

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФОСФОР МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ НА СТАЛИ 40XH2MA, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

<sup>1</sup>В.Г. Кагало, <sup>1</sup>И.Г. Олешук, <sup>1</sup>И.Л. Поболь, <sup>1</sup>А.А. Предко, <sup>2</sup>В.В. Поплавский, <sup>2</sup>В.Г. Матыс

<sup>1</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Республика Беларусь

*Проведены исследования по получению покрытий Ni–P толщиной 5–10 мкм методом химического никелирования на образцах из стали 40XH2MA. Изучены структура, микротвердость и химический состав покрытий. Твердость покрытий возрастает с увеличением времени термообработки и достигает  $HV_{0,05}$  540–820. Химический состав покрытий стабильный: содержание фосфора составляет 7,7–10,5 мас. %.*

**Ключевые слова:** покрытия системы Ni–P, химическое никелирование, термообработка, микроструктура, микротвердость, микрорентгеноспектральный анализ

## PRODUCTION OF NICKEL–PHOSPHORUS COATINGS BY THE METHOD OF CHEMICAL NICKEL PLATING ON STEEL 40XH2MA, INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

<sup>1</sup>V.G. Kahala, <sup>1</sup>I.G. Oleshuk, <sup>1</sup>I.L. Pobol, <sup>1</sup>A.A. Predko, <sup>2</sup>V.V. Poplavsky, <sup>2</sup>V.G. Matys

<sup>1</sup>Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

*Studies have been carried out on obtaining Ni–P coatings with a thickness of 5–10 microns by the method of chemical nickel plating on samples of steel 40XH2MA. The structure, microhardness and chemical composition of the coatings have been studied. The hardness of the coatings increases with increasing heat treatment time and reaches  $HV_{0,05}$  540–820. The chemical composition of the coatings is stable: the phosphorus content is 7.7–10.5 wt. %.*

**Keywords:** coatings of the Ni–P system, chemical nickel plating, heat treatment, microstructure, microhardness, X-ray microanalysis

## Введение

Покрытия системы Ni–P обладают уникальным сочетанием износостойкости [1] и коррозионной стойкости [2]. Высокие защитные свойства позволяют применять никель–фосфорные покрытия в качестве защитных, в том числе в условиях перегретого пара и воздуха, вплоть до 700 °С. Надежная защита от коррозии сталей и других материалов достигается за счет беспористости никель–фосфорных покрытий. Никель–фосфорные покрытия могут быть использованы вместо хромовых, прежде всего для деталей, работающих при высоких температурах. Для увеличения износостойчивости и снижения коэффициента трения никель–фосфорные покрытия наносят на трущиеся поверхности. Целесообразно нанесение покрытий и на крупногабаритные детали.

Покрытия системы Ni–P можно получать из водных растворов двумя способами: химическим [1–5] и электрохимическим осаждением [6–9]. Толщина формируемых покрытий может составлять от 5 до 100 мкм и более. По содержанию фосфора покрытия разделяют на группы с низким содержанием фосфора (менее 5 %), средним (5–8 %) и высоким (более 10 %) [5]. Свежеосажденные покрытия являются аморфными, дальнейшая термообработка приводит к кристаллизации и увеличению твердости покрытий. Свежеосажденные покрытия Ni–P имеют микротвердость в диапазоне  $HV_{0,1}$  400–700, с увеличением содержания фосфора в покрытии твердость увеличивается.

Основным недостатком электрохимического способа является неоднородность получаемых покрытий, связанная с неравномерным распределением тока по поверхности упрочняемых деталей. В связи с этим физико-химические, механические и защитные свойства электрохимических покрытий Ni–P немного ниже, чем соответствующих (по содержанию фосфора) химических покрытий. Преимуществом химического осаждения является также относительная простота организации процесса (нет необходимости в источниках тока, токоподводах, анодах). В то же время скорость осаждения при химическом никелировании составляет около 0,015 мм/ч, что значительно ниже, чем при электрохимическом осаждении покрытий никель–фосфор (0,07–0,1 мм/ч).

Целью работы являлась разработка метода получения покрытий системы Ni–P с регулируемыми значениями толщины 5–10 мкм и высокого содержания фосфора (9–12 мас. %) на образцах из стали 40ХН2МА, исследование их структуры и химического состава, изучение зависимости микротвердости от времени термообработки, так как для практического использования покрытия необходимо знать минимальное время термообработки для достижения требуемой твердости.

## Оборудование, материалы, и методики исследования

В качестве основы для нанесения покрытий использовали образцы из стали 40ХН2МА типа «шайба» с наружным диаметром 50 мм, внутренним диаметром 15,5 мм, высотой 15 мм. Образцы подвергали объемной закалке и отпуску до твердости  $HV_{0,1}$  470. Плоские поверхности шлифовали до шероховатости  $Ra$  0,57 мкм.

Химическое осаждение покрытий Ni–P проводили в ванне с применением оснастки для размещения в ней заготовок. Термообработку образцов с покрытиями осуществляли в муфельной печи без защитной атмосферы при температуре  $(400 \pm 10)$  °С.

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа МИ-1. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) химических элементов покрытий выполняли на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA3. Для проведения микродюрометрических исследований применяли цифровой микротвердомер AFFRI-MVDM8 с нагрузкой на индентор 50 г, измерения проводили методом Виккерса. Измерения шероховатости поверхности осуществляли на приборе Surtronic S25.

## Результаты исследований и обсуждение

Химическое осаждение покрытий системы Ni–P проводили в кислом растворе, поскольку такие растворы более стабильны, обеспечивают довольно высокую скорость осаждения и защитные свойства. С использованием кислых растворов можно получать покрытия более высокого качества с широким диапазоном содержания фосфора.

Для предварительной обработки образцов выполняли химическое обезжиривание и травление (активацию). Химическое обезжиривание заключалось в промывке образцов в ацетоне в ультразвуковой ванне и обработке в щелочном растворе № 1 следующего состава: 10 г/л NaOH; 25 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 25 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 4 г/л синтанол. Температура обезжиривания составляла 80 °С, время – 20 мин.

Для процесса травления (активации) образцов применяли растворы № 2 (160 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; 56 мл – 100 г/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 10 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и № 3 (60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; 16 мл 56%-ной  $\text{HNO}_3$ ; 14 мл 40%-ной HF).

Для нанесения покрытия Ni–P использовали химический раствор следующего состава: 21 г/л  $\text{NiSO}_4$ , 24 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 28 г/л молочной кислоты, 5 г/л янтарной кислоты, 2 ppm тиомочевины. Процесс осаждения проводили в емкости с раствором при температуре 90 °С при постоянном перемешивании жидкости.

Толщину покрытий определяли расчетным методом и измерением на микроскопе. Расчетный метод включал взвешивание детали на аналитических весах и использование графика зависимости плотности материала покрытия от содержания фосфора в осажденном слое (рис. 1). Из этого графика по экспериментальным данным о массе осажденного покрытия  $m$  и о содержании в нем фосфора можно определить плотность покрытия  $d$  (г/см<sup>3</sup>), а затем определить толщину покрытия  $L$  (мкм):

$$L = m \times 10^4 / (s \times d),$$

где  $s$  – площадь поверхности покрытия, см<sup>2</sup>.

Для контроля результатов, полученных взвешиванием, из заготовок с покрытиями вырезали образцы, готовили поперечные шлифы, которые травили в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте. На шлифах измеряли толщину слоя покрытия с помощью растрового и оптического микроскопов. На рис. 2 показано поперечное сечение образца № 2 из стали 40ХН2МА с покрытием Ni–P. Толщина покрытия составила 6,25 мкм, что незначительно отличается от расчетной (6,4 мкм).

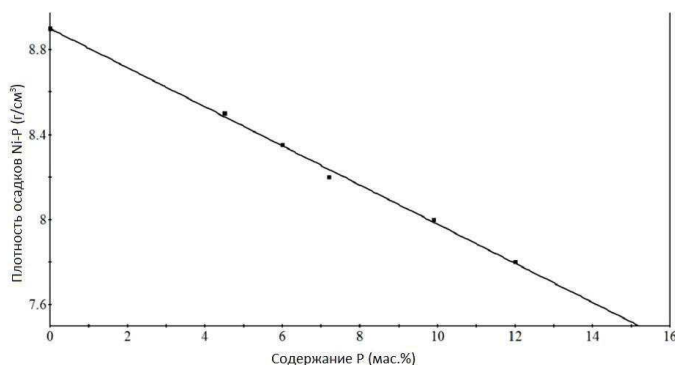


Рис. 1. Зависимость плотности осадков Ni–P от содержания фосфора [10]

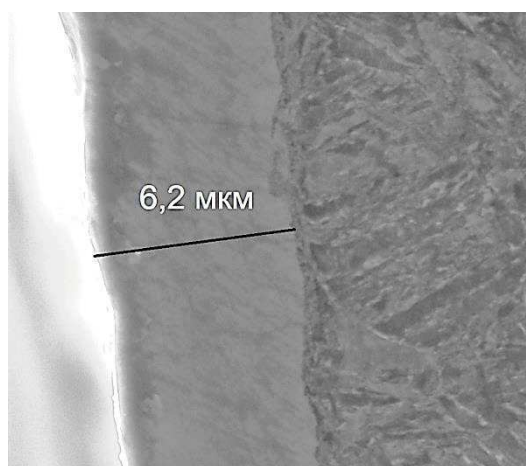


Рис. 2. Поперечное сечение образца № 2 из стали 40ХН2МА с покрытием Ni–P

Измерения микротвердости проводили с нагрузкой на индентор 50 г. При такой величине нагрузки глубина проникновения индентора, определенная путем расчета, составляет 2,1 мкм, что соизмеримо с толщиной покрытия. Это означает, что на измеренные значения микротвердости оказывает влияние материал основы. В табл. 1 показаны характеристики слоев Ni–P до термообработки. Микротвердость покрытий составила  $HV_{0,05}$  470–560.

Табл. 1

#### Характеристики слоев Ni–P до термообработки

№ образца	Изменение массы образцов $\Delta m$ , г	Рассчитанная толщина слоя $\delta$ , мкм	Микротвердость покрытия до термообработки, $HV_{0,05}$
3	0,25	4,7	466
4	0,28	5,3	474
1	0,32	6,0	527
2	0,34	6,4	563
6	0,42	7,9	550
5	0,48	9,0	550

После термообработки произошло улучшение внешнего вида покрытий. Это объясняется тем, что термообработка устраняет пористость и слоистость покрытий, внутренние напряжения в покрытии резко снижаются, повышается их пластичность, снижается хрупкость, улучшается сцепление покрытий с основой. Это связано с образованием равномерной мелкокристаллической структуры, удалением частиц газа из приграничного слоя и заполнением появившихся пустот частицами металла.

Изучено влияние времени термообработки на значение микротвердости покрытия Ni–P. Образцы с покрытиями подвергали термической обработке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 30–90 мин. После нагрева измеряли шероховатость поверхности и микротвердость материала нанесенного слоя. После никелирования и термообработки значение шероховатости снизилось от исходного значения  $Ra$  0,57 мкм до  $Ra$  0,46 мкм на образце № 3. Можно предположить, что в процессе

осаждения покрытия происходит частичное заполнение впадин и выглаживание поверхности. Значения микротвердости материала покрытия в зависимости от времени термообработки представлены в табл. 2.

Табл. 2

**Микротвердость покрытий Ni–P после различного времени термообработки**

№ образца	Толщина покрытия, мкм	Время термообработки, мин						
		30	40	50	60	70	80	90
1	6,0	541	567	694	681	–	–	–
2	6,4	–	597	592	706	768	794	818
5	9,0	–	776	–	–	–	–	–
6	7,9	–	597	–	–	–	–	–

На рис. 3 представлена зависимость значений микротвердости материала покрытий Ni–P на основе из стали 40ХН2МА для образца № 2 от времени термообработки. Из рисунка видно, что при времени термообработки до 50 мин наблюдается незначительное увеличение твердости покрытия. При дальнейшей термообработке резко возрастает твердость, что можно связать с формированием более твердых кристаллических фаз в покрытии. Зависимость величины микротвердости покрытий Ni–P от времени термообработки отражает кинетику фазовых превращений аморфной структуры в кристаллическую.

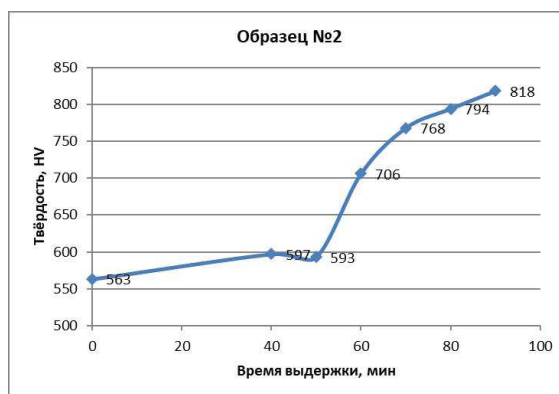


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий Ni–P на стальной основе от времени термообработки для образца № 2

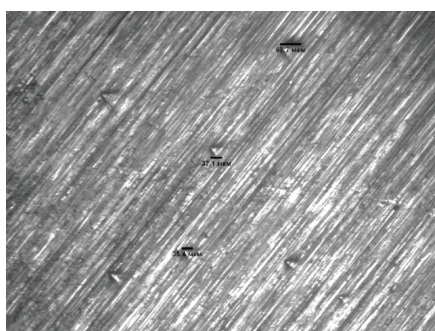
Выявлено, что после осаждения покрытий на поверхности некоторых образцов появились скошенные лунки (рис. 4). Можно предположить, что они формируются из-за дефектов поверхности, которые создают центр лунки и препятствуют получению равномерного слоя. МРСА показал, что химический состав покрытий Ni–P в области лунок на образце № 4 достаточно равномерный (табл. 3).

На образце № 6 исследована структура покрытия Ni–P после термообработки (рис. 5) и его химический состав с помощью растрового электронного микроскопа с приставкой для МРСА. Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в табл. 4.

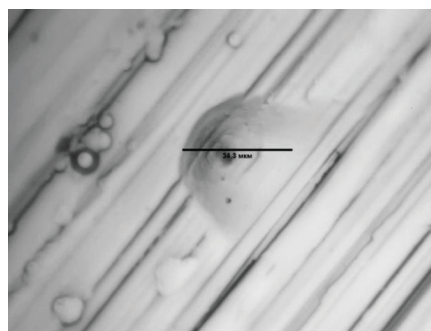
Табл. 3

**Содержание химических элементов в покрытии Ni–P на образце № 4**

Содержание химических элементов, масс. %	Химический элемент		
	P	Fe	Ni
Максимальное	10,49	5,67	83,84
Минимальное	10,03	1,74	88,23
Среднее	10,26	3,70	86,04



а



б

Рис. 4. Лунки на поверхности образца № 4, ×100 (а) и ×1000 (б)

Табл. 4

**Содержание химических элементов в покрытии Ni–P на образце № 6**

Химический элемент	Содержание химических элементов, масс. %		
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
P	10,36	10,10	10,56
Fe	2,15	2,20	2,18
Ni	87,49	87,70	87,26

Проведен анализ содержания химических элементов в покрытии Ni–P в различных точках на образце № 2 (рис. 6, табл. 5). Увеличение количества железа в спектре 10 до 6,69 мас. % и снижение количества никеля до 85,26 мас. % возможно из-за близкого расположения исследуемой точки к стальной основе и протекающих на границе раздела покрытие–основа диффузионных процессов.

Табл. 5

**Содержание химических элементов в покрытии Ni–P в различных точках на образце № 2**

Химический элемент	Содержание химических элементов, масс. %			
	Спектр 5	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 10
P	7,73	8,48	8,17	8,05
Fe	2,00	2,26	2,12	6,69
Ni	90,27	89,26	89,71	85,26

На рис. 7 показано изображение исследуемого участка образца № 2 с покрытием в характеристических излучениях никеля, фосфора, железа и хрома. Для большинства элементов наблюдается довольно четкая граница между стальной основой и покрытием. Выявлена диффузия железа из подложки в покрытие, а также проникновение фосфора и никеля из покрытия в стальную основу. Незначительное содержание в составе стали Cr в покрытии можно объяснить тем, что при подготовке (полировании) образца был возможен перенос частиц из стали. Исходя из данных табл. 5, можно сделать вывод, что химический состав покрытия Ni–P на поверхности образца № 2 довольно однородный, содержание фосфора составляет 7,7–8,5 мас. %.

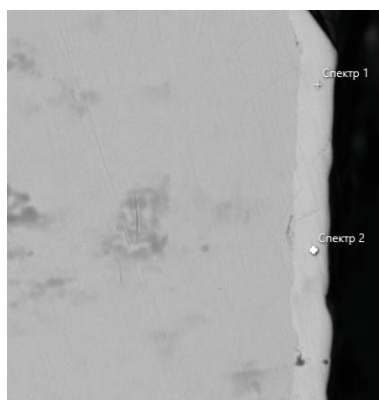


Рис. 5. Структура покрытия Ni–P и участки исследования химического состава на образце № 6



Рис. 6. Структура покрытия Ni–P и участок исследования химического состава на границе со сталью на образце № 2

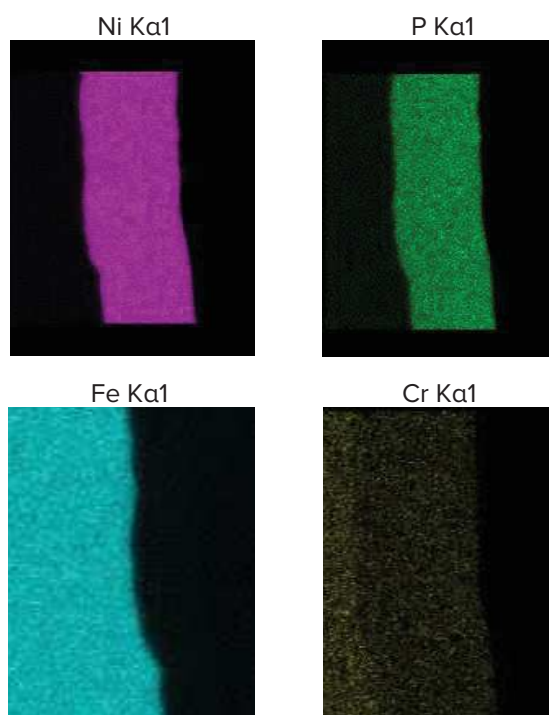


Рис. 7. Распределение химических элементов в покрытии Ni–P и стальной основе образца № 2 после термообработки, полученное методом МРСА

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по нанесению покрытий системы Ni–P толщиной 5–10 мкм на образцы из стали 40ХН2МА методом химического осаждения из раствора с последующей термической обработкой при температуре 400 °С в течение 30–90 мин. Изучена структура, твердость и химический состав покрытий. Содержание фосфора в покрытиях составило 7,7–10,5 %. Твердость покрытий возрастает с увеличением времени термообработки и достигает  $HV_{0,05}$  540–820. Для получения требуемой твердости покрытий Ni–P время термообработки образцов должно составлять не менее 50–60 минут.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Review on electroless plating Ni–P coatings for improving surface performance of steel / H. Zhang [et al.] // *Surface Review and Letters*. World Scientific Publishing Co. – 2014. – Vol. 21. – № 4. – 13 p.
2. An overall aspect of electroless Ni–P depositions / K. H. Krishnan [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2006. – Vol. 37. – № 6. – P. 1917–1926.
3. Electroless Ni–P Coatings: Preparation and Evaluation of Fracture Toughness and Scratch Hardness / W. Sade [et al.] // *ISRN Materials Science*. – International Scholarly Research Network. – 2011. – 6 p.
4. Hadipour, A. Electroless deposition of graded Ni–P coatings / A. Hadipour, S. Monirvaghefi, M. E. Bahrololoom // *Surface Engineering*. Taylor & Francis. – 2015. – Vol. 31. – № 6. – P. 399–405.
5. Sha, W. Electroless copper and nickel–phosphorus plating. Processing, characterisation and modelling / W. Sha, WuX., K. G. Keong. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi : Woodhead Publishing, 2011. – P. 263–274.
6. Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics / P. Peeters [et al.] // *Electrochimica*. – 2001. – Vol. 47. – P. 161–169.
7. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Н. Б. Березин [и др.]. – Казань : Изд. КГТУ, 2006. – 276 с.
8. Орлова, А. А. Электроосаждение сплава никель–фосфор из сульфатно–малонатно–хлоридных электролитов / А. А. Орлова, Т. Е. Цупак // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2013. Т. 27. – № 7. – С. 40–44.
9. Pillai, A. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni–P) alloy coating: An indepth study of its preparation, properties, and structural transitions / A. Pillai, R. Alevoor, A. Sharma // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2012. – Vol. 9. – P. 785–797.
10. Цыбульская, Л. С. Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель–фосфор–медь / Л. С. Цыбульская, С. С. Перевозников, В. С. Шендюков // *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. – 2019. – Вып. 2. – С. 62–68.

## REFERENCES

1. Review on electroless plating Ni–P coatings for improving surface performance of steel / H. Zhang [et al.] // *Surface Review and Letters*. World Scientific Publishing Co. – 2014. – Vol. 21. – № 4. – 13 p.
2. An overall aspect of electroless Ni–P depositions / K. H. Krishnan [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2006. – Vol. 37. – № 6. – P. 1917–1926.
3. Electroless Ni–P Coatings: Preparation and Evaluation of Fracture Toughness and Scratch



Hardness / W. Sade [et al.] // *ISRN Materials Science*. – International Scholarly Research Network. – 2011. – 6 p.

4. Hadipour, A. Electroless deposition of graded Ni–P coatings / A. Hadipour, S. Monirvaghefi, M. E. Bahrololoom // *Surface Engineering*. Taylor & Francis. – 2015. – Vol. 31. – N° 6. – P. 399–405.

5. Sha, W. Electroless copper and nickel–phosphorus plating. Processing, characterisation and modelling / W. Sha, WuX., K. G. Keong. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi : Woodhead Publishing, 2011. – P. 263–274.

6. Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics / P. Peeters [et al.] // *Electrochimica*. – 2001. – Vol. 47. – P. 161–169.

7. Elektroosazhdeniye metallov i splavov iz vodnykh rastvorov kompleksnykh soyedineniy [Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solutions of complex compounds] / N. B. Berezin [I dr.]. – Kazan : Izd. KGTU, 2006. – 276 c. (in Russian)

8. Orlova, A. A. Elektroosazhdeniye splava nikel-fosfor iz sulfatno-malonatno-khloridnykh elektrolitov [Electrodeposition of nickel-phosphorus alloy from sulfate-malonate-chloride electrolytes] / A. A. Orlova, T. Ye. Tsupak // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. – 2013. T. 27. – N° 7. – S. 40–44. (in Russian)

9. Pillai, A. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni–P) alloy coating: An indepth study of its preparation, properties, and structural transitions / A. Pillai, R. Alevoor, A. Sharma // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2012. – Vol. 9. – P. 785–797.

10. Tsybul'skaya, L. S. Sostav. Struktura isvoystva khimicheskii osazhdennykh pokrytiy nikel-fosfor-med [Composition, structure and properties of nickel-phosphorus-copper chemically deposited coatings] / L. S. Tsybul'skaya, S. S. Perevoznikov, V. S. Shendyukov // *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. – 2019. – Vyp. 2. – S. 62–68. (in Russian)

*Статья поступила в редакцию 30.03.2022 г.*