

Л.С. Цыбульская¹, канд. хим. наук,
С.С. Перевозников¹, научн. сотр.,
А.М. Лойша¹, стажер мл. научн. сотр.,
В.С. Шендюков¹, мл. научн. сотр.,
В.А. Кукареко², нач. центра, профессор
¹НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск,
²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni–P

Процесс автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) востребован для защиты от коррозии сложнопрофилированных деталей из деформируемых сплавов алюминия в производстве изделий авиа- и аэрокосмической техники. Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств: высокой равномерностью распределения покрытия в трудно доступных местах (глухие отверстия, глубокие резьбовые соединения), повышенной износо- и коррозионной стойкостью [1, 2]. Однако широкое применение процесса химического никелирования по сравнению с электрохимическим процессом осаждения никеля сдерживается из-за ряда нерешенных проблем: невысокой плотности загрузки (1-2 дм²/л), недостаточной стабильности используемых растворов никелирования, высокой температуры проведения процесса (90-95 °С), потерей каталитической активности раствора при его хранении и эксплуатации, приводящей к частой замене используемого раствора на свежеприготовленный. Это в свою очередь приводит к непроизводительному расходу химикатов и дополнительной нагрузке на очистные сооружения. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных химическому никелированию [1-3], проблема нанесения покрытия Ni–P с высокой адгезионной прочностью на деформируемые сплавы алюминия остается пока не решенной. Для улучшения прочности сцепления покрытия с алюминием осуществляют термическую обработку (отжиг) образцов при 290 °С в течение часа. Однако исследования влияния температуры термической обработки на состав и структуру покрытий, а также на их свойства носят фрагментарный характер.

Целью данной работы является исследование влияния температуры отжига на структуру и физико-механические свойства химически осажденных покрытий Ni–P.

Покрытие наносили на пластины из сплавов алюминия из раствора состава г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 33,7; малоносовая кислота – 18,7; глицин – 10; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 38,9; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,4; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,003; pH – 6,00 при температуре 85 °С, непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки, плотность загрузки 1 дм²/л, время осаждения 60 минут. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом при повышенных температурах. Съемку рентгенограмм проводили с помощью дифрактометра Emprean по точкам с шагом 0,01 град. в CuK_α излучении. Химический состав покрытия определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрофотометра Epsilon 1. Термостимулируемые превращения покрытий изучали с помощью калориметра STA 449 UPITER. Нагрев образцов проводили в атмосфере азота со скоростью 10 град./мин до 500 °С. Измерение микротвердости осуществляли на твердомере Durascan 20 при нагрузке на индентор 25 г. Триботехнические испытания в режиме трения без смазочного материала проводили на автоматизированном трибометре АТВП.

Малонатно-глицинатный раствор никелирования выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что он обеспечивает высокую скорость осаждения (21 ± 1 мкм/ч) при достаточно невысокой температуре (85 °С); позволяет использовать плотность загрузки до 5 дм²/л, стабилен при эксплуатации и хранении [3]. Осаждаемое из него покрытие при вышеуказанных условиях содержит $7,3 \pm 0,1$ вес. % фосфора, $0,8 \pm 0,1$ вес % меди, имеет декоративный внешний вид.

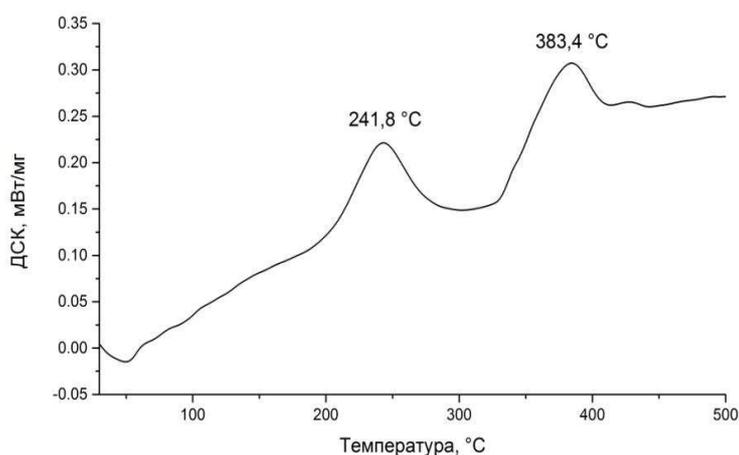


Рисунок 1 – Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии покрытия Ni–P

Влияние температуры на фазовые переходы, происходящие в покрытии, иллюстрируют кривые ДСК, представленные на рис. 1. Наблюдается два экзотермических пика: при температурах 241,8 и

383,4 °С, которые связаны с фазовыми переходами, о чем свидетельствуют представленные в таблице и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа. Свежеосажденное покрытие имеет аморфную структуру, о чем свидетельствует наличие на рентгеновской дифрактограмме широкого максимума-гало рассеянного излучения в интервале углов $2\theta = 40-50$ град. (рис. 2, а). Регистрация на рентгеновских дифрактограммах рефлексов от алюминиевой подложки связана с тем, что эффективная глубина рассеивающего рентгеновские лучи слоя превышает толщину осажденного покрытия. Микротвердость исходного покрытия составляет 430 HV 0,025, интенсивность массового изнашивания $I_q = 53$ мкм/м. Термическая обработка покрытия при 250 °С приводит к его частичной кристаллизации: на дифрактограмме, наряду с аморфной составляющей, регистрируются рефлексы 111 и 222 от Ni (рис. 2, б). Параметр кристаллической решетки никелевой фазы покрытия составляет $a=3,547$ Å, что существенно превышает значение параметра ГЦК никеля ($a=3,524$ Å). Указанный факт может быть связан с образованием метастабильного твердого раствора фосфора в никеле внедрено-замещенного типа [4]. Дополнительный вклад в увеличение a может вносить термическое расширение кристаллической решетки при нагреве. Величина физического уширения составляет $\beta_{111}=23,4 \cdot 10^{-3}$ рад. (табл.), микротвердость покрытия после отжига при 250 °С увеличивается до 670 HV 0,025, а интенсивность массового изнашивания уменьшается до 17 мкм/м. Отжиг при 400 °С приводит к распаду метастабильного твердого раствора с формированием фазы фосфида никеля Ni₃P и кристаллизации фазы Ni с $a=3,550$ Å (рис. 2, в). После охлаждения покрытия до комнатной температуры не происходит изменения его фазового состояния, однако параметр решетки уменьшается до 3,537 Å в отсутствие фактора термического расширения, но остается выше параметра решетки Ni. Данное обстоятельство нельзя объяснить присутствием фосфора в никеле, так как он участвует в образовании фазы Ni₃P. Об этом же свидетельствует и низкое значение

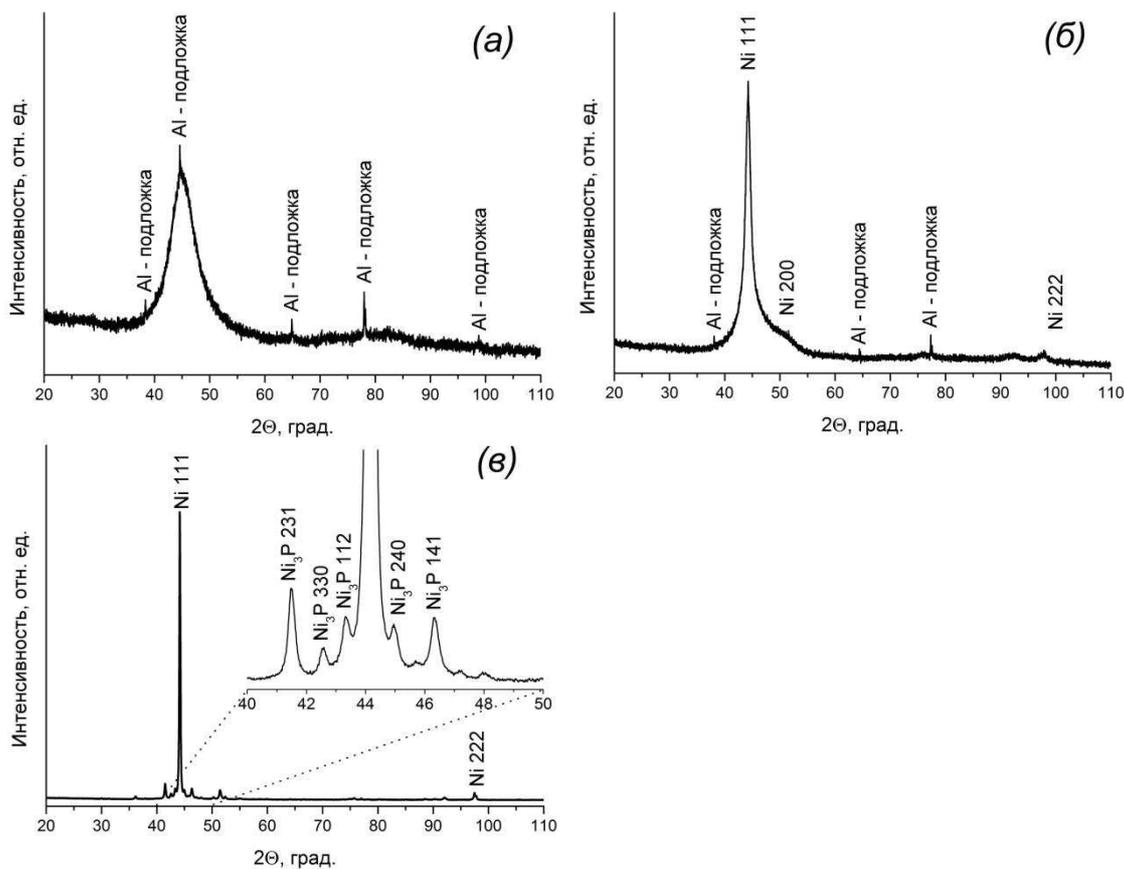


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы $\text{CuK}\alpha$ от свежееосажденного покрытия Ni–P (а) и от покрытий, нагретых до температуры 250 °С (б), 400 °С (в)

Таблица – Значения параметра кристаллической решетки (а), величина физического уширения (β_{111}) рентгеновской дифракционной линии 111 от покрытия Ni–P до и после отжига при различных температурах

Температура отжига, °С	Температура записи рентгенограммы, °С	Структура	a , Å	$\beta_{111} \cdot 10^3$, рад.
–	25	аморфная	–	–
250	250	аморфно-кристаллическая фаза Ni	3,547	23,4
400	400	кристаллические фазы Ni и $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$	3,550	3,0
400	25		3,537	

Физического уширения ($\beta_{111} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ рад.) нехарактерное для твердого раствора фосфора в никеле. По-видимому, увеличение параметра решетки связано с присутствием в ней атомов меди. Фаза фосфида никеля с тетрагональной решеткой характеризуется полным набором характерных рефлексов на дифрактограмме (рис. 2, в). Однако все рефлексы фазы Ni_3P несколько сдвинуты в область

меньших углов (на $2\theta=0,3-0,5$ град.) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы Ni_3P может являться отклонение ее от стехиометрического состава, а именно – недостаточное содержание в ней фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как $Ni_3P_{1-\delta}$. Отжиг покрытия при $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему росту его микротвердости до $740\text{ HV }0,025$ и уменьшению I_q до 13 мкг/м .

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что отжиг покрытия $Ni-P$ приводит к изменению его структуры: переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при $250\text{ }^\circ\text{C}$ и кристаллическое с образованием фазы $Ni_3P_{1-\delta}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Изменение структурного состояния покрытия $Ni-P$ приводит к улучшению его физико-механических свойств: повышению микротвердости в $1,6-1,7$ раза и износостойкости в $3-4$ раза.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ногин М.И., Карелин А.В. и др. Совершенствование процесса химического никелирования // Труды ЦНИИТМАШ. 1991. – С. 121-130.

2 Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. №3. – С. 26-31.

3 Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №8. – С. 859-863.

4 Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. и др. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ, сер. 2. – 2016, №3. – С. 21-28.

А.Н. Серов, А.В. Химица, Н.С. Григорян,
Т.А. Ваграмян, Н.В. Демчишина
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

СООСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гальваническое латунное покрытие часто применяют для защиты изделия от коррозии, в декоративных целях, а также для обеспечения прочного сцепления деталей из стали и алюминия с