работ по внедрению усовершенствованной технологии термической обработки деталей после химического никелирования. С июля по сентябрь 2022г общее количество несоответствий по твердости покрытия на 70%.

Кроме того, по результатам термической обработки 3 (трех) изделий из стали 12ХН4МДБ по рекомендованному режиму (280°С – 24 часа) получены удовлетворяющие требованиям нормативной документации показатели микротвердости и сплошности покрытия. Что позволяет в рамках будущих заказов вовлечь в производство ранее признанным неликвидным материал в объеме 84 тонны, что в себестоимости заготовки по ценам закупа составляет 21 млн р.

Технологической службе рекомендовано учитывать возможные содержания метастабильной фазы в составе подложки при замене стали на новую и проводить соответствующие предварительные исследования.

Технический директор

**Д.В. Присягин**

Директор по качеству

**Л.В. Бодров**

Начальник цеха никелирования

**И.П. Бурнусов**