

УДК 621.7

О.В. РЕВА

ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС Беларуси, г. Минск

Е.А. УРБАНОВИЧ

НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций МЧС Беларуси, г. Минск

В.В. БОГДАНОВА, Б.В. КУЗНЕЦОВ, С.В. ЗЛОЦКИЙ

Белорусский государственный университет, г. Минск

УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ Ni-P

Проведено исследование закономерностей автокаталитического формирования пленок Ni-P на подложках различной природы. Изучена зависимость химического, фазового состава покрытий Ni-P и их микроструктуры от условий синтеза и определены условия получения композиционных материалов с высокими защитными и антифрикционными свойствами.

Ключевые слова: автокаталитические композиционные покрытия, аморфные материалы, наноструктурные защитные пленки, микротвердость, износостойкость

Введение. В настоящее время существует проблема повышенного износа и преждевременного выхода из строя техники самого различного назначения по причине интенсивной коррозии и механического износа ответственных деталей. Особенно подвержены коррозии детали механизмов, работающих на открытом воздухе, трущиеся, вращающиеся, контактирующие с растворами агрессивных жидкостей.

Данную проблему можно решить нанесением на уязвимые детали защитных покрытий — например, сплавов твердых металлов или композиционных материалов на их основе — устойчивых в агрессивных средах, износостойких, твердых. В зависимости от вида износа и повреждения, конструктивных требований к деталям в процессе их защиты и восстановления применяют большое количество различных методов нанесения покрытий: напыление (вакуумное, газотермическое, электродуговое), наплавку, припекание, цинкование (горячее, холодное, гальваническое, термодиффузионное), фосфатирование, комбинированные технологии нанесения покрытий с последующей их обработкой различными источниками энергии [1–5]. Во многих случаях наиболее экономичными и технологичными являются методы химического и электрохимического осаждения сплавов и композиционных материалов из растворов. Они обеспечивают высокую скорость формирования и толщину покрытий, равномерность толщин на деталях сложной формы; не требуют использования вакуумного или электрораспылительного оборудования. Кроме того, эти технологии позволяют получать покрытия с широким диапазоном соотношения компонентов, необычным фазовым составом и микроструктурой (очень часто наноразмерной) и

принципиально иными механическими и физическими свойствами [6–8].

В литературе отмечается [9–11], что резервы повышения твердости, износостойкости, долговечности для традиционных макро- и микроматериалов практически полностью исчерпаны. В связи с этим в последние годы активно проводятся исследования в области разработки наноматериалов и наноструктурированных защитных покрытий [3–5, 9–11], поскольку именно они позволяют существенно варьировать свойства твердых тел и предоставляют очень широкие возможности легирования металлов и сплавов элементами самой различной природы. Имеются данные о получении композиционных наноматериалов очень разнообразного состава и свойств, в том числе на основе меди (Cu-Sn, Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Bi), кобальта (Co-P, Co-Ni, Co-Mn, Co-W), никеля (Ni-P, Ni-Cr, Ni-W, Ni-Mo, Ni-Cd, Ni-Sn) [3, 4, 6–14]. Из них наиболее востребованными в технике являются композиционные покрытия на основе никеля. Они характеризуются высокой твердостью, износостойкостью, значительной коррозионной стойкостью. Особенно интересными и перспективными свойствами могут обладать композиционные материалы с включением неметаллических соединений в виде аморфной фазы. Данное условие реализуется, в частности, в автокаталитических покрытиях никель-фосфор. Широкий спектр их применения объясняется впечатляющим набором полезных свойств: твердостью от 6000 до 10000 МПа, высокой коррозионной стойкостью, антифрикционностью, способностью экранировать высокочастотные электромагнитные излучения, низким переходным сопротивлением на электрических контактах, хорошей паяемостью [6–8, 13–16].

Закономерности автокаталитического осаждения пленок Ni-P изучаются уже достаточно давно и подробно, обзор большого количества источников приведен в монографии [13]. В основе химического осаждения сплава Ni-P лежит кинетически заторможенная реакция взаимодействия ионов металла с гипофосфитом, происходящая на границе раздела фаз, причем свежесформированные частицы никеля на твердой поверхности являются катализатором реакции. Фосфор в пленках является продуктом разложения гипофосфита, а его процентное содержание зависит от кислотности раствора и меняется в среднем от 3 до 25 мол. %. Скорость формирования покрытия зависит от концентрации компонентов, природы лигандов, pH, температуры и электрохимической природы каталитической поверхности, и может достигать 20–30 мкм/ч [13, 14]. Поскольку механизм восстановления ионов никеля гипофосфитом носит электрохимический характер, на поверхности катализатора одновременно протекают анодная стадия окисления восстановителя и катодная стадия восстановления никеля и водорода, следовательно, водород может включаться в состав пленки.

Закономерности формирования тонких слоев металла не только влияют на кинетику, но и определяют морфологию пленок металла и плотность упаковки зерен. Так, зародыши никеля обладают способностью к двумерному росту в плоскости подложки без нового ядрообразования, что приводит к росту пластинчатых кристаллов [13, 14, 17]. На дальнейших стадиях роста пленок происходит перекрывание первичных зародышей, их рекристаллизация и рост в направлении, перпендикулярном подложке. Впоследствии рекристаллизационные процессы (даже без термических обработок) приводят к формированию системы с физическими свойствами, приближенными к свойствам массивного металла. Регулирование скоростей зародышеобразования и роста ядер является очень сложной и недостаточно изученной проблемой, которая в случае каждой конкретной системы решается экспериментальным подбором температуры, pH, природы и концентрации лигандов и ПАВ. Индивидуальное влияние каждого из этих факторов (причем оно, как правило, нелинейно), а также природы подложки и способа ее активации описывается в значительном количестве источников [13–17], но воздействие их на морфологию покрытий в комплексе противоречиво и очень плохо прогнозируемо.

Современные исследователи обращают большее внимание на модификацию свойств полученного материала, в том числе финишными высокоэнергетическими обработками [4, 11, 15]. Несмотря на обилие экспериментальных данных, четких закономерностей по получению ма-

териалов с заданными свойствами сформулировано достаточно немного. Фазовый состав и микроструктура автокаталитических пленок Ni-P зависят от условий синтеза достаточно сложным образом. Так, покрытия, осажденные из кислых растворов, содержат больше фосфора (до 25 %), чем полученные из щелочных электролитов (8–10 %). Покрытия Ni-P с содержанием фосфора более 15 мол. % часто обладают аморфной структурой, либо представляют собой плохо упорядоченный твердый раствор фосфора в гексагональном никеле [13]. Чем меньше фосфора в покрытии, тем сильнее выражена степень его кристалличности и может появиться фаза кубического никеля. Так, покрытия с меньшим содержанием фосфора (5–9 мол. %), включают фазы кубического никеля и твердый раствор фосфора в гексагональном никеле. При высокоэнергетических обработках в пленках Ni-P происходят структурно-фазовые превращения с постепенным распадом твердого раствора на фосфиды и кристаллический никель [13].

Микротвердость и износостойкость покрытий Ni-P существенно выше, чем у чистого никеля и повышаются при росте содержания в пленках фосфора и кристаллических фосфидов [13, 15, 16]. Коррозионная стойкость автокаталитических покрытий во многих случаях лимитируется их пористостью, являющейся функцией состава раствора и природы лиганда [13, 14, 17]; увеличению коррозионной стойкости способствуют высокое содержание фосфора и мелкодисперсность матрицы. Однако твердость и износостойкость также изменяются нелинейно в зависимости от целого ряда факторов, а по достижении некоторого предела резко падают: покрытия растрескиваются и разрыхляются вследствие накопления внутренних напряжений.

Данные по физико-механическим свойствам пленок Ni-P из различных источников трудно сопоставимы, поскольку они весьма сложным образом зависят от условий осаждения и последующих обработок, а кроме того, и от характеристик конкретных деталей, на которые наносятся покрытия. Ряд свойств (например, пластичность покрытий и их внутренние напряжения) нелинейно зависят от температуры, длительности прогрева, природы подложки и содержания фосфора и практически не поддаются прогнозированию. В литературе отсутствуют систематические данные о зависимости толщины покрытий, их фазового и химического состава, микроструктуры и физико-механических свойств от условий синтеза. Недостаточно изучено и влияние природы основы на кинетику осаждения автокаталитических Ni-P покрытий, дисперсность частиц твердой фазы и процессы, протекающие на межфазной границе. Таким образом, в области целенаправленного конструирования наноразмерных

композиционных материалов с заданными свойствами неясных и нерешенных вопросов значительно больше, чем достижений.

В связи с вышеизложенным, цель данной работы — исследовать состав, структуру и свойства автокаталитических покрытий Ni-P, полученных из модифицированного слабокислого электролита, и определить граничные критерии синтеза коррозионно- и износостойких наноструктурированных композиционных материалов для модификации тяжело нагруженных узлов механизмов.

Методика эксперимента. Химическое осаждение покрытий Ni-P проводили из слабокислого ацетатно-аминоуксусного электролита в отсутствие блескообразующих добавок и ПАВ, при температуре 85–90 °С на неполированные пластины из стали (Ст.3) и алюминия толщиной 2 мм. Толщину покрытий оценивали гравиметрически на аналитических весах ВРЛ-200 по измерению Δm образцов до и после осаждения с точностью $\pm 0,05$ мг. Площадь образцов была не менее 10 см², с тем чтобы погрешность при расчете толщины пленки (даже с учетом незначительного растворения подложки на начальном этапе осаждения по механизму контактного вытеснения) не превышала 1 %.

Фазовый состав покрытий изучали на дифрактометре ДРОН-4 в интервале углов $2\Theta = 20\text{--}100^\circ$ со скоростью записи 2 град/мин используя медное K_α -излучение; в качестве справочных данных использовали картотеку ASTM. Для изучения микроструктуры поверхности покрытий использовали растровый сканирующий электронный микроскоп марки LEO-1420. Локальный элементный состав поверхностной зоны пленок определялся методом электронно-зондового микрорентгено-спектрального анализа (РСА) на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTES, являющегося приставкой к электронному микроскопу LEO-1420. Глубина анализируемого слоя ~3 мкм. Для более тонких покрытий для исключения ошибок за счет влияния металлической подложки методом РСА был дополнительно исследован состав пленок Ni-P такой же толщины, нанесенных на диэлектрическую подложку. Совпадение данных в пределах ошибки эксперимента.

Коррозионную стойкость полученных покрытий изучали ускоренным лабораторным методом путем измерения потери массы образцами с толщиной покрытия не менее 15 мкм после пребывания их 30–90 минут в стандартных коррозионных средах: 1М водных растворах серной кислоты H_2SO_4 (рН 1) и гидроксида натрия NaOH (рН 14) при температуре 50 °С; а также методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8 и двухкоординатным са-

мописцем ЛКД 4–003 в среде 1М водного раствора хлорида натрия NaCl (рН 7). Скорость разветки составляла 20 мВ/с.

Микротвердость сплавов измерялась по методике Виккерса на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 гр. Так как глубина индентирования превышает 1/10 от толщины покрытия, то истинное значение твердости покрытия определялось из формулы, полученной из модели определения твердости, учитывающей пластическую деформацию материала под индентором [18, 19]:

$$H_{\text{ком}} = H_{\text{под}} + \frac{H_{\text{пок}} - H_{\text{под}}}{1 + \left(\frac{h_{\text{пр}}}{h}\right)},$$

где $H_{\text{ком}}$, $H_{\text{пок}}$, $H_{\text{под}}$ — твердость композита (покрытие-подложка), покрытия и подложки, соответственно; $h_{\text{пр}}$, h — глубина проникновения индентора и толщина покрытия, соответственно.

Величину адгезионной прочности покрытия к подложке измеряли либо методом нанесения сетки прорезных царапин, либо методом термодара с перепадом температур 300–10 °С. Износостойкость покрытий определяли на трибометре ТАУ1-М методом сухого трения стального стержня по системе «палец–плоскость» при возвратно-поступательном движении индентора ВК8 (твердость 37 ГПа) со скоростью 4 мм/с при нагрузке 50 гр.

Результаты и обсуждение. При изучении зависимости скорости осаждения автокаталитических покрытий Ni-P из слабокислого электролита от различных факторов было установлено следующее. На скорость осаждения и толщину покрытия оказывают существенное влияние как природа подложки, так и длительность осаждения (рисунок 1). По мере увеличения времени осаждения процесс автокаталитического формирования покрытия постепенно замедляется, в особенности это характерно для алюминиевых подложек. Это может быть вызвано как постепен-

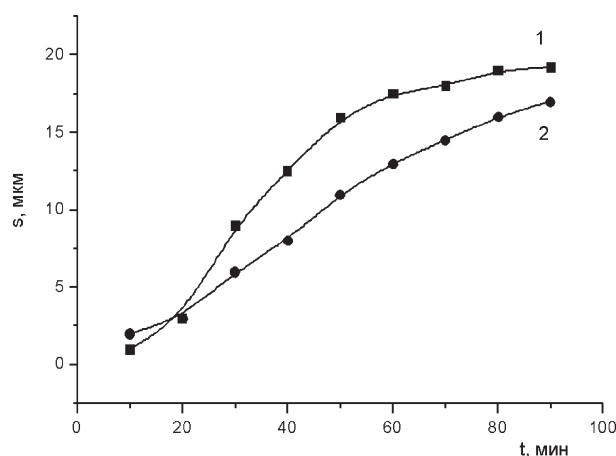


Рисунок 1 — Зависимость толщины покрытия Ni-P от длительности его осаждения: 1 — на алюминий; 2 — на сталь (Ст.3)

ным снижением концентрации ионов никеля в растворе, так и уменьшением концентрации каталитически активных центров на растущей поверхности. Однако практически до 45–50 минут осаждения композиционной пленки Ni-P (что соответствует толщине 12–15 мкм), скорость осаждения покрытий практически постоянна.

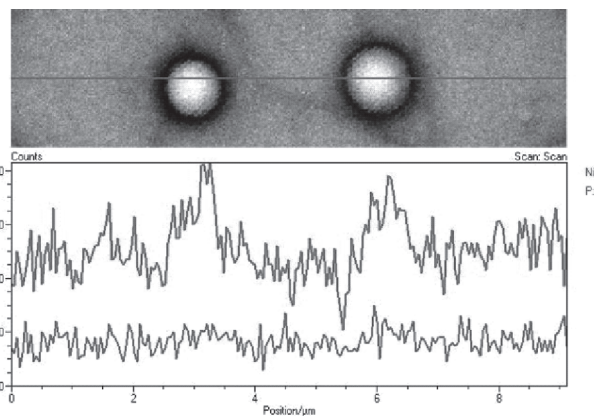
Более высокая скорость осаждения пленки Ni-P на алюминии по сравнению со сталью (см. рисунок 1), очевидно, обусловлена более интенсивным протеканием параллельных восстановлению никеля гипофосфитом процессов контактного вытеснения, которые часто сопровождаются сверхстехиометрическим растворением металла подложки. Образование гальванопары Fe/Ni или Al/Ni сильно интенсифицирует процесс контактного восстановления с выделением водорода. Это явление может иметь место в разнообразных реакциях контактного вытеснения, например, при осаждении золота на никель, олова на цинк, меди на железо [20, 21].

При изучении компонентного состава полученных пленок было установлено, что для автокаталитических покрытий Ni-P не только четко прослеживается закономерность увеличения концентрации фосфора по мере роста их толщины, которая при 22,6 мкм достигает 12,23 ат. %, но и то, что скорость накопления фосфора в покрытии по мере его утолщения постепенно замедляется (таблица 1).

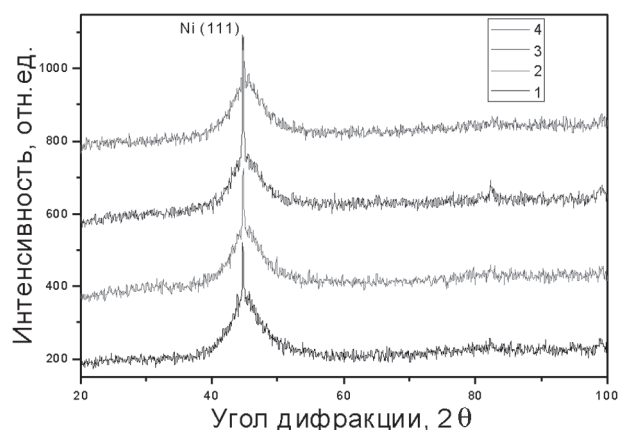
Кроме того, несколько необычным является достаточно низкое по сравнению со стандартными кислыми электролитами содержание фосфора в сплаве (~12 ат. % против 25 %). По всей вероятности, и внутренние напряжения в пленках Ni-P, полученных из ацетатно-аминокислого электролита, должны быть менее обычных. Следует отметить незначительную (0,5–1,58 ат. %) примесь железа в составе изученных покрытий, которая появляется за счет частичного растворения подложки в электролите никелирования, в том числе по механизму

Таблица 1 — Содержание компонентов в покрытиях Ni-P, полученных из слабокислого гипофосфитного электролита

S, мкм	Содержание Ni, ат. %	Содержание P, ат. %	Содержание Fe, ат. %
1,6	94,7	4,4	0,8
3	93,9	5,2	0,8
4,5	92,2	6,5	1,2
8,3	89,5	9,7	0,7
12,2	88,2	11,1	0,7
14,6	86,8	11,6	1,6
22,6	87,3	12,2	0,5



a



б

Рисунок 2 — Распределение компонентов в исследуемых пленках: а — распределение компонентов по участку поверхности покрытия Ni-P, приведенного на микрофотографии СЭМ; б — фрагменты рентгенограмм автокаталитических покрытий Ni-P толщиной (1 — 12,2; 2 — 14,6; 3 — 18,3; 4 — 22,6 мкм)

контактного вытеснения, и последующего осаждения железа вместе с никелем. Нельзя исключить также протекания процессов низкотемпературной диффузии по границам зерен, поскольку, как показывают дальнейшие исследования, покрытия Ni-P чрезвычайно мелкокристаллически и частично аморфны, следовательно, обладают очень большой площадью межзеренных границ.

Распределение компонентов в исследуемых пленках достаточно равномерное, за исключением весьма незначительных флуктуаций на местах вкрапления более крупных по размерам кристаллов никеля (рисунок 2 а). По данным рентгенофазового анализа все исследованные покрытия из кристаллических фаз содержат в основном никель (см. рисунок 2 б). Следует отметить достаточно широкие основания пиков никеля на рентгенограммах, что свидетельствует как о поликристаллическости матрицы, так и о чрезвычайной мелкодисперсности кристаллов и большом количестве дефектов решетки; а также может быть вызвано наличием в составе покрытий аморфных фаз.

Таблица 2 — Фазовый состав автокаталитических покрытий Ni-P до и после прогрева

S, мкм	Содержание фосфора, %	Кристаллические фазы		Параметр кристаллической решетки a , Å
		до прогрева	после	
1,6	4,4	Ni	Ni	3,522
3	5,3	Ni	Ni, Ni ₃ P	3,520
4,5	6,5	Ni	Ni, Ni ₃ P, Ni ₃ P ₂	3,519
8,3	7,7	Ni	Ni, Ni ₃ P ₂	—
12,2	11,1	Ni	Ni, Ni ₃ P ₂	—
14,6	11,6	Ni	Ni, Ni ₃ P ₂ , Ni ₃ P ₂	—
22,6	12,2	Ni	Ni, Ni ₃ P ₂ , Ni ₃ P ₂	—

Кристаллических соединений фосфора в покрытиях не было обнаружено (см. рисунок 2 б), однако сопоставление данных РФА и РСА позволяет утверждать, что фосфор включается в состав пленок в достаточном ощутимых количествах (таблица 2) но он рентгеноаморфен. Действительно, после прокаливания этих пленок при 300 °С в них обнаруживаются фосфиды никеля Ni₃P, Ni₅P₂ и Ni₃P₂.

Параметр кристаллической решетки автокаталитических покрытий Ni-P несколько отличается от стандартного для Ni ($a = 3,523$ Å), и тем значительнее, чем больше в пленке содержится фосфора (см. таблицу 2). Для покрытий, содержащих более 7 ат. % фосфора, параметр кристаллической решетки определить не удалось, что свидетельствует о ее очень сильном искажении и приближении к аморфному состоянию.

Достаточно необычным результатом является преимущественно аморфная структура тонких покрытий с низким содержанием фосфора (5,3–6,5 ат. %), что не согласуется с литературными данными, однако неоднократно достоверно воспроизводится. Причины обнаруженного явления на данный момент до конца не ясны и требуют детального изучения процессов, протекающих на границе раздела фаз при формировании покрытий в электролите данного комплексного состава. Следует подчеркнуть, что на начальной стадии осаждения автокаталитических покрытий Ni-P на металлических подложках параллельно восстановлению ионов никеля гипофосфитом протекает процесс контактного вытеснения, который часто сопровождается сверхстехиометрическим растворением металла подложки с активизацией выделения водорода [20, 21], адсорбция которого на твердой поверх-

ности (а также комплексных ионов никеля и продуктов их неполного восстановления) может приводить к росту дисперсности покрытия, дефектности кристаллической решетки и увеличению содержания в покрытиях аморфных фаз. Вероятно также, что подобно автокаталитическим покрытиям Pd-P на подложках с развитой микроструктурой поверхности при формировании пленок Ni-P также происходит быстрое разрастание пластинчатых кристаллов, что напоминает 2D механизм Странского–Крастанова, с образованием аморфных или очень искаженных кристаллических структур с примесью аморфных составляющих, несмотря на низкое содержание фосфора полученных пленках [22].

Наличие в составе покрытий значительного количества аморфных компонентов может оказать очень благотворное влияние на физико-механические свойства и микроструктуру покрытий, т. к. аморфные материалы, как правило, очень мелкозернисты и изотропны. Так, даже при достаточно больших толщинах пленок и возрастании внутренних напряжений по мере накопления фосфора, растрескивание и отслаивание покрытий отсутствует. Кристаллизация фосфидов, как показывают испытания физико-механических свойств покрытий, не вызывает их разрыхления и роста внутренних напряжений, но при этом увеличивает их твердость и износостойкость.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что мало напряженные автокаталитические покрытия Ni-P, осажденные из ацетатно-аминоуксусного раствора, образованы агломератами в 3–8 мкм из очень плотно сросшихся едва различимых зерен с размерами 30–70 нм; которые, в свою очередь, сформированы из мелких плотно сросшихся зародышей размером 3–5 нм (рисунок 3).

Следует отметить, что с увеличением толщины пленок до 15 мкм, микроструктура их поверхности изменяется незначительно. И только по достижении толщины 18–20 мкм на поверхности пленок начинают разрастаться выпуклые агломераты (см. рисунок 3).

Однако при подробном рассмотрении строения этих агломератов при больших увеличениях в отраженном свете (рисунок 4) становится ясно, что они представляют собой хотя и развитую, но очень плотную, беспористую структуру с «залеченными» микродефектами, которая предположительно должна обладать очень высокими защитными свойствами.

Результаты сопоставления микроструктуры покрытий с их физико-механическими свойствами свидетельствуют, что мало напряженные, с высокой адгезией к подложке покрытия образованы из зерен с размерами ~50 нм, объединяющимися в агрегаты не более 1 мкм.

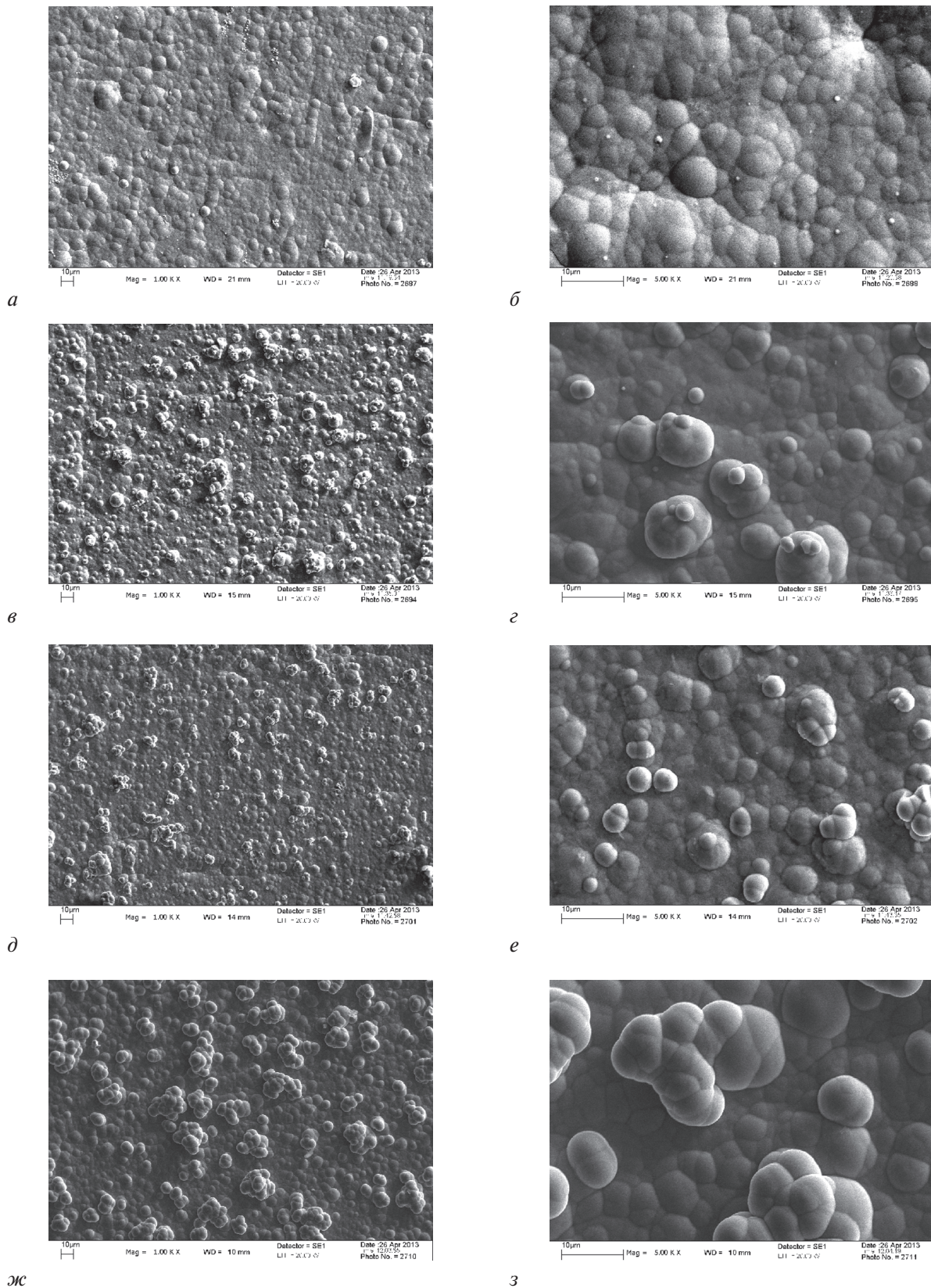


Рисунок 3 — Морфология поверхности покрытий Ni-P различной толщины, осажженных из слабокислого гипофосфитного электролита: *a, б* — толщина 2 мкм; *в, г* — 8 мкм; *д, е* — 12 мкм; *ж, з* — 22 мкм

Установлено, что при ускоренных испытаниях в стандартных коррозионных средах (1М водных растворах кислот и щелочей) при 50 °С без наложения внешнего потенциала нанострукту-

рированные композиционные покрытия Ni-P практически не растворяются, гравиметрически не зафиксировано изменения массы исследуемых образцов за пределами погрешности эк-

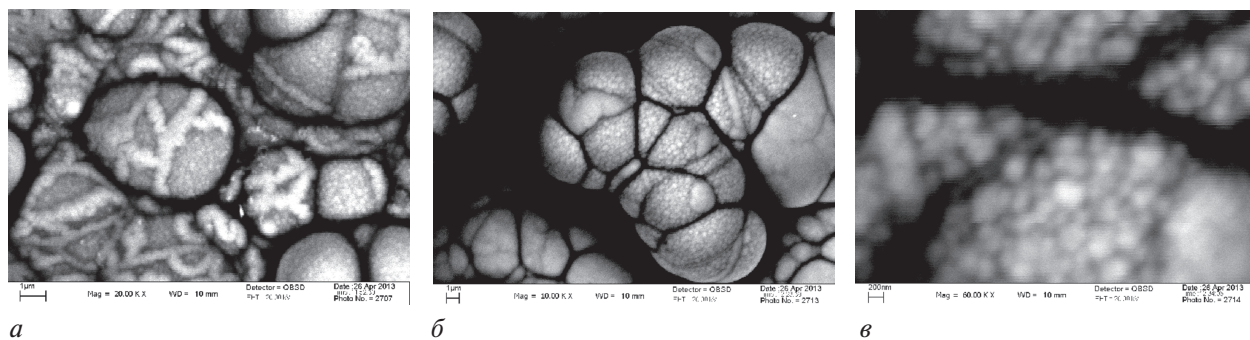


Рисунок 4 — Морфология поверхности покрытий Ni-P различной толщины, осажженных из слабокислого гипофосфитного электролита в отраженном свете: а — 8 мкм; б — 16 мкм; в — 22 мкм

сперимента. При исследовании особенностей коррозии композиционных пленок методом потенциодинамической вольтамперометрии, найдено, что на поверхности электрода из Ni-P анодное растворение в 1М водном растворе NaCl начинается при потенциале ~650 мВ, анодный ток постепенно растет, и при 1000 мВ достигает ~40 мА/см². Однако в реальных условиях эксплуатации защитных покрытий столь положительные потенциалы не могут возникнуть на поверхности детали самостоятельно, поэтому композиционные пленки на основе сплава Ni-P являются очень коррозионностойкими и перспективными для защиты от газовой и жидкостной коррозии деталей, работающих в агрессивных средах.

Следует подчеркнуть, что в растворах электролитов, где мог бы реализоваться электрохимический механизм коррозии при создании гальванопары деталь/покрытие (Fe/Ni или Al/Ni), реально коррозии не происходит, поскольку поры и трещины, через которые жидкость проникает к поверхности детали, в данном покрытии отсутствуют и массоперенос ионов железа или алюминия в жидкую фазу практически невозможен.

При исследовании физико-механических свойств композиционных пленок установлено, что микротвердость автокаталитических покры-

тий Ni-P с толщиной до 8 мкм оставляет от ~3,7 до 4,0 ГПа; тогда как по достижении толщины 15–20 мкм — до 4,5 ГПа (таблица 3).

Полученные результаты коррелируют с данными РФА и РСА покрытий Ni-P: твердость композиционного материала несколько возрастает по мере увеличения концентрации фосфора в матрице при том, что фазовый состав материала практически не изменяется. После прокаливания этих сплавов и кристаллизации аморфных фосфидов их микротвердость возрастает до 6 ГПа. Вероятно, при дальнейшем наращивании толщины пленки и увеличении содержания в ней фосфора может произойти скачкообразный качественный переход с разрыхлением и утратой когезии композиционного материала и резким снижением его микротвердости; однако в случае достаточно микрошероховатой поверхности исследуемых образцов (имитирующих поверхность реальных деталей) данный предел прочности достигнут не был.

В результате изучения износостойкости автокаталитических никелевых покрытий методом истирания стальным стрежнем в системе «плоскость — палец» было установлено, что покрытия с толщиной 12–15 мкм, отличающиеся очень искаженной кристаллической решеткой и высоким содержанием аморфных фаз (они же характеризуются и более высокой микротвердостью), по износостойкости выше пленок с более упорядоченной кристаллической решеткой в ~2–3 раза; на всем пути трения их коэффициент трения не превышает 0,15. Проведенные исследования свидетельствуют, что микротвердость и износостойкость автокаталитических покрытий Ni-P существенно зависят от их элементного и фазового состава и наиболее высоки для материалов с содержанием аморфных соединений фосфора не менее 10 ат. %.

При испытаниях адгезионной прочности методом термоудара (перепад 300–10 °С) и нанесением сквозных надрезов на всех исследованных покрытиях не наблюдается образования пузырей, отслоений, сколов и трещин, из чего можно заключить, что величина адгезии покрытий к подложке составляет не менее 1000 Н/м. В сочета-

Таблица 3 — Микротвердость автокаталитических пленок никель-фосфор

S, мкм	Содержание фосфора, ат. %	Микротвердость, ГПа
1,6	4,4	3,92
3	5,3	3,68
4,5	6,5	4,02
8,3	7,7	3,94
12,2	11,1	4,14
14,6	11,6	4,30
22,6	12,2	4,52

нии с очень плотной микроструктурой и коррозионной стойкостью данные материалы обладают всем необходимым запасом свойств для модификации тяжело нагруженных узлов трения, зубчатых и кулачковых передач, валов, и других ответственных деталей.

Заключение. Установлено, что при химическом осаждении сплава Ni-P из слабокислого ацетатно-аминоуксусного электролита на скорость осаждения и толщину покрытия оказывают существенное влияние как природа подложки (на поверхности алюминия осаждение сплава происходит в 1,5 раза быстрее вследствие интенсификации процесса контактного вытеснения), так и длительность осаждения, однако до толщины 12–15 мкм скорость кристаллизации сплава практически постоянна. Охрупчивание, растрескивание и отслаивания покрытий от детали не наблюдалось во всем исследованном диапазоне толщин, вплоть до 18–24 мкм.

Установлено, что композиционные покрытия Ni-P, полученные из модифицированного слабокислого электролита содержат от 4,4 до 12,5 ат. % фосфора, количество которого хотя и возрастает по мере увеличения их толщины, но существенно меньше, чем приводится в литературных источниках для покрытий, осажденных из кислых электролитов. Все исследованные материалы характеризуются искаженной кристаллической решеткой и содержат значительное количество аморфных фаз. Показано, что после прокаливания пленок Ni-P при 300 °C в них кристаллизуются фосфиды никеля Ni_3P , Ni_5P_2 и Ni_3P_2 . Кристаллизация фосфидов не вызывает разрыхления покрытий и роста внутренних напряжений, но при этом увеличивает их твердость и износостойкость.

Автокаталитические покрытия Ni-P образованы очень плотно сросшимися едва различимыми зернами с размерами 30–70 нм; которые, в свою очередь, сформированы из мелких плотно сросшихся зародышей размером 3–5 нм. При повышении толщины покрытия свыше 15 мкм зерна группируются во вторичные образования — объемные агрегаты с размерами до 3–5 мкм, однако структура остается по-прежнему очень плотной. Наименее напряженные, твердые и износостойкие покрытия Ni-P с высокой адгезией к подложке образованы из зерен с размерами ~50 нм.

Установлено, что в стандартных коррозионных средах (1М водных растворах кислот и щелочей) при 50 °C без наложения внешнего потенциала покрытия Ni-P практически не растворяются. Микротвердость автокаталитических покрытий Ni-P составляет от 3,7 до 4,0 ГПа; при повышении содержания фосфора более 10 ат. % — до 4,5 ГПа; после прокаливания этих сплавов и кристаллизации аморфных фосфидов их микротвер-

дость возрастает до 6 ГПа. Найдено, что износостойкость покрытий с высоким содержанием аморфных фаз существенно выше, чем у кристаллических пленок. Величина адгезионной прочности сцепления Ni-P с подложкой составляет более 1000 Н/м, что может гарантировать надежность и долговечность полученных покрытий в самых неблагоприятных условиях.

Таким образом, композиционные пленки сплава Ni-P, автокаталитически осажденные из слабокислого ацетатно-аминоуксусного электролита, представляющие собой многофазную наноразмерную систему, являются очень плотными, беспористыми, коррозионностойкими, износостойкими, твердыми и перспективными для защиты от газовой и жидкостной коррозии и механического износа деталей машин самого различного назначения.

Сокращения

РСА — рентгеноспектральный анализ;
РФА — рентгенофазовый анализ;
ПАВ — поверхностно-активные вещества;
СЭМ — сканирующая электронная микроскопия.

Список литературы

- Неверов, А.С. Коррозия и защита материалов / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин. — Минск: Выш. шк., 2007. — 222 с.
- Семнова, Л.В. Коррозия и защита от коррозии / Л.В. Семнова, А.В. Флорианович, А.В. Хорошилов. — 2 изд. — М.: Физматлит, 2006. — 427 с.
- Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учеб. пособие / Н.А. Азаренков [и др.]. — Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. — 209 с.
- Матренин, С.В. Наноструктурные материалы в машиностроении: учеб. пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин. — Томский политехнич. ун-т. — Томск: Изд.-во Томск. политех. ун-та, 2010. — 186 с.
- Тополянский, П.А. Использование нанотехнологий при изготовлении деталей трубопроводной арматуры // Технологии обработки поверхности. — 2010. — № 2(65). — С. 68–73.
- Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. — М.: РАН ИФХ, Янус-К, 1997. — 384 с.
- Гамбург, Ю.Д. Гальванические покрытия: справ. по применению / Ю.Д. Гамбург. — М.: Техносфера, 2008. — 359 с.
- Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. — М.: Машиностроение, 1991. — 380 с.
- Андреевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Журн. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. — 2002, XLVI. — № 5. — С. 50–56.
- Левашов, Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашов, В.Д. Штанский // Успехи химии. — 2007. — № 76(5). — С. 501–508.
- Ваганов, В.Е. Современные достижения по получению материалов с нанокристаллической структурой / В.Е. Ваганов, В.А. Кечин, И.А. Евдокимов // Вестн. науч.-технич. развития. — 2010. — № 6(34). — С. 3–11.
- Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. — Долгопрудный: Интеллект, 2008. — 423 с.
- Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов [и др.] / под ред. В.В. Свиридова. — Минск: БГУ, 1987. — 270 с.
- Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by G.O., Mallory, J.B. Hajdu. — American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando F 1. — 1990. — 273 p.

15. Бабяк, С.И. Влияние режимов нанесения никельсодержащих химических покрытий на их твердость / С.И. Бабяк, В.Д. Скопинцев, А.В. Моргунов // Материалы МНПК «Роль природообустройства в обеспечении устойчивого функционирования и развития экосистем». — Московский гос. ун-т природообустройства, 2006. — Ч. 1. — 482 с. — С. 205–208.
16. Коррозионные свойства и защитная способность химикокаталитических Ni-P покрытий / А.Б. Дровосеков [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2011. — Т. XIX, № 4. — С. 41–46.
17. Петухов, И.В. О механизме роста Ni-P-покрытий, получаемых методом химического осаждения // Электрохимия. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 36–43.
18. Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates / J.R. Tucka [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 127. — Pp. 1–8.
19. On the hardness of coated systems / A.M. Korsunsky [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 1998. — Vol. 99. — Pp. 171–183.
20. Влияние процессов, сопровождающих контактное вытеснение металлов из растворов, на состав, микроструктуру и адгезию получаемых пленок / Т.Н. Воробьева [и др.] // Материалы VIII Междунар. конф. по физике и технологии тонких пленок, 14–19 мая 2001 г., Ивано-Франковск, Украина. — С. 64–65.
21. Контактное осаждение меди на порошке железа для получения композитов методом спекания / О.В. Рева [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. — Вып. 3. — Минск, 2006. — С. 196–201.
22. Рева, О.В. Закономерности химического осаждения палладия из стабильных гипофосфитных растворов, состав и структура получаемых пленок / О.В. Рева, Т.Н. Воробьева // Свиридовские чтения: сб. статей. — Вып. 5. — Минск: БГУ. — 2009. — С. 115–123.

Reva O.V., Urbanovich E.A., Bogdanova V.V., Kuznetsov B.V., Zlotsky S.V.

The reinforcing nanostructured autocatalytic composite Ni-P coatings

The laws of the Ni-P films autocatalytic formation on the various substrates were investigated. The dependence of the Ni-P coatings chemical and phase composition and their microstructure on the synthesis conditions and the conditions for obtaining composite materials with high barrier and anti-friction properties were established.

Keywords: autocatalytic composite coatings, amorphous materials, nanostructured protective films, high corrosion and wear resistance, microhardness

Поступила в редакцию 29.01.2014.