

УДК 540.120

В. В. Чаевский¹, В. В. Жилинский¹, О. Чернашей²¹Белорусский государственный технологический университет²Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Ni-P**

Определены параметры электролитического синтеза из сульфатно-хлоридных электролитов Ni-P-покрытий на стальную поверхность лезвий ножей дереворежущего инструмента.

Фазовый состав полученных покрытий зависит от плотности тока в электролите. Сплавы Ni-P состоят из отдельных фаз Ni₃P и Ni или представляют собой твердый раствор внедрения на базе ГЦК решетки Ni при осаждении из электролита при плотности тока свыше 7 А/дм².

Наличие углерода способствует образованию микротрещин на поверхности покрытий. При плотности тока более 5 А/дм² на поверхности покрытий формируются сплошные глобулярные образования, которые имеют смешанную аморфно-кристаллическую структуру с фазой Ni₃P. С увеличением содержания фосфора возрастает размер глобул, уменьшающих контактную площадь, в результате чего увеличивается износостойкость покрытия сплавом Ni-P.

Ключевые слова: покрытия, электролит, сплав, никель, углерод.

V. V. Chayevski¹, V. V. Zhylinskiy¹, O. Cernashejus²¹Belarusian State Technological University²Vilnius Gediminas Technical University**THE INFLUENCE OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION PARAMETERS
ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF PLATING
BY THE Ni-P ALLOY**

The parameters of electrolytic synthesis of Ni-P coatings on steel surface of the edges of knives of woodcutting tools from sulfate-chloride electrolyte have been determined.

The phase composition of obtained coatings depends on the current density in the electrolyte. The Ni-P alloys consist of separate phases of Ni and Ni₃P and solid solution of implementation on the basis of the FCC Ni lattice, when it was deposited from the electrolyte at current density to be more than 7 A/dm².

Presence of carbon favors the formation of microcracks on the coatings surface. The surface coatings is a dense globular formation at a current density greater than 5 A/dm². The globular formations have a mixed amorphous-crystalline structure with Ni₃P phase. Globules size increases with phosphorus content, reducing the contact area, thereby improving wear resistance of the coating by the Ni-P alloy.

Key words: coatings, electrolyte, alloy, nickel, carbon.

Введение. В настоящее время в машиностроении для повышения функциональных свойств деталей из конструкционных сталей: коррозионной стойкости, твердости, износостойкости – широко используются гальванические железные покрытия, покрытия сплавами железа и Ni-P [1]. Установлено, что осаждение гальванических покрытий из хлоридных электролитов на поверхность деталей применяется для восстановления размеров изношенных деталей или получения специальных свойств поверхностного слоя деталей (антифрикционных, магнитных и т. д.). Интерес к электрохимическим и химическим покрытиям Ni-P вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств. Кроме того, покрытия Ni-P обладают электрокаталитической активностью. Вместе с тем в литературе отсутствуют систематические

данные о зависимости фазового состава Ni-P покрытий, их микроструктуры и физико-механических свойств от условий синтеза. Недостаточно изучена кинетика осаждения покрытий, дисперсность частиц твердой фазы и процессы, протекающие на межфазной границе. Поэтому целью данной работы было сформировать гальванические покрытия сплавом Ni-P на поверхности двухлезвийных стальных (Р6М5) ножей хвостовых фрез дереворежущего инструмента и исследовать структуру и фазовый состав полученных покрытий.

Основная часть. Гальванические покрытия сплавом Ni-P наносили на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники (Х,ТЭПиМЭТ) БГТУ на подготовленную поверхность лезвий ножей на экспериментальной установке с применением источника постоянного тока марки

DC POWER SUPPLY HY3005-3 при средней катодной плотности тока 2 А/дм^2 из электролитов, состав которых представлен в таблице.

Состав исследуемых электролитов

Состав электролита	Количество, г/л
Электролит № 1 (pH = 3,0)	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
NaCl	20
H_3BO_3	20
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$	25
H_2SO_4	15
Электролит № 2 (pH = 2,2)	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140
HCl	2
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	15
NaH_2PO_2	4,5
Сахарин	2
Лаурилсульфат натрия	0,1

Время электролиза составляло 10 мин. Кислотность (pH) электролита измерялась рН-метром рН-150 с точностью $\pm 0,05\%$. Уровень pH до нужного значения корректировался концентрированным раствором серной кислоты. Перед осаждением покрытий проводилась подготовка образцов, которая представляла собой химическое обезжиривание при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ на протяжении $5\text{--}10$ мин, промывку в горячей (при температуре $40\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение $0,5\text{--}1,0$ мин) и холодной (при температуре $18\text{--}25^\circ\text{C}$ на протяжении $1\text{--}2$ мин) воде, травление (в растворе H_2SO_4 ($100\text{--}300 \text{ г/л}$) с ингибитором КИ-1 ($5\text{--}7 \text{ г/л}$) при температуре $18\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}3$ мин) и холодную промывку, активацию, промывку. Толщина покрытий не превышала 10 мкм .

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСМА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku, Япония) в Cu-K_α излучении.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа Leica DFC Camera CD Release Notes V6.4.1 при увеличении $400\times$, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO-1455 VP, который также применялся для определения элементного состава полученных покрытий методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Покрытия подвергались также термообработке в муфельной печи при 400°C в течение 1 ч. Поверхность полученных покрытий отличалась от гладкой и характеризовалась трещиноватостью и наличием включений, расположенных в основном вдоль границ трещин (рис. 1).

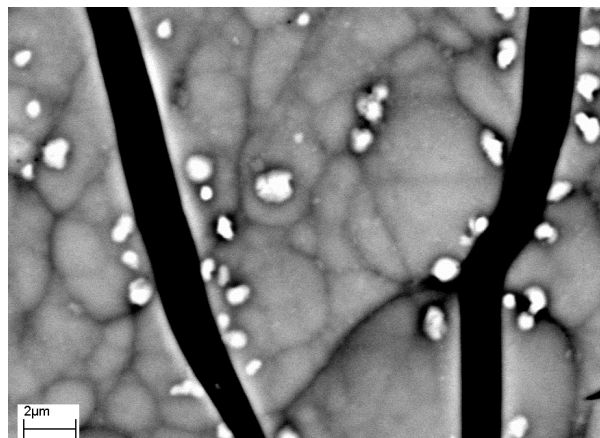


Рис. 1. РЭМ-снимок поверхности покрытий сплавом Ni-P

Известно, что получаемые из исходного раствора химического никелирования Ni-P-покрытия обладают высокими внутренними напряжениями растяжения, которые тем выше, чем меньше содержание фосфора в покрытиях, что вызывает образование микротрещин в покрытиях [2].

Исследования морфологии поверхности покрытий сплавом Ni-P (рис. 2) с помощью СЭМ и РСМА методов показали повышенную концентрацию углерода в включениях вдоль границ трещин (рис. 2, б) и значительное преобладание содержания никеля в сплаве по сравнению с фосфором (рис. 2, в).

В соответствии с рис. 3, а рентгенограммы сформированных покрытий сплавом Ni-P, полученных при различных плотностях тока (7 и 9 А/дм^2), показывают широкое галло в области углов $2\theta = 35\text{--}54^\circ$ и наличие отдельных пиков никеля при плотности тока 7 А/дм^2 . Это свидетельствует о том, что сплавы Ni-P, полученные при плотности тока до 7 А/дм^2 , состоят из отдельных фаз Ni_3P и Ni , тем самым подтверждая данные РСМА о значительном преобладании содержания никеля в сплаве по сравнению с фосфором. Сплавы Ni-P, сформированные при плотности тока $i = 7 \text{ А/дм}^2$, представляют собой метастабильный однородный твердый раствор внедрения фосфора на базе ГЦК решетки Ni , образование которого подтверждается литературными источниками [3]. В покрытиях, сформированных при плотностях тока $i > 7 \text{ А/дм}^2$, регистрируется образование аморфной структуры (рис. 3, а).

После термообработки сплава Ni-P твердый раствор фосфора в ГЦК решетке никеля обедняется фосфором при формировании соединений Ni_3P и Ni_2P . В результате на рентгенограммах наблюдаются фазы интерметаллических соединений (фосфидов Ni_3P и Ni_2P) и фазы фосфора (рис. 3, б).

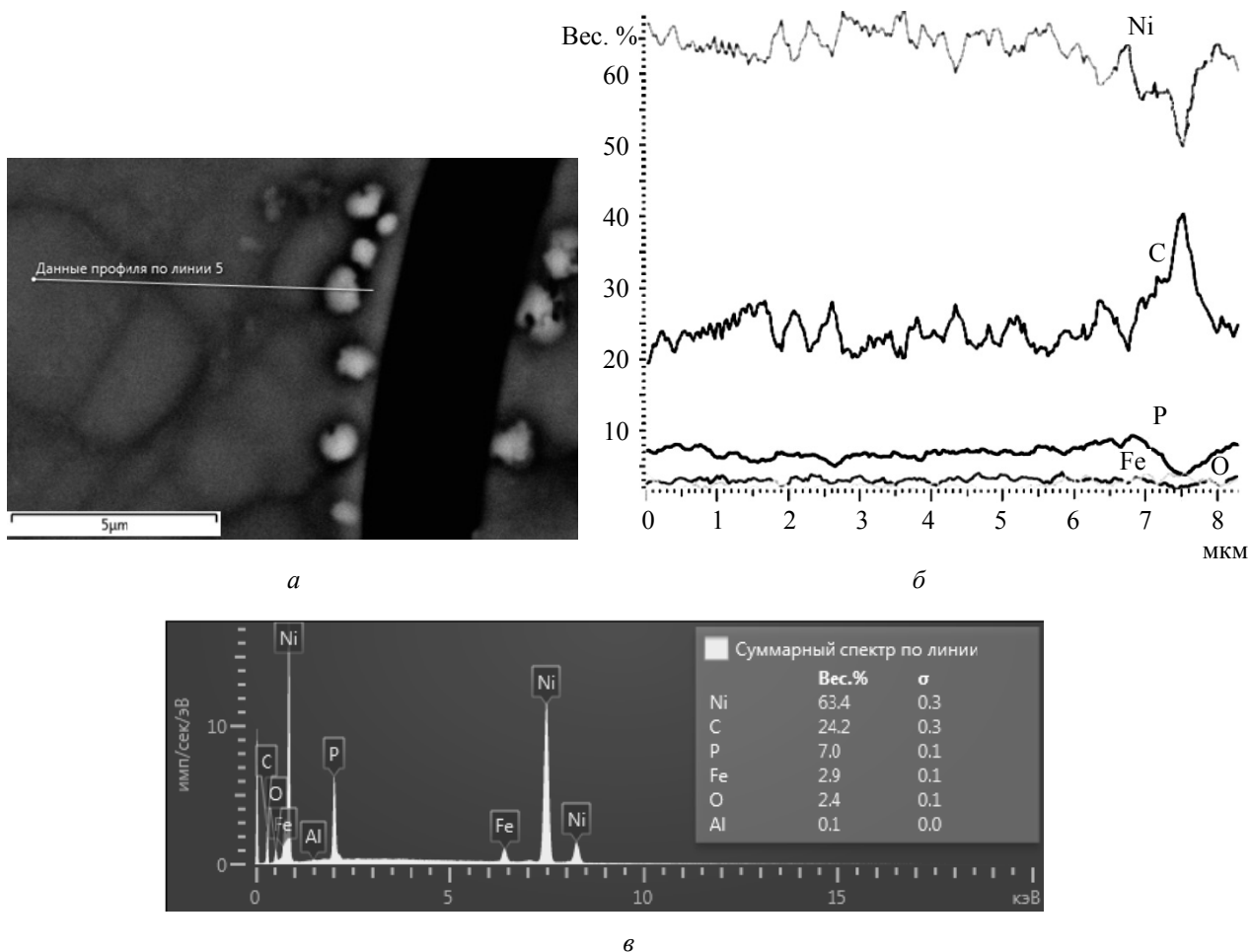


Рис. 2. СЭМ-снимок поверхности сплава Ni-P (а), распределение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов (P, Fe, Ni, C, O) (б) и спектр элементного состава (в) при сканировании вдоль линии профиля

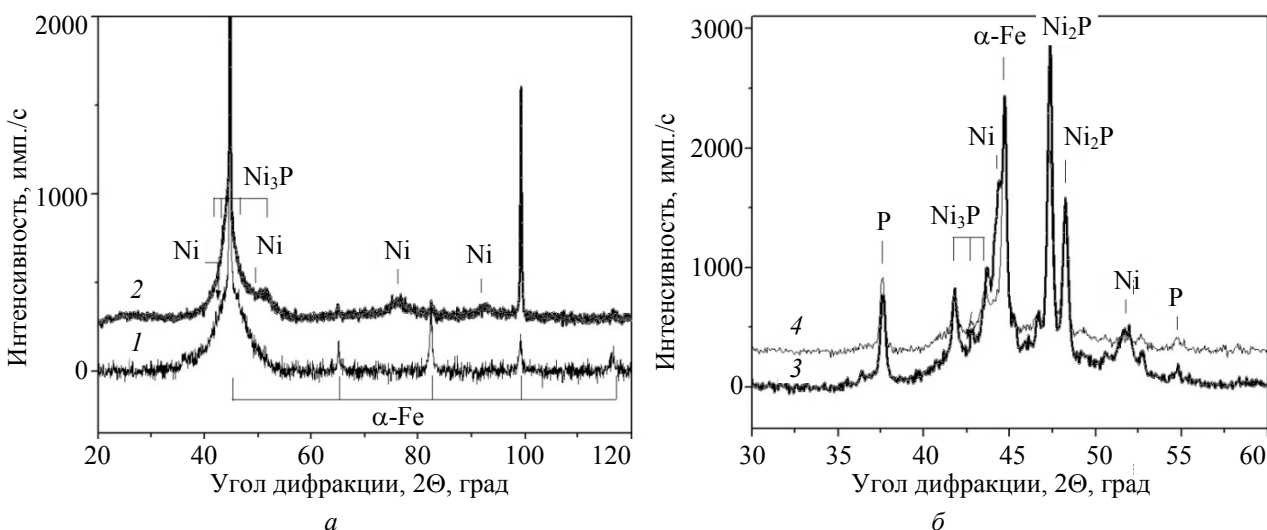


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий Ni-P, полученных при $i = 9 \text{ A/dm}^2$ (1) и $i = 7 \text{ A/dm}^2$ (2) до термообработки (а), и покрытий Ni-P, полученных при $i = 9 \text{ A/dm}^2$ (3) и $i = 7 \text{ A/dm}^2$ (4) после термообработки (б)

Показано, что при плотностях тока $i > 5 \text{ A/dm}^2$ в связи с увеличением содержания фосфора в осадке формируется сплошное глобулярное покрытие, которое имеет смешанную аморфно-

кристаллическую структуру с фазой Ni_3P . С возрастанием размера глобул уменьшается контактная площадь, в результате чего увеличивается износостойкость покрытия сплавом Ni-P.

Заключение. Подобраны режимы осаждения и получены Ni-P гальванические покрытия на ножах фрезерного инструмента. Наличие углерода в слое Ni-P влияет на гетерогенность поверхности и увеличивает число границ между никелем и другими частицами в композите, способствуя образованию микротрещин на поверхности покрытий, так как формирование электроосажденных композитов сопровождается разви-

тием дислокационной структуры вблизи внедренных частиц и образованием эффективных барьеров (location walls), предотвращающих движение дислокаций [4]. Исследования показали, что покрытия Ni-P имеют глобулярные образования на поверхности, мелкокристалличны и частично аморфны, следовательно, обладают большой площадью межзеренных границ и большим количеством дефектов решетки.

Литература

1. Функциональные покрытия на основе сплавов железа / С. С. Попова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9, № 1. С. 34–39.
2. Кузнецов В. В., Петухов И. В., Кузнецова Е. В. Морфология и структура электроосажденных пленок Ni-P // Металлы. 1987. № 5. С. 186–188.
3. Кукареко В. А., Ганавати Б., Кононов А. Г. Структура и дюрометрические свойства покрытий Ni-P, подвергнутых низкотемпературному отжигу // Механика машин, механизмов и материалов. 2014. № 3 (28). С. 59–63.
4. Скорость реакции выделения водорода на Ni,P-сплавах, модифицированных углеродными частицами разной природы / О. В. Долгих [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 1. С. 49–55.

References

1. Popova S. S., Tseluikina G. V., Solovieva N. D., Tseluikin V. N. Functional coatings based on iron alloys. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2001, vol. 9, no. 1, pp. 34–39 (In Russian).
2. Kuznetsov V. V., Petukhov I. V., Kuznetsova E. V. Morphology and structure of electrodeposited Ni-P films. *Metally* [Russian Metallurgy (Metally)], 1987, no. 5, pp. 186–188 (In Russian).
3. Kukareko V. A., Ganavati B., Kononov A. G. Structure and dyurometric properties of Ni-P coatings exposed to low temperature annealing. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov* [Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials], 2014, no. 3 (28), pp. 59–63 (In Russian).
4. Dolgikh O. V., Saponova L. V., Sotskaya N. V., Vigdorovich V. I. The rate of hydrogen evolution reaction on the Ni,P-coatings modified by carbon particles of different nature. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2011, vol. 13, no. 1, pp. 49–55 (In Russian).

Информация об авторах

Чаевский Вадим Витальевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tchaievsky@tut.by

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Чернашей Олег – кандидат технических наук, доцент, заместитель декана факультета механики. Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса (03224, г. Вильнюс, ул. Басанавичяуса, 28, Литовская Республика). E-mail: olecer@vgtu.lt

Information about the authors

Chayevski Vadzim Vitalievich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chayevski@belstu.by

Zhylynskiy Valeriy Viktorovich – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Cernashejus Oleg – PhD (Engineering), Assistant Professor, Vice-Dean of the Faculty of Mechanics. Vilnius Gediminas Technical University (28, Basanaviciaus str., 03224, Vilnius, Republic of Lithuania). E-mail: olecer@vgtu.lt

Поступила 10.03.2016