

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»
Факультет «Заочный»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

«_____» _____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,

_____/Д.А. Винник/

«_____» _____ 2020 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННОГО НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО ПОКРЫТИЯ ШИБЕРА

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 22.04.02.2020.343 ПЗ ВКР

Руководитель, (профессор, д.т.н)

_____/Ю.Н. Гойхенберг/

«_____» _____ 2020 г.

Автор работы

Студент группы ПЗ-343

_____/С.Д. Шумаков/

«_____» _____ 2020 г.

Нормоконтролер,

_____/_____/ _____ 2020 г.

Челябинск 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Литературный обзор.....	8
1.2 Защитные свойстваNi–P покрытий.....	10
1.3 Износостойкость Ni–P покрытий.....	30
1.4 Коэффициент трения Ni–P покрытий.....	33
2 Цель работы.....	41
3 Материал и методика исследования.....	43
4 Результаты исследований и их обсуждение	46
5 Заключение.....	54
Библиографический список.....	55

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионная металлизация из среды легкоплавких жидкометаллических растворов основана на явлении селективного изотермического переноса металлических элементов на металлические материалы [1]. Технологически данный процесс осуществляется путем погружения и выдержки изделий в легкоплавком расплаве, содержащем в растворенном состоянии элемент, на базе которого формируются диффузионные покрытия.

Использование данной технологии позволяет получать на поверхности изделий однокомпонентные и многокомпонентные диффузионные покрытия на базе различных металлических элементов. Наиболее перспективными покрытиями, с точки зрения защиты стальных изделий от воздействия сероводородных сред, являются покрытия на базе никеля. Однако, образующиеся при диффузионном никелировании покрытия, повышая вязкость поверхностных слоев, не всегда имеют достаточную коррозионную стойкость, а, самое главное, недостаточную абразивную и эрозионную износостойкость. Вследствие этого, более перспективными являются двухкомпонентные покрытия.

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 аморфные никель-фосфорные покрытия с упрочняющими частицами в виде карбидов кремния.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Применение Ni–P покрытий

Процесс химического никелирования вследствие своих отличительных особенностей – возможности нанесения равномерного покрытия на глубоко профилированные изделия и некоторых ценных свойств осадков никеля, получаемых в этих условиях, - находит широкое распространение в различных отраслях промышленности.

По мере накопления данных исследований в области химического восстановления металлов, выявления новых факторов, определяющих скорость течения реакции и так же развития методов корректирования и очистки раствора, технология ведения процесса никелирования непрерывно совершенствуется.

В промышленной практике находят применение различные методы ведения процесса с использованием как различных по составу растворов, так и различных режимов работы.

Разнообразие методов работы является естественным следствием того, что процесс введен в практику недавно и по существу мало исследован. Возникающие при освоении процесса трудности преодолеваются предприятиями различными путями.

Разнообразие в технологии ведения процесса вызывается так же и различием предъявляемых к покрытию требований, общим масштабом производства, габаритами покрываемых изделий и теми возможностями, какими располагает то или иное предприятие в отношении химикатов для составления раствора, способа обогрева ванны, оборудования для циркуляции и очистки растворов, наличия квалифицированных кадров для обслуживания процесса и т.д.

Учитывая специфические особенности процесса химического никелирования и своеобразие свойств восстановленного никеля, можно назвать некоторые области техники, в которых использование этого вида покрытий оказывается це-

лесообразным:

Процесс химического никелирования целесообразно использовать в тех производствах, где имеется необходимость покрывать равномерным слоем никеля детали сложного рельефа.

Учитывая высокую твердость покрытия, особенно после применения термической обработки, химическое никелирование может быть рекомендовано для покрытия поверхностей, подвергающихся износу. Сопротивление износу повышается, если применяется смазка трущихся поверхностей. В условиях сухого трения возможно выкрашивание покрытия.

Химическое никелирование может быть использовано как средство для получения равномерного слоя в тех случаях, где требуется большая точность в отношении воспроизведения контура.

Ввиду повышенной коррозионной стойкости, определяемой равномерностью толщины слоя химически восстановленного никеля, оказывается возможным заменить в некоторых случаях дорогостоящую нержавеющую сталь на более дешевую, подвергая ее никелированию этим способом.

При нанесении покрытия химическим способом на ранее никелированную поверхность сцепление осадка оказывается очень хорошим. Учитывая эту особенность, химическое никелирование можно использовать для исправления дефектов в никелевых покрытиях, которые могут проявиться при хранении или эксплуатации изделия. Этот метод является весьма ценным для доращивания излишне обточенных или равномерно изношенных деталей.

Процесс химического никелирования может быть использован в случае необходимости покрытия больших поверхностей.

Процесс химического никелирования может оказаться незаменимым при отсутствии электрооборудования, например в полевых условиях, или небольших мастерских

Химически получаемый никель является хорошим подслоем для последующего нанесения эмалей.

Чаще всего процесс химического никелирования используется с целью по-

вышения коррозионной стойкости покрытия, повышения поверхностной твердости изделия и износостойкости.

Среди деталей, покрываемых с антикоррозионными целями: внутренние поверхности компрессоров, насосов, а также деталей различных очистительно-осушительных систем, трубчатую арматуру различных агрегатов, сосуды для бензина, цистерны для перевозки и баки для хранения различных химических веществ, сосуды реакционных смесей, внутренние поверхности трубопроводов, различного рода клапаны, винты, гайки и др.

Среди деталей, никелируемых химическим путем с целью повышения износостойкости, изготавливаемых на предприятиях машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности - цилиндры гидравлических и другого вида насосов, поршневые кольца, шатуны, кривошипы, подпятник и подшипники, вращающиеся валы, части печатных станков и др.

1.2 Защитные свойства Ni–P покрытий

Физические и химические свойства

Осадки никеля, получаемые в процессе химического восстановления из кислых растворов, имеют гладкую, почти блестящую поверхность. Покрытия, нанесенные в щелочных растворах, имеют менее блестящую поверхность.

Структура. Установлено, что помимо фазы твердого раствора фосфора в никеле (гексагональная плотная упаковка) существует ряд химических соединений состава Ni_3P , Ni_5P_2 и Ni_2P . Химически восстановленный никель имеет аморфную структуру. При нагревании аморфный осадок переходит в кристаллическое состояние. Так, в процессе нагрева в вакууме при температуре свыше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит превращение исходной структуры в двухфазную, состоящую из фазы Ni_3P и фазы твердого раствора (внедрения) фосфора в Ni с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК). С увеличением температуры нагрева количество фазы Ni_3P возрастает за счет распада твердого раствора. Процесс распада Ni- раствора и образования Ni_3P необратим [1-5].

В исходном состоянии наблюдается слоистость покрытия. Вопрос о приро-

де слоистости объясняется изменением концентрации фосфора по толщине слоя осадка.

По мере повышения температуры и длительности нагрева частицы химического соединения Ni_3P коагулируют и становятся еще более различимыми. После нагрева до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и более слоистость в осадках исчезает, происходит дальнейшее укрупнение размеров частиц Ni_3P [5].

При длительной эксплуатации Ni -- P -покрытий в условиях высоких температур наблюдается образование различных зон по сечению осадка: верхняя, средняя и нижняя, прилегающая к основному металлу. Так, после выдержки в течение 500 -- 3000 ч. при температуре 600°C наблюдаются коагуляция частиц избыточной фазы и уменьшение их числа в верхней зоне, в то время как в средней зоне обнаруживаются мелкодисперсные частицы Ni_3P . В результате распада и одновременного выделения избытка фосфора из твердого раствора и из фазы Ni_3P может образоваться более богатая фосфором фаза Ni_2P_5 , которая также обнаруживается в средней зоне.

Твердость химически восстановленного никеля выше, чем у гальванических осадков, получаемых в обычных электролитах, и приблизительно соответствует твердости осадков, наносимых в специальных электролитах для твердого никелирования. В противоположность гальваническим осадкам она увеличивается после термообработки.

Максимальная твердость покрытия достигается в результате термообработки при температуре 400°C . При дальнейшем нагревании твердость покрытия падает. В случае отжига при 800°C твердость возвращается к значению, которое осадок имел непосредственно после его получения, а в некоторых случаях твердость оказывается даже ниже. Максимум твердости достигается при нагревании в интервале температур 370 -- 450°C .

Прочность сцепления покрытия с основным металлом.

Прочность сцепления никель-фосфорного покрытия с основой непосредственно после осаждения сравнительно невелика. На адгезию покрытия влияет не только подготовка поверхности, во и сам раствор. Покрытия из щелочного рас-

твора более прочно связаны с основой, чем из кислого. Однако даже в оптимальных условиях детали, покрытые химическим никелем, не должны испытывать силовых нагрузок при эксплуатации [6, 7].

Термообработка никелированных деталей способствует повышению адгезии покрытия с основой вследствие диффузии никеля и фосфора в основной металл с образованием переходного диффузионного слоя. Максимальная прочность сцепления достигается в результате нагрева покрытия при температуре 400--500 °С в течение 1 ч.

Недостатком химически осажденного никелевого покрытия является его хрупкость, вследствие которой при механических воздействиях (изгибе или ударе) происходит выкрашивание металла. Это явление начинает проявляться при толщине слоя около 10 мкм. Хрупкость покрытия может быть заметно снижена путем термообработки при 600°С и 2-часовой длительности нагревания. Хотя термообработка при указанной температуре и приводит, по сравнению с результатами, получаемыми при 400°С, к уменьшению твердости, однако одновременное снижение хрупкости покрытия, при сохранении достаточно высокой твердости, дает хорошие результаты в отношении износостойкости.

Наибольшая эластичность покрытия достигается термообработкой в инертной атмосфере при 750°С и выше в течение 5 час. После указанной выдержки рекомендуется медленное охлаждение, по крайней мере, до 200°С. При этих условиях термообработки покрытие, наряду с повышением эластичности, приобретает и более высокую коррозионную устойчивость, однако твердость покрытия в этом случае понижается до первоначального значения.

Износостойкость. Химически восстановленный никель, ввиду его высокой твердости, особенно после термической обработки, может быть использован для покрытия деталей, работающих на износ, и в некоторых случаях может заменить хромовое покрытие.

Пористость покрытия. Во всех случаях использования покрытий из металла более благородного, чем металл основного изделия, существенное значение имеет пористость слоя, так как ею характеризуется количество локальных элементов,

действие которых приводит к коррозионному разрушению основного металла.

Никелевые покрытия, полученные методом химического восстановления, согласно данным ряда исследований, оказываются менее пористыми, чем покрытия той же толщины, полученные электрическим способом.

Защитные свойства покрытия. Как известно, защитные свойства покрытий определяются особенностями его строения, а именно наличием трещин, пор и других дефектов, нарушающих сплошность покрытия.

Поскольку покрытие, образующееся в результате восстановления никелевых солей при помощи гипофосфита, не является чистым никелем, а содержит то или иное количество фосфора, то естественно ожидать, что и химические характеристики его должны отличаться от таковых чистого никеля, свойства которого хорошо изучены в многочисленных исследованиях [8].

Химически осажденные никелевые покрытия во всех случаях оказываются более стойкими, чем покрытия, полученные путем электролиза с той же толщиной слоя. Химически осажденный никель оказывается, от 5 до 10 раз более стойким, чем чистый никель.

Защитные свойства химического никелирования изучались многими исследователями, и в результате коррозионных испытаний было обнаружено, что защитные свойства их обычно не ниже, а в большинстве случаев выше, чем гальванических осадков. Защитные свойства покрытий, полученных химическим восстановлением из кислых растворов, выше, чем осадков из щелочных растворов.

Применение термической обработки после нанесения покрытия увеличивает коррозионную стойкость образцов. Использование метода химического никелирования в два приема так же способствует увеличению коррозионной стойкости.

Равномерность покрытия. Наиболее характерной особенностью процесса химического никелирования является возможность получения равномерного покрытия на деталях сложного рельефа. Восстановление никеля происходит с одинаковой скоростью на любых участках изделия, если они соприкасаются с раствором одного и того же состава и поверхность их соответствующим образом подго-

товлена.

Отклонения от равномерного распределения покрытия для толщины осадков около 25 мкм не превышает 10%. Эта способность процесса химического никелирования является особенно ценной для покрытия внутренних поверхностей длинных и узких каналов.

Характеристики композитного покрытия Kanigen содержащие SiC

После термообработки при температуре 350-400⁰С в течение 1 часа твердость покрытия доходит до величин, превышающих 1000 единиц по Виккерсу (HV).

Таблица 1 – Зависимость значений твердости покрытия (по Виккерсу), от состава покрытия и температуры при выдержке 1 ч. По данным JapanKanigenCo., Ltd.

Температура(°)	Слой покрытия	Твердость по Виккерсу (HV)					Среднее(HV)
Непосредственно после нанесения	Ni-P	520	517	520	561		519
	Ni-P-SiC	547	571	543			556
200	Ni-P	540	540	543			541
	Ni-P-SiC	635	652	622			636
300	Ni-P	741	823	810	810		796
	Ni-P-SiC	990	990	912	950		961
400	Ni-P	823	883	829	810		836
	Ni-P-SiC	972	1034	1043	1052		1025
500	Ni-P	792	829	829	810		815
	Ni-P-SiC	826	836	876	849		847

Рассмотрим примеры рентгенограмм сплавов, находящихся в аморфных либо частично аморфных состояниях. На рисунке 1 представлена рентгенограмма композиционного покрытия системы NiP–SiC в исходном состоянии (рисунок2,а), содержащая гало, соответствующее аморфному состоянию, и дифракционный мак-

симум, соответствующий карбиду кремния. Карбид кремния введен в состав покрытия, как упрочняющая добавка, для повышения поверхностной твердости.

Установлено, что после термической обработки при температуре 420°C в структуре никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC происходят значительные изменения в матрице: выделение кристаллической фазы Ni₃P (рисунок 1, б) – при повышении температуры происходит выделение фосфора по границам зерен, что способствует образованию зон, обогащенных фосфором. Фаза Ni₃P, главным образом, располагается по границам зерен благодаря диффузионным процессам. При температуре 420°C атомы никеля легко мигрируют из зоны, обогащенной фосфором, вступают с ним во взаимодействие и образуют фазу Ni₃P. Из рентгеноструктурного анализа видно, что введение SiC не оказывает заметного влияния на изменения, происходящие в матрице NiP, что соответствует литературным данным [11].

Композиционные покрытия системы NiP–SiC представляют собой однородную глобулярную структуру с внедренными частицами карбида кремния (SiC) в виде темных включений. На рисунке 2, б) представлена структура композиционных покрытий в исходном состоянии. На рисунке 2, а) представлена структура никель-фосфорных покрытий: светло-серого цвета с металлическим блеском. Покрытия имеют глобулярную структуру и невысокую шероховатость поверхности. Отжиг при температуре 420°C в течение 1 часа не привел к заметному изменению шероховатости и внешнего вида покрытий [11].

Шероховатость поверхности композиционных покрытий системы NiP–SiC составляет 50 нм. Увеличение шероховатости композиционных покрытий системы NiP–SiC (по сравнению с шероховатостью никель-фосфорных покрытий) объясняется наличием карбида кремния в их составе. В процессе электролитического осаждения не все частицы карбида кремния прикрепляются к матрице, и по окончании процесса незакрепленные карбиды могут выпасть из металлической матрицы. На рисунке 3 видно, что размер частиц SiC, внедренных в композиционную никель-фосфорную матрицу, составляет ~600 нм. После термической обработки (отжига) структура покрытий не изменяется. На рисунках 3 и 4 видно, что части-

цы SiC распределены равномерно как по поверхности, так и по толщине покрытия. На поверхности покрытий трещин не наблюдалось, но они были замечены между покрытием и подложкой. Толщина покрытий составляла от 20 до 30 мкм [11].

Рентгенограммы покрытий, сформированных сплавом Ni-P и полученных при различных плотностях тока (7 А/дм^2 , 9 А/дм^2), показывают широкое галло в области 2θ , равное 35° – 54° , и наличие отдельных пиков (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. Сплавы Ni-P, сформированные при плотности тока свыше 7 А/дм^2 , представляют собой метастабильный однородный твердый раствор внедрения на базе ГЦК решетки Ni, образование которого подтверждается литературными источниками [12].

На оптических снимках поверхности покрытий (рисунок 6) видно, что с увеличением плотности тока поверхность отличается от гладкой, появляется и увеличивается трещиноватость (рисунок 6, а, б), формируются глобулярные образования (рисунок 6, в, г) – фаза Ni_3P .

При плотности тока более 5 А/дм^2 начинает формироваться покрытие со сплошной глобулярной поверхностью (рисунок 6, г), что можно объяснить увеличением содержания фосфора в осадке. Так же можно сделать вывод, что чем больше фосфора в осадке, тем больший размер имеют глобулы [12].

Наличие фазы Ni_3P подтверждается исследованиями морфологии поверхности покрытий сплавом Ni-P с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (рисунок 7).

Рассмотрим автокаталитические пленки Ni-P. 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 %).

Покрyтия Ni–P с содержанием фосфора более 15 мол. % часто обладают аморфной структурой. Чем меньше фосфора в покрyтии, тем сильнее выражена степень его кристалличности и может появиться фаза кубического никеля. При высокоэнергетических обработках в пленках Ni–P происходят структурно-фазовые превращения с постепенным распадом твердого раствора на фосфиды и кристаллический никель [10].

При изучении компонентного состава полученных пленок было установлено, что для автокаталитических покрyтий 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 покрyтии по мере его утолщения постепенно замедляется (таблица 2) [10].

По данным рентгеноструктурного анализа на фоне гало, соответствующего аморфному состоянию, наблюдается дифракционный максимум, соответствующий кристаллическому Ni (см. рисунок 8). Следует отметить достаточно широкие основания пиков никеля на рентгенограммах, что свидетельствует как о поликристалличности матрицы, так и о чрезвычайной мелкодисперсности кристаллов и большом количестве дефектов решетки; а также может быть вызвано наличием в составе покрyтий аморфных фаз [10].

Таблица 2 – Содержание компонентов в покрyтиях Ni-P, полученных из слабокислового 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

Кристаллических соединений фосфора в покрyтиях не было обнаружено (см. рисунок 8), однако сопоставление данных рентгенофазового анализа и рентгенос-

пектрального анализа позволяет утверждать, что фосфор включается в состав пленок в достаточно 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 ($a=0,3523\text{нм}$), 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.

Наличие в составе покрытий значительного количества аморфных компонентов может оказать очень благотворное влияние на физико-механические свойства и микроструктуру покрытий, так как 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 разрыхление и рост внутренних напряжений, но при этом увеличивает их твердость и износостойкость [10].

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 9). Однако при подробном рассмотрении строения этих агломератов при больших увеличениях в отраженном свете (рисунок 9) 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 [10].

Таблица 3 – Фазовый состав автокаталитических покрытий Ni-P до и после прогрева

S, мкм	Содержание фосфора, %	Кристаллические фазы		Параметр кристаллической решетки $a, \text{Å}$
		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 ₅ P ₂	3,519
8,3	7,7	Ni	Ni, Ni ₅ P ₂	—
12,2	11,1	Ni	Ni, Ni ₅ P ₂	—
14,6	11,6	Ni	Ni, Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ P ₂	—
22,6	12,2	Ni	Ni, Ni ₅ P ₂ , Ni ₃ P ₂	—

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 [10].

Рассмотрим рентгенограммы Ni-P покрытий (10,6 ат.%P), отожженных при разных температурах в течение часа с охлаждением на воздухе (рисунок 11).

На рисунке 11 рентгенограмма покрытия без термообработки выделяет только один широкий пик, что указывает на аморфную структуру. Так же, не было замечено значительных изменений в рентгенограммах покрытий, термообработанных при температуре ниже 400°C, что говорит об отсутствии фазового перехода в пределах этих температур. Когда температура была повышена до 500°C, структура стала кристаллической и новые пики, относящиеся к кристаллам ГЦК Ni и Ni₃P, появились. Такое поведение может относиться к кристаллизации чистого никеля и происходит следом за осаждением фосфида никеля из пересыщенного никель-фосфорного твердого раствора. Начало аллотропного превращения Ni-P сплава происходит в интервале температур 400°–500°C. Исследования похожих систем вывели, что кристаллические Ni-P сплавы являются более плотными, чем микро-

кристаллические и аморфные сплавы такого же химического состава, и что переход аморфной структуры в кристаллическую сопровождается сокращением объема [14].

На рисунке 12 представлены изображения, полученные от Ni–P покрытий на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Эти покрытия были термообработаны при 3 разных температурах: 400°C, 500°C, 600°C. Когда покрытие было термообработано при 400°C (рисунок 12, а), наблюдалась аморфная структура с несколькими кристаллами. Эти кристаллы были связаны с началом образования Ni₃P фазы. При 500°C (рисунок 12, б) было обнаружено большее количество кристаллов, связанных с образованием Ni₃P фазы, вдобавок к более мелким кристаллам, относящимся к чистому ГЦК Ni. В итоге, при 600°C (рисунок 12, в) вся поверхность была покрыта кристаллами Ni₃P и Ni. Эти результаты подтвердили наличие фазового перехода и образования чистого ГЦК Ni и Ni₃P фазы, полученного на рентгенограммах.

Таким образом, можно сказать, что появление аморфной и кристаллической фаз зависит от нескольких условий:

- 1) химического состава исходного электролита.
- 2) содержания фосфора в полученном покрытии.
- 3) плотности тока, при котором проводится осаждение.
- 4) температуры термической обработки.

Надо остановиться более подробно на механических свойствах аморфных, композиционных и автокаталитических Ni–P и NiP–SiC покрытий.

Рассмотрим такие механические характеристики, как микротвердость, износостойкость и коэффициент трения. Приводимые результаты основаны на литературных источниках [10-14].

Микротвердость Ni–P покрытий. Рассмотрим влияние плотности тока на микротвердость Ni–P покрытий. Микротвердость покрытий, полученных в электролитах № 1 и № 2, незначительно отличается друг от друга. Максимальное значение микротвердости 430 HV имеют покрытия, полученные в электролите № 2 при плотности тока 9 А/дм². Результаты измерения зависимости микротвердости по-

крытий, полученных в электролите № 2, от плотности тока представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты исследования влияния плотности тока на микротвёрдость осажденного из электролита № 2 покрытия Ni–P

i , А/дм ²	Микротвёрдость, НВ		НВ _{ср}
	Образец № 1	Образец № 2	
1	240	270	255
2	270	289	280
4	284	295	289
5	324	307	316
6	358	367	362
7	397	423	410
8	401	405	403
9	426	434	430

На основании анализа данных таблицы 4, можно сделать вывод, что с увеличением плотности тока микротвёрдость полученных покрытий возрастает [12].

Стоит отметить, что микротвёрдость и износостойкость покрытий Ni–P существенно выше, чем у чистого никеля и повышаются при росте содержания в пленках фосфора и кристаллических фосфидов [12].

Рассмотрим влияние толщины Ni–P покрытий на микротвёрдость на примере автокаталитических пленок.

При исследовании физико-механических свойств композиционных пленок установлено, что микротвёрдость автокаталитических покрытий Ni–P с толщиной до 8 мкм составляет от 3,7 до 4,0 ГПа, тогда как по достижении толщины 15–20 мкм – до 4,5 ГПа (таблица 5) [10].

Таблица 5 – Микротвёрдость автокаталитических пленок никель-фосфор

S , мкм	Содержание фосфора, ат. %	Микротвёрдость, 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

Полученные результаты коррелируют с данными рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального анализа 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 [10].

Рассмотрим влияние температуры отжига на микротвердость Ni–P покрытий.

Была измерена микротвердость никель-фосфорных покрытий, отожженных при разных температурах. Рисунок 13 иллюстрирует микротвердость поверхности электроосажденных Ni–P покрытий как функцию от температуры отжига [14].

Как видно из кривой, микротвердость Ni–P покрытия зависит от температуры отжига в двух случаях: 1) когда температура отжига была менее 500°C, твердость покрытий Ni–P сплава немного увеличивалась с увеличением температуры отжига. Значительное увеличение твердости с 908,2 HV до 998,8 HV было замечено при изменении температуры термической обработки с 400°C до 500°C; это увеличение твердости было связано со структурными изменениями покрытия. Твердые, интерметаллические включения фосфида никеля (Ni₃P) начали формироваться внутри аморфного никель-фосфорного покрытия, упрочняя осадок, 2) микротвердость Ni–P сплава кардинально снизилась после увеличения температуры отжига выше 500°C. При самых высоких температурах покрытие начало терять твердость, потому что фосфиды никеля начали образовывать конгломераты, сокращая тем самым количество упрочняющих участков. Этот процесс так же удаляет фосфор из сплава, создавая отдельную фазу мягкого никеля в матрице и еще больше снижая объемную твердость [5].

Таким образом, можно сделать вывод, что содержание фосфора, плотность тока, температура отжига и толщина покрытия напрямую влияют на микротвердость изделия.

1.3 Износостойкость Ni–P покрытий

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 в 2-3 раза пленок с более упорядоченной кристаллической решеткой 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. %[10].

Теперь рассмотрим влияние температуры отжига на износостойкость Ni–P покрытий.

На рисунке 14 показан график зависимости объема износа электроосажденных Ni–P покрытий от температуры отжига.

Как только покрытие начало упрочняться в районе 200°C, объем износа кардинально уменьшился (т.е. износостойкость кардинально увеличилась). Снижение объема износа при более высоких температурах отжига было малым. При температуре 500°C значительных изменений объема износа поверхности замечено не было. Поверхность покрытия, отожженного при 600°C, была покрыта трещинами, что могло негативно сказаться на его износостойкости [14].

Связь между микротвердостью и объемом износа электроосадков Ni–P сплава была исследована до и после термической обработки при разных температурах.

На рисунке 15 показано, что объем износа взаимосвязан и коррелирует с микротвердостью Ni–P покрытий. Другими словами, существует линейная зависимость между микротвердостью и износостойкостью электроосажденных Ni–P покрытий [14].

По аналогии, было высказано предположение, что износостойкость материала пропорциональна его твердости при одинаковых условиях [14].

Чтобы понять механизм износа свежесоздаваемых Ni–P покрытий, отожженных при разных температурах, изображения со следами износа были изучены на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Как показано на рисунке 16, на поверхности Ni–P покрытий было множество близко расположенных рваных и глубоких линий в направлении скольжения. В сравнении с другими Ni–P покрытиями, покрытие, отожженное при 500°C, имело линии минимальной ширины и глубины. Эти находки показали, что покрытие, отожженное при 500°C, имело лучшую износостойкость [14].

Таким образом, можно сделать вывод, что износостойкость и микротвердость покрытий коррелируют.

1.4 Коэффициент трения Ni–P покрытий

Рассмотрим влияние разных температур отжига на коэффициент трения. На рисунке 17 изображено типичное поведение коэффициента трения Ni–P покрытий до и после термической обработки при разных температурах.

Коэффициенты трения были получены при следующих условиях: скольжением шаром AISI 8620 при комнатной температуре, без добавления смазки. Как видно из рисунка 17, коэффициент трения быстро достиг равновесия, когда покрытия были термически обработаны при температурах свыше 200°C. После 1000 повторений, покрытие, термически обработанное при 500°C, имело самый низкий коэффициент трения. Вдобавок, амплитуда колебаний коэффициента трения была низкой для всех покрытий, указывая на то, что покрытия показывали относительно стабильный режим износа [14].

Теперь рассмотрим особенности трения в композиционных системах NiP–SiC.

Металлографические исследования поверхности трения композиционных покрытий системы NiP–SiC представлены на рисунке 18, а. На поверхности трения наблюдаются царапины темного цвета. Эти царапины и трещины параллельны направлению движения. Такой вид поверхности характерен для абразивно-окислительного изнашивания. Вид поверхности трения не зависит от количества

внедренных карбидов кремния для композиционных покрытий системы NiP–SiC и примерно одинаков для покрытий до и после термической обработки. На поверхности трения покрытий наблюдается также множество мелких трещин, параллельных и перпендикулярных направлению трения. В результате детального исследования темной зоны в увеличенном масштабе (рис. 18, б) обнаружены места вырыва SiC с развитой системой трещин вокруг этих мест. Это наблюдение имело место для всех композиционных покрытий системы NiP–SiC после термической обработки [11].

Образование темных полос замечено на поверхности трения для всех типов покрытий в исходном состоянии и после отжига, но в большей мере оно проявилось на никель-фосфорных покрытиях. Темные полосы расположены параллельно направлению движения и их количество на отожженном никель-фосфорном покрытии растет с увеличением длительности испытаний (рисунок 19). После 100 циклов испытаний на поверхности трения наблюдается небольшое количество царапин, параллельных направлению движения. Это наблюдение подтверждено другими авторами, согласно которым после 400 циклов испытаний никель-фосфорные покрытия демонстрируют абразивное изнашивание [11].

По результатам исследования видно, что при увеличении базы испытаний со 100 до 1000 циклов характер изнашивания меняется с абразивного на абразивно-окислительный (см. таблицу 6).

При исследовании поверхности трения после 100 циклов испытаний кислород не обнаружен, однако после 1000 и 15000 циклов на поверхности трения в темных зонах обнаружено наличие кислорода. Количество кислорода возрастает с увеличением длительности испытаний. Причем формирование оксидных пленок на поверхности трения связано с увеличением циклов испытаний независимо от того, были образцы подвергнуты термической обработке или нет. Содержание кислорода на поверхности трения никель-фосфорных покрытий также зависит от количества циклов испытаний. С увеличением числа циклов испытаний содержание кислорода возрастает. Распределение кислорода по всей площади контакта примерно одинаковое для всех типов композиционных покрытий системы NiP – SiC

[11].

После исследований образцы подвергали ультразвуковой очистке в этаноле в течение 15 мин, в результате которой полностью удалены оксидные пленки, образованные после малого числа циклов испытаний. После 1000 циклов испытаний, ультразвуковой очисткой поверхности трения никель-фосфорных покрытий выявили глубокие царапины с едва заметными следами оксидных пленок.

Таблица 6 – Химический состав поверхностей трения никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC

Покрытие	Состояние поверхности покрытий и частиц износа	N, цикл	Содержание элементов, % (по массе)					
			Ni	P	Si	C	O	Al
NiP–SiC	Исходное	15000	62,56	10,51	5,91	3,08	17,94	1,09
	Отожженное		77,81	10,61	5,58	6,00	–	–
	Продукты износа		31,75	4,42	12,00	15,83	34,08	1,93
NiP	Исходное	100	86,89	13,11	–	–	–	–
		1000	83,12	12,81	–	–	4,07	–
		15000	72,04	9,61	–	–	17,05	1,30
	Отожженное	100	87,21	12,79	–	–	–	–
		1000	82,17	11,76	–	–	6,07	–
		15000	68,17	9,57	–	–	21,14	1,13
	Продукты износа	15000	62,78	8,03	–	–	26,85	2,33

Однако ультразвуковое очищение не помогло удалить оксидные пленки с поверхности трения после 15000 циклов испытаний. Это свидетельствует о том, что сформированные в этих условиях оксидные пленки прочно связаны с поверхностью никель-фосфорных покрытий и участвуют в процессе изнашивания материала [11].

Результаты исследования изнашивания никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC при нагрузке 2 Н представлены на рисунке 20 [11].

Численные значения приведенной интенсивности (k) линейного износа представлены в таблице 7. При введении в покрытия SiC наблюдается небольшое увеличение микротвердости композиционных покрытий. После отжига, благодаря выделению кристаллической фазы Ni_3P в матрице NiP, наблюдается увеличение микротвердости всех покрытий. С увеличением содержания SiC в композиционных покрытиях системы NiP–SiC наблюдается некоторое повышение изнашивания вследствие вырывания карбидов кремния с поверхности покрытия. После термической обработки величина износа снизилась для всех покрытий. Это уменьшение связано, главным образом, с образованием кристаллической фазы Ni_3P в металлической матрице всех типов покрытий. Некоторое увеличение интенсивности изнашивания композиционных покрытий системы NiP–SiC по сравнению с никель-фосфорными покрытиями связано, по-видимому, с повышением чувствительности к образованию трещин вокруг карбидов в матрице NiP в процессе изнашивания. В процессе трения карбиды кремния легко вырываются с поверхности, что создает дополнительные потери объема материала испытываемых образцов [11].

Известно, что при непрерывном трении скольжения на контактной поверхности покрытия возникают прерывисто-циклические напряжения.

Таблица 7 – Результаты испытаний покрытий

Покрытия	Значение свойств покрытий в состоянии			
	исходном		после термообработки	
	Микротвердость H_{μ}	Приведенная интенсивность $k \cdot 10^{-5}$, мкм	Микротвердость H_{μ}	Приведенная интенсивность $k \cdot 10^{-5}$, мкм
NiP	580	1,45	1090	1,27
NiP–SiC (80 г/л)	700	1,42	1150	1,40
NiP–SiC (200 г/л)	730	1,55	1450	1,34

Так как контакт поверхности покрытия и контртела имеет дискретный характер, фактические пятна касания покрытия испытывают многократное воздействие (тепловое и механическое), в результате чего в приповерхностном слое покрытия образуются трещины, происходит срез с образованием стружки (продуктов износа) и борозд на изнашиваемой поверхности. Многократные упругие деформации

поверхностей скольжения разрыхляют структуру этих слоев покрытий. При циклическом действии сил трения кристаллическая решетка поверхностных слоев расшатывается и разрушается. Процесс разрушения представляет собой диспергирование поверхности с образованием твердых (абразивных) частиц износа. Оторвавшиеся частицы размещаются во впадинах между неровностями и как абразив участвуют в дальнейшем процессе изнашивания, а ювенильные участки этой поверхности вступают во взаимодействие с окружающей средой, образуя оксиды [11].

При трении скольжения контртела по поверхности покрытия ввиду кратковременности контакта и химической инертности контртела взаимодействие поверхностей является преимущественно механическим. Под действием химических реакций с окружающей средой поверхности трения покрытий окисляются. Многократные упругие деформации микронеровностей поверхностей скольжения разрыхляют структуру оксидов и покрытий и приводят их к разрушению [11].

Изнашивание никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC имеет абразивно-окислительный характер, причем абразивная составляющая изнашивания, приводит к все возрастающим потерям материала в процессе трения, а окислительная – к временной защите материала от изнашивания. Механизм изнашивания одинаков для композиционных покрытий системы NiP–SiC независимо от термической обработки [11].

Таким образом, при отсутствии в никель-фосфорном покрытии твердых включений SiC при трении скольжения происходит в основном окислительное изнашивание с усталостным разрушением оксидов, а при наличии добавки SiC – окислительно-абразивное изнашивание. Добавки SiC, с одной стороны, увеличивают окислительную составляющую изнашивания, а с другой – уменьшают его абразивную составляющую. В результате (в зависимости от состояния матрицы – термообработанное или нетермообработанное) увеличение концентрации SiC в покрытии может оказывать неоднозначное влияние на изнашивание покрытий. Как видно из рисунка 20, концентрация SiC (80 г/л) у нетермообработанных покрытий

обеспечивает их минимальное изнашивание, а у термообработанных – максимальное [11].

Термообработка никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC сама по себе практически не изменяет механизма их изнашивания. Но повышение твердости матрицы при термообработке снижает абразивную составляющую изнашивания, поэтому независимо от состава покрытий термообработка снижает их износ (см. рисунок 20). Однако, как указывалось выше, в сочетании с разными концентрациями добавок SiC термообработка может оказывать неоднозначное влияние на износ покрытий. Из всех рассмотренных вариантов наименьшее изнашивание при непрерывном трении скольжения обеспечивает термообработанное никель-фосфорное покрытие без твердых добавок SiC [11].

Можно заключить, что изнашивание исследованных покрытий имеет абразивно-окислительный характер: абразивный – для композиционных покрытий системы NiP–SiC и окислительный – для никель-фосфорных покрытий с усталостным разрушением оксидов никеля. Карбид кремния, хотя и увеличивает твердость композиционных покрытий системы NiP–SiC, но препятствует сцеплению оксидных пленок на поверхности трения. Это обстоятельство, а также растрескивание матрицы NiP вокруг SiC при термообработке, которое способствует вырыванию частиц SiC при трении, приводят к увеличению изнашивания композиционных покрытий системы NiP–SiC с концентрацией карбидов кремния 200 г/л, тогда как в исходном состоянии с концентрацией 80 г/л они обеспечивают наименьший износ [11].

Термическая обработка увеличивает твердость покрытий благодаря выделению кристаллической фазы Ni₃P, что снижает интенсивность изнашивания всех покрытий. Наименьшее изнашивание наблюдается у никель-фосфорных покрытий после термической обработки [11].

2 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

На предприятии АО «Конар» производят задвижки для магистральных нефтепроводов, одной из частей которых является шибер. Чертеж представлен на рисунке 21.

К материалам задвижки предъявляются следующие требования; высокая износо- и коррозионная стойкость. По принятой на предприятии технологии материал основы задвижки изготавливают из низколегированной толстолистовой углеродистой стали, на которую химическим путем наносят композиционное покрытие, содержащее твердые частицы карбида кремния, для придания высокой износостойкости шибера.

Целью настоящей работы являлось исследование микроструктуры, твердости и фазового состава покрытия, которые бы создавали необходимые износо- и коррозионную стойкость. Кроме того, требуется выбрать соответствующий материал подложки обеспечивающий хорошую адгезию покрытия с матрицей после ТО.

3 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В начале в качестве материала подложки на предприятии использовали сталь 10ГНБ толщиной 10 мм.

На заготовку химическим путем наносят покрытие толщиной не менее 40мкм. Затем шибер с покрытием помещается в печь и при температуре 450⁰С в течение 6 часов осуществляется его отжиг, приводящий к диффузии атомов нанесенного слоя в подложку, что обеспечивает хорошую адгезию. Однако при нанесении покрытия на подложку из стали 10ГНБ происходит его растрескивание. Нарушение сплошности приводит к снижению коррозионной стойкости задвижки и является неисправимым браком.

Для исключения этого вида брака в качестве материала подложки была выбрана другая толстолистовая сталь 09Г2С толщиной 4мм.

Таблица 8–Химический состав стали 09Г2С и 10ГНБ

Обозначение	Содержание элементов, <u>вес. %</u>							
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
Основной металл	0,12	0,44	1,44	0,002	0,009	0,029	0,0030	0,044
Сталь 09Г2С по ГОСТ 19281-89	≤0,12 ±0,02	0,5-0,8 ±0,05	1,3-1,7 ±0,1	≤0,040 +0,005	≤0,035 +0,005	≤0,30 ±0,05	≤0,30 0,05	≤0,30 ±0,05

Обозначение	Содержание элементов, <u>вес. %</u>							
	C	Si	Mn	S	P	Ti	Nb	Al
10ГНБ	0,12	0,2-0,4	0,9-1,2	≤0,012	≤0,02	≤0,03	0,02-0,04	0,02-0,06

Выбранные стали являются доэвтектоидными и в исходном состоянии имеют феррито-перлитную структуру. Так как в стали 09Г2С содержание углерода ниже, чем в 10ГНБ, то при отжиге 450⁰С ее структура будет более стабильна, т.е. практически не будет испытывать изменений в отличие от стали 10ГНБ в которой может происходить выделение избыточных карбидов, приводящее к изменению размеров подложки и нарушению сплошности покрытия. В задвижках из более стабильной стали 09Г2С с нанесенным по той же технологии никель фосфорным покрытием после отжига отсутствует нарушение сплошности покрытия. Поэтому

в настоящее время производство шиберов осуществляется на базе стали 09Г2С что исключило брак по нарушению сплошности покрытия.

Кроме визуального контроля по нарушению сплошности покрытия осуществляется контроль шероховатости и микротвердости. Шероховатость оценивается профилометром. Измерение твердости подложки осуществляется твердомером DuraScan 50 на нетравленном образце при нагрузке 10 кг, а измерение микротвердости покрытия при нагрузке 100 грамм.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытия проводим на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении железного анода при следующем режиме работы рентгеновской трубки: $U_a=35\text{kV}$, $I_a=30\text{mA}$. Запись интерференционной картины проводили с использованием щелей Соллера для первичного пучка, которые устанавливали после первой горизонтальной диафрагмы, шириной 0,5мм. После щели Соллера располагали вертикальную диафрагму размером 8 мм, а у счётчика излучения горизонтальную 0,5 мм при съёмке общей интерференционной картины. Интерференционную картину фиксировали в режиме непрерывной записи спектров со скоростью 2 град/мин в интервале углов $10-120^\circ$, при которых регистрировались все возможные отражения. Дифрактометр снабжен аппаратно-программным комплексом для автоматического управления дифрактометром и регистрации результатов измерений. Комплекс содержит пакет программ, который позволяет проводить компьютерную обработку результатов измерений. Обработка экспериментально полученной интерференционной картины заключалась в аппроксимации экспериментальных кривых, сглаживании спектра и фона. По полной интерференционной картине определяли фазовый состав покрытия после отжига при различных температурах. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения «X-ray», путем сравнения экспериментальных рентгенограмм, переработанных с расширением «raw» в штрих рентгенограммы, которые накладывались на стандартные штрих рентгенограммы различных фаз базы данных международной картотеки PDF-2.

Исходный темплет был нарезан на образцы на ручном отрезном станке Struers Labotom-5. В лабораторных печах был проведен отжиг образцов по следующим режимам:

- а) при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов;
- б) при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов;
- в) при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов;
- г) при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 8 часов.
- д) при $T=450^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов;
- е) при $T=500^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов;

Исследование микротвердости покрытия и подложки было произведено на микротвердомере DuraScan-50. Измерения проводились на поперечных шлифах образцов.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено в разделе материалы и методы исследования микроструктура подложки из стали 10ГНБ состоит из феррита и перлита. При этом содержание перлита составляло 15-20%, что соответствует содержанию углерода 0,12-0,16%. В подложке из стали 09Г2С содержание перлита меньше, так как в стали содержится меньше углерода. В связи с этим при последующей термической обработке (нагрев до 450⁰ С – 6ч.) микроструктура подложки из стали 09Г2С испытывает меньше изменения, чем микроструктура подложки из стали 10ГНБ в которой при отжиге происходит выделение избыточных карбидов, приводящее к нарушению сплошности покрытия. В связи с этим на предприятии отказались от материала подложки из стали 10ГНБ и в настоящее время покрытия наносят на подложку из стали 09Г2С.

Наносимое Ni-P покрытие имеет следующий химический состав: 16-20 мас. %С; 15-20мас. % Si; 3-4 мас.% P; 55-65 мас. % Ni.

Исследование микроструктуры Ni-P покрытия, нанесенного на подложки из сталей 10ГНБ и 09Г2С, показало наличие содержащихся в пленке темных включений карбида кремния.

В результате травления покрытия зеренная структура не выявляется, что свидетельствует, по-видимому, об аморфном состоянии матрицы, а наблюдающиеся темные включения карбида кремния имеют кристаллическую структуру, решетка которой по данным международной базы данных PDF-2 ромбоэдрическая с параметрами, $a = 3,073 \text{ \AA}$, $c = 37,70 \text{ \AA}$. Об аморфном состоянии матрицы покрытия свидетельствуют и дифрактограммы (см. рисунок 44 и 47). На них видны 2 гало. Один при малых ($14 - 24^0$), а второй при средних углах отражения. Измеренная на предприятии толщина покрытия, осуществленная на поперечном шлифе, составляет 67,9 мкм.

Последующий отжиг при температурах 400 - 500⁰С приводит к адгезии и частичной кристаллизации аморфного слоя о чем свидетельствуют дифрактограммы, на которых первое гало сохраняется, а вместо второго гало появляются дифракционные пики, свидетельствующие об образовании кристаллических фаз. Это от-

лично видно на совмещенных дифрактограммах, нанесённых как на подложку из стали 09Г2С (рисунок 46). При этом следует отметить, что интенсивность первого гало уменьшается с повышением температуры отжига, а вместо второго гало появляются одни и те же пики, как после 6 часового отжига при различных температурах 400, 450 и 500⁰ С (см. рисунки 45 и 46), так и после отжига при температуре 400⁰С в течение разного времени 2,4,6 и 8ч. (см. рисунки 44 и 47).

Появление дифракционных максимумов на фоне второго гало и уменьшение интенсивности первого гало с повышением температуры нагрева свидетельствует о сохранении меньшего количества аморфной составляющей. При этом качественный фазовый рентгеноструктурный анализ показывает, что отжиг в температурном интервале 400-500⁰С приводит к возникновению одних и тех-же кристаллических фаз (химического соединения Ni₃P, имеющего тетрагональную решетку с параметрами, $a = 8,952 \text{ \AA}$, $c = 4,388 \text{ \AA}$; кристаллического никеля, имеющего ГЦК решетку с параметром, $a = 3,5238 \text{ \AA}$ и дополнительно кристаллического кремния с примитивной кубической решеткой и параметром, $a = 4,5230 \text{ \AA}$).

Расшифрованные дифрактограммы покрытий, отожжённых при температуре 400 и 500⁰С, и нанесенных на подложки из сталей 10ГНБ и 09Г2С приведены на рисунках 32-43. Во всех исследованных случаях формируется один и тот же фазовый состав покрытия, описанный выше. Можно лишь отметить, что карбид Si₅C₃ формируется на более поздней стадии отжига при температуре 400⁰С, а после отжига в течение 2 и 4 ч., он отсутствует. Если карбиды SiC наблюдаются после всех режимов отжига, то карбиды Si₅C₃ появляются лишь после длительной выдержки.

Микротвердость основного металла приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты измерения твердости основного металла

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(10 кг)	Расстояние, мкм	HV(10 кг)	Расстояние, мкм
1	185	0	178	0
2	191	170	173	150
3	183	350	176	320
4	180	585	182	430
5	178	760	175	590
Среднее значение	183		177	

Микротвердость покрытия Ni–P оказалась выше и составила 604HV для 10ГНБ и 595 HV для 09Г2С. Результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия до ТО

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	621	110	573	110
2	617	250	617	250
3	600	356	608	356
4	578	512	590	512
5	602	820	589	820
Среднее значение	604		595	

Результаты измерения микротвердости покрытия после отжига в течение 2 часов при 400°С приведены в таблице 11. Видно, что уже после 2-х часовой выдержки произошло резкое увеличение твердости до 1008-1014HV. Увеличение длительности выдержки при 400°С практически не приводит к возрастанию микротвердости (таб. 12-14). Это наглядно представлено на рисунке 48. Изменение

микротвердости Ni–P покрытия, нанесенного на подложку из сталей 09Г2С и 10ГНБ в зависимости от температуры отжига приведено на рисунке 49.

Таблица 11 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 400°C в течение 2 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	1011	60	1011	0
2	1019	190	1019	200
3	1011	235	1019	400
4	1000	360	1000	600
5	1000	480	1019	800
Среднее значение	1008		1014	

Таблица 12 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 400°C в течение 4 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	1019	45	1019	50
2	1019	120	1010	150
3	1024	200	1019	280
4	1014	350	1008	420
5	1005	410	1019	600
Среднее значение	1016		1015	

Таблица 13 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 400°C в течение 6 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	1011	40	1011	55
2	1019	140	1019	220
3	1011	210	1019	350
4	1000	360	1000	550
5	1000	500	1019	640
Среднее значение	1008		1014	

Таблица 14 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 400°C в течение 8 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	1019	60	1019	30
2	1010	190	1019	140
3	1006	240	1000	260
4	1028	360	1039	360
5	1012	480	1019	490
Среднее значение	1015		1024	

Таблица 15 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 450°С в течение 6 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	1000	0	1039	0
2	1019	200	1039	200
3	1015	400	1059	400
4	1017	600	1059	600
5	1019	800	1019	800
Среднее значение	1014		1043	

Лишь отжиг при 500°С привел к понижению микротвердости до 830-840 HV (таблица 16)

Таблица 16 – Результаты измерения микротвердости Ni–P покрытия после отжига при 500°С в течение 6 часов

№ отпечатка	Подложка сталь 10ГНБ		Подложка сталь 09Г2С	
	HV(100 г)	Расстояние, мкм	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	834	40	850	20
2	854	115	850	115
3	834	270	807	300
4	856	390	806	420
5	821	470	835	525
Среднее значение	840		830	

Видно, что максимальная твердость, коррелирующая с высокой износостойкостью, формируется в температурном интервале 400-450°С при 6 часовой выдержке.

Также видно, что микротвердость, подвергнутого отжигу Ni-P покрытия, не зависит от материала подложки. Кривые 1 и 2 практически совпадают. Отсюда следует, что износостойкость покрытия будет максимальной уже после отжига в течение 2ч. при температуре 400⁰С и по-видимому, ее высокие значения как было установлено при фазовом анализе обусловлены выделяющимися дисперсными частицами химического соединения Ni₃P и карбидами кремния, находящимися в пластичной матрице кристаллического никеля. Уменьшение микротвердости при температуре 500⁰С связано с тем, что по-видимому, происходит коагуляция выделяющихся фаз.

5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что смена металлической подложки из стали 10ГНБ на подложку из стали 09Г2С исключает неисправимый вид брака в виде нарушения сплошности покрытия. Это, по-видимому, связано с меньшими структурными и фазовыми изменениями в малоуглеродистой стали 09Г2С при термической обработке нанесенного на подложку Ni-P покрытия.

Получение покрытия без нарушения сплошности обеспечивает высокую коррозионную стойкость шибера. Аморфное покрытие толщиной 67,9 мкм, нанесенное путем химического осаждения никель-фосфорной смеси с карбидом кремния, для увеличения износостойкости шибера имеет твердость порядка 600HV. При последующей термической обработке в температурном интервале 400-500⁰С происходит адгезия покрытия и частичная кристаллизация аморфного состояния.

Качественный рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что в результате отжига образуется химическое соединение Ni₃P, дополнительно карбиды SiC и Si₅C₃.

Образование дисперсного химического соединения Ni₃P и дополнительных карбидов кремния приводит к резкому увеличению микротвердости до 1008-1014HV. Такой скачок микротвердости наблюдается уже после 2ч. выдержки при 400⁰С. Увеличение длительности выдержки при 400⁰С не вызывает дальнейшего возрастания микротвердости. Максимальные значения микротвердости получаются после 6ч. выдержки в температурном интервале 400-450⁰С. Сформировавшиеся при отжиге в интервале 400-450⁰С дисперсные соединения Ni₃P и карбиды кремния располагаются в пластичной матрице образовавшегося кристаллического никеля, что обеспечивает высокую износостойкость шибера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дьяков В.Г., Шрейдер А.В. Защита от сероводородной коррозии оборудования нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 35 с.
2. Вишенков С. А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. М Машиностроение 1975 –312 с.
3. Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение. 1971 – 136с.
4. Горбунова К. М. и Никифорова А. А Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-воАН СССР, 1960 –208 с.
5. Choong-Nyeon Park, Min-Ho Chang. Effects of nickel coating on the properties of metal hydride electrodes // J. of Alloys and compounds. 1995. №231, pp. 846-851.
6. A. Turonova, M. Galova, L. Lux, M. Gal. Elektrochemical processes during Fe powder particles by Ni and Ni/Cu coating in the fluidized bed // J. Solid State Elektrochem. 2001, №5, pp. 502-506.
7. Ильин В. А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.
8. Кудрявцев Н Т. Электрические покрытия металлами. М Химия, 1979 – 351с.
9. Никандрова Л. И. Химические способы получения металлических покрытий. Л.: Машиностроение, 1971 – 104 с.
10. Рева, О.В. Упрочняющие наноструктурированные автокаталитические композиционные покрытия Ni–P / О.В. Рева, Е.А. Урбанович, В.В. Богданова, Б.В. Кузнецов, С.В. Злоцкий – Минск: ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС Беларуси, 2014 – 9 с.
11. Асланян, И.Р. Изнашивание электролитических Ni–P покрытий при трении скольжения / И.Р. Асланян, Л.Ш. Шустер – Москва: ВИАМ, 2015 – 18 с.

12. Чаевский, В. Исследование физико-механических свойств Ni-P покрытий / В. Чаевский, В. Жилинский – Минск, Белорусский государственный технологический университет, 2015 – 4 с.
13. Михутова, В.А. Электросаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего малоновую кислоту / В.А. Михутова, А.А. Спицина, Т.Е. Цупак – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012 – 5 с.
14. Trejo, G. Effects of Heat Treatment on the Tribological and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-P Alloys / G. Trejo, D. Nava, C.E. Dávalos, A. Martínez-Hernández, F. Manríquez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, J.J. Pérez-Bueno – México: Center for Research and Technological Development in Electrochemistry (CIDETEQ), 2012 – 12 с.
15. Беккерт, М. Способы металлографического травления: справочное издание / М. Беккерт, Х. Клемм – Москва, Издательство «Металлургия», 1988 – 400с.