

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПРОМЕТЕЙ» ИМЕНИ И.В. ГОРЫШИНА  
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи



КРАСИКОВ Алексей Владимирович

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ  
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ  
МАШИНОСТРОЕНИЯ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург

2026 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.....	19
1.1 Типы композиционных электрохимических покрытий .....	20
1.2 Получение композиционных покрытий за счет кристаллизации армирующих фаз в электроосажденных слоях.....	22
1.2.1 Бинарные электроосажденные сплавы, перспективные для получения композиционных покрытий .....	22
1.2.2 Теория электроосаждения сплавов Mo и W с железом, кобальтом и никелем .....	28
1.2.3 Технологические особенности электрохимического осаждения сплавов тугоплавких металлов .....	32
1.2.4 Структура и свойства бинарных электрохимических покрытий из сплавов тугоплавких металлов.....	38
1.2.5 Влияние термической обработки покрытий из сплавов тугоплавких металлов на их структуру и свойства .....	49
1.3 Композиционные покрытия, полученные из электролитов с дисперсной фазой .....	51
1.3.1 Теоретические аспекты включения частиц в катодные покрытия .....	53
1.3.2 Практические особенности осаждения композиционных покрытий .....	56
1.3.3 Методы стабилизации электролитов-суспензий .....	57
1.3.4 Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий, полученных соосаждением дисперсных частиц с металлом.....	59
1.4 Области применения композиционных электрохимических покрытий .....	62
1.5 Постановка задач исследования .....	64
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ .....	71
2.1 Получение образцов .....	71
2.1.1 Электроосаждение образцов покрытий из сплавов.....	71
2.1.2 Электроосаждение образцов покрытий из электролитов с дисперсной фазой .....	73
2.1.3 Получение образцов покрытий анодным оксидированием.....	74
2.1.4 Микродуговое оксидирование.....	74

2.1.5 Приготовление электролитов .....	75
2.1.6 Контроль гранулометрического состава порошков .....	76
2.1.7 Определение электрокинетического потенциала частиц в электролитах-суспензиях .....	76
2.1.8 Термическая обработка покрытий .....	77
2.1.9 Подготовка порошков для напыления .....	77
2.1.10 Напыление гетерофазных покрытий.....	78
2.2 Методики исследований образцов .....	79
2.2.1 Определение химического состава покрытий .....	79
2.2.2 Термогравиметрические исследования .....	79
2.2.3 Определение фазового состава покрытий .....	80
2.2.4. Исследование микроструктуры покрытий .....	81
2.2.5 Исследование структуры матрицы металл-керамических композиционных покрытий.....	82
2.2.6 Исследование поперечного сечения покрытий с применением ионного травления	83
2.2.7 Просвечивающая электронная микроскопия .....	83
2.2.8 Измерение микротвердости покрытий .....	86
2.2.9 Определение износостойкости покрытий .....	86
2.2.10 Коррозионные исследования .....	87
2.2.11 Контроль пористости покрытий.....	88
2.2.12 Контроль прочности сцепления покрытий.....	88
2.3 Выводы по Главе 2.....	88
<b>ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЗА СЧЕТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ Ni-W И Co-W НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТАВА.....</b>	<b>89</b>
3.1 Взаимосвязь структуры и кинетики осаждения сплавов W с никелем .....	90
3.2 Исследование срока службы цитратных электролитов на примере электролита для получения покрытий Ni-W.....	104
3.3 Разработка технологии синтеза покрытий Ni-W, упрочненных за счет термообработки.....	109

3.3.1 Оптимизация режима электроосаждения неравновесных покрытий системы Ni-W в мембранном электролизере.....	109
3.3.2 Фазовый состав покрытий Ni-W с различным содержанием вольфрама .....	114
3.3.3 Коррозионное поведение неравновесных покрытий Ni-W .....	118
3.3.4 Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии .....	123
3.3.5 Разработка режима синтеза композиционных покрытий Ni-W .....	129
3.3.6 Влияние условий термообработки на эксплуатационные свойства композиционных покрытий системы Ni-W .....	146
3.4 Разработка технологии синтеза покрытий Co-W, упрочненных за счет термообработки.....	149
3.4.1 Электроосаждение неравновесных покрытий из сплава Co-W в мембранном электролизере .....	150
3.4.2 Фазовый состав покрытий Co-W с различным содержанием вольфрама.....	157
3.4.3 Коррозионное поведение неравновесных покрытий Co-W.....	159
3.4.4 Фазовые превращения и структура покрытий Co-W .....	162
3.5 Сравнение эксплуатационных свойств кристаллизационных композиционных покрытий на основе систем Ni-W и Co-W .....	171
3.6 Выводы по Главе 3.....	176
<b>ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P-W, ОСНОВАННАЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АРМИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ И ТВЕРДОРАСТВОРНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТРИЦЫ.....</b>	
4.1 Выбор электролитов для получения тройных покрытий Ni-P-W .....	183
4.2 Электроосаждение бинарных покрытий Ni-P.....	184
4.2.1 Осаждение покрытий Ni-P из пиррофосфатного электролита.....	184
4.2.2 Осаждение покрытий Ni-P из цитратного электролита .....	188
4.2.3 Сравнение покрытий Ni-P, осажденных из пиррофосфатного и цитратного электролитов.....	191
4.3 Термическая обработка покрытий Ni-P.....	193
4.4 Электроосаждение неравновесных покрытий тройной системы Ni-P-W .....	195
4.4.1 Электроосаждение покрытия Ni-P-W из пиррофосфатного электролита.....	195

4.4.2 Электроосаждение покрытия Ni-P-W из цитратного электролита.....	197
4.5 Термическая обработка покрытий Ni-P-W.....	201
4.6 Эксплуатационные свойства кристаллизационных композиционных покрытий системы Ni-P-W .....	208
4.7 Выводы по Главе 4.....	210
ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ КЛАССИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ВИБРАЦИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ.....	212
5.1 Композиционные покрытия Ni-SiC.....	213
5.1.1 Осаждение покрытий Ni-SiC из электролита с микрометровым порошком .....	214
5.1.2 Осаждение композиционных покрытий Ni-SiC из электролита с субмикронным размером частиц.....	225
5.1.3 Микроструктура матрицы композиционных покрытий Ni-SiC.....	236
5.2 Электроосаждение и структура композиционных покрытий Ni-алмаз .....	243
5.2.1 Технологические особенности получения покрытий Ni-алмаз .....	243
5.2.2 Микроструктура матрицы никель-алмазных покрытий .....	251
5.3 Динамическое управление структурой композиционных электрохимических покрытий.....	257
5.4 Износостойкость композиционных покрытий Ni-SiC и Ni-алмаз .....	259
5.5 Выводы по Главе 5.....	262
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНВЕРСИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.....	264
6.1 Синтез композиционных электрохимических покрытий при анодировании гетерогенных материалов.....	265
6.2 Микродуговое оксидирование гетерофазных покрытий с алюминиевой матрицей	279
6.3 Получение конверсионных композиционных керамоматричных покрытий на гомогенных алюминиевых сплавах.....	285
6.4 Выводы по Главе 6.....	290
ГЛАВА 7. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.....	292

7.1 Сопоставление свойств разработанных покрытий и определение областей их применения .....	292
7.2 Примеры практического использования композиционных электрохимических покрытий различных типов .....	298
7.2.1 Кристаллизационные композиционные покрытия Ni-P-W .....	298
7.2.2 Классические композиционные электрохимические покрытия Ni-SiC .....	299
7.2.3 Конверсионные композиционные покрытия .....	302
7.4 Выводы по Главе 7.....	304
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	305
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	310
Приложение А.....	350
Приложение Б.....	352
Приложение В .....	354

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы**

Электрохимические покрытия широко используются в различных областях промышленности, таких как судовое машиностроение, двигателестроение, приборостроение. Развитие промышленности сопровождается не только появлением новых конструкций, но и ужесточением требований к используемым материалам и покрытиям. Современная гальванотехника постоянно сталкивается с многочисленными проблемами, связанными с особенностями технологии или износостойкостью стандартных покрытий. Решением этих проблем является применение особого класса гальванических покрытий – композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих существенными преимуществами перед гомогенными покрытиями, которые заключаются в повышенной микротвердости, износостойкости и иногда – коррозионной стойкости. Области их потенциального применения охватывают практически все отрасли промышленности.

Впервые КЭП появились еще в 20-х гг. XX века [1], но активные разработки начались в 1950–1970-х гг. [2, 3]. Классический способ их нанесения основан на использовании электролита с дисперсными частицами целевой твердой фазы, которые захватываются растущим металлом при электроосаждении. Доставка дисперсных частиц к поверхности детали реализуется, в том числе, за счет электрофоретического переноса, что требует контроля их электрокинетических параметров, а формирование металлической матрицы – фарадеевским процессом. В настоящее время исследованы многие технологические аспекты синтеза подобных покрытий, включая модели, описывающие захват частиц матрицей и влияние различных факторов на их объемную долю в покрытии [2, 4]. В то же время вопросам микроструктуры КЭП уделяется недостаточно внимания, что не позволяет раскрыть их технический потенциал.

Разработанные к настоящему времени подходы к получению КЭП накладывают ряд ограничений, связанных с агломерацией частиц в электролите, их седиментацией, а иногда стоимостью [4, 5]. Использование поверхностно-активных веществ для

стабилизации частиц в электролите также не всегда оправдывает ожидания из-за их деградации во время эксплуатации электролитов. В заводских условиях сложно контролировать электрокинетические параметры частиц и распределения электрического поля, что также ограничивает применение КЭП. Также существуют ограничения по дисперсности частиц, их содержанию в электролите и в покрытии, равномерности их доставки и внедрения в растущий металл, что существенно усложняет разработку композиционных покрытий для крупногабаритных деталей машиностроения.

Все вышесказанное приводит к неравномерному распределению армирующих частиц по поверхности детали с КЭП. Следствием неравномерного армирования покрытий дисперсными частицами является неравномерное распределение свойств по поверхности изделия, что особенно актуально для крупных деталей машин. Существует возможность регулировать состояние поверхности частиц и их электрокинетические свойства, создавая на их поверхности функциональные группы (например,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) за счет обработки в горячих кислотах и щелочах. Однако это требует дополнительного оборудования и персонала, а сложность подготовительных операций не позволяет гарантировать стабильность технологического процесса. Следовательно, актуальна проблема создания альтернативных способов обеспечения равномерности армирования металлической матрицы покрытия дисперсными частицами.

Ограничения по габаритам детали, обусловленные седиментацией, по геометрии покрываемых изделий и дисперсности частиц могут быть преодолены за счет расширения представлений о КЭП и разработки нового комплекса технологий их получения, учитывающего особенности структуры покрытий или материалов изделий.

При разработке КЭП часто игнорируются первопричины, определяющие эксплуатационные свойства, из-за чего процесс разработки приобретает эмпирический характер. Из-за вариативности электролитов для осаждения сложных многокомпонентных покрытий, в особенности композиционных, такой подход неприменим. Расширение представлений о КЭП и переход к методологии «технология – состав – структура – свойства» позволяет не только снять имеющиеся ограничения при получении композиционных покрытий, но и решить ряд важных технических задач. В машиностроении существует ряд технологических проблем, которые невозможно решить

с применением существующих стандартных гальванических технологий, что обуславливает три актуальных направления разработки КЭП.

Первое направление – разработка альтернативы стандартного техпроцесса хромирования в электролитах на основе Cr(VI), которая обеспечивает микротвердость до 10,8 ГПа (ГОСТ 9.303) и антикоррозионную защиту. В стандартной технологии хромирования используется агрессивный, токсичный CrO<sub>3</sub>, который является канцерогеном и мутагеном. Процесс требует значительных энергозатрат как на осаждение покрытия, так и на вентиляцию для поддержания безопасной атмосферы в цехе. Технология хромирования многостадийна и для обеспечения прочного сцепления требует предварительной анодной поляризации в рабочей ванне с последующим «толчком тока». При нанесении двухслойных покрытий «хром молочный – хром твердый», используемых в судовом машиностроении, техпроцесс дополнительно усложняется, что приводит к повышению риска возникновения брака. Несмотря на эти недостатки, в настоящее время не разработано альтернативы хромированию ни по микротвердости, ни по коррозионной стойкости. Решением этой проблемы является создание технологии получения однослойных композиционных покрытий – более простой и безопасной, чем хромирование, но обеспечивающей те же свойства.

Ввиду особенностей осаждения КЭП для разработки технологии получения покрытий на крупных деталях необходимо отойти от классических представлений о КЭП и получать покрытие не за счет внедрения армирующих частиц в металлическую матрицу извне, а за счет их кристаллизации в объеме неравновесного слоя, полученного электрохимическим методом, за счет термообработки. Современная гальванотехника позволяет осаждать сплавы заданного состава, поэтому при отлаженной технологии получения неравновесного покрытия задача сводится к определению режима его термической обработки. Наиболее перспективными системами являются Ni-W, Co-W и Ni-P-W, поскольку они проявляют склонность осаждаться в виде перенасыщенных рентгеноаморфных твердых растворов, кристаллизация которых позволит обеспечить заданную микротвердость, однако технологий их стабильного осаждения не существует. Также имеющиеся данные по фазовым превращениям в этих покрытиях не позволяют обоснованно выбрать режим термической обработки.

Следовательно, необходимо создать стабильную технологию, обеспечивающую осаждение неравновесного покрытия заданного состава и установить взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий с условиями термообработки. В силу того, что покрытия приобретают эксплуатационные свойства благодаря кристаллизации армирующих фаз, КЭП, полученные таким способом, предлагается называть кристаллизационными.

Второе направление – создание технологии осаждения классических КЭП в условиях вибрационного перемешивания для защиты от износа малогабаритных деталей машин. Для минимизации влияния электрокинетики порошков и обеспечения равномерной доставки армирующих частиц необходимо изменить механизм переноса частиц с электрофоретического на конвекционный, что позволит получать КЭП не только с субмикронными, но и с микрометровыми порошками. Наиболее перспективным методом является вибрационное перемешивание, поскольку оно позволяет поддерживать однородное распределение дисперсных частиц в объеме электролита, однако технологии, основанной на его использовании, до сих пор не разработано.

Для разработки этой технологии необходимо установить взаимосвязь концентрации дисперсных частиц и технологических параметров с объемной долей частиц в покрытии и микротвердостью. Важнейшим и малоисследованным вопросом являются особенности формирования структуры композиционных покрытий и влияния внедрения дисперсных частиц на структуру матричного металла, поскольку это во многом определяет свойства покрытия.

Третье направление – разработка КЭП с оксидной матрицей для защиты алюминиевых сплавов, для чего экономически целесообразно применять покрытия, полученные методами оксидирования. Использование структуры исходного гетерогенного материала, основанное на превращении алюминиевой фазы в оксид, позволяет получать композиционные покрытия с оксидной матрицей и повышенной износостойкостью. По аналогии со стандартным процессом анодирования такие покрытия предложено назвать конверсионными КЭП.

При анодировании силуминов происходит локальное травление оксида алюминия и частичное удаление кремниевой фазы, что приводит к росту пористых покрытий. Для обеспечения износостойкости анодных покрытий на силуминах необходимо

использовать микроструктуру исходного сплава, сохраняя кремнийсодержащие кристаллы в качестве армирующей фазы в оксидной матрице. Разработка технологии, обеспечивающей сохранность армирующей фазы в оксидной матрице, требует установления причин травления оксидного слоя и детального исследования изменения микроструктуры покрытия в процессе анодирования.

Развитием концепции конверсионных КЭП является применение более интенсивной разновидности электролитического оксидирования – микродугового оксидирования (МДО). Благодаря термическому воздействию микродуг при МДО образуются высокотемпературные химически стойкие модификации оксидов, не подверженные растворению в электролите, за счет чего обеспечится максимальное армирование покрытия фазами, изначально содержащимися в обрабатываемом материале. Совмещение методов напыления и МДО позволяет создать гибридные покрытия на любых материалах с композиционным керамическим финишным слоем, обладающим высокой износостойкостью. Известно, что при микродуговом оксидировании формируются оксидные покрытия, имеющие в своей структуре поры, образованные микродуговыми разрядами. Это принято считать недостатком, однако использование пористой структуры МДО-покрытий для осаждения в нее металлической компоненты открывает возможность для получения беспористых оксидно-металлических КЭП. За счет полной изоляции основного металла от агрессивной среды и устранения пористости такие покрытия обеспечат как устойчивость к средам, агрессивным к алюминию, так и повышенную износостойкость за счет введения вязкой компоненты.

#### **Цель работы.**

Повышение износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения за счет создания композиционных электрохимических покрытий и технологий их получения с использованием контролируемой кристаллизации из неравновесного состояния, вибрационного перемешивания электролитов с дисперсными частицами и оксидирования алюминиевых сплавов.

#### **Задачи работы:**

1. Разработать кристаллизационные КЭП на основе вольфрамсодержащих сплавов и технологию их получения для защиты крупногабаритных деталей машин.

1.1. Установить взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных неравновесных вольфрамсодержащих покрытий для синтеза кристаллизационных КЭП.

1.2. Установить закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W при использовании ванны с разделенными катодным и анодными пространствами, определить составы электролитов и режимы осаждения, обеспечивающие содержание вольфрама в покрытии 44–45 %.

1.3. Определить взаимосвязь коррозионной стойкости покрытий Ni-W и Co-W в исходном состоянии с их элементным и фазовым составом.

1.4. Определить влияние условий термической обработки на фазовые превращения и микроструктуру электроосажденных неравновесных покрытий Ni-W и Co-W и установить режим получения КЭП за счет контролируемой кристаллизации интерметаллидов.

1.5. Разработать способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P, за счет легирования W обеспечивающий микротвердость на уровне твердых хромовых покрытий, для защиты деталей из материалов, подвергаемых среднему отпуску.

2. Разработать научные основы осаждения классических КЭП для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин при вибрационном перемешивании электролита-суспензии без применения поверхностно-активных веществ.

2.1. Установить взаимосвязь объемной доли армирующей фазы в покрытии Ni-SiC с частотой и амплитудой колебаний вибрационной мешалки для микрометрового и субмикронного порошка SiC.

2.2. Определить зависимости объемной доли армирующей фазы и микротвердости КЭП от концентрации микрометрового и субмикронного порошка в электролите для систем Ni-SiC и Ni-алмаз.

2.3. Исследовать влияние включения частиц SiC и алмаза различной дисперсности на микроструктуру матриц КЭП, полученных при вибрационном перемешивании электролита без добавления поверхностно-активных веществ.

3. Разработать основы получения конверсионных КЭП на сплавах и гетерофазных покрытиях на основе алюминия.

3.1. Для формирования конверсионного КЭП на силумине АК7ч разработать электролит анодирования с учетом особенностей микроструктуры сплава, выбрать режим и длительность анодирования, установить взаимосвязь кинетики анодирования сплава АК7ч с его микроструктурой и разработать технологию получения износостойких композиционных покрытий.

3.2. Установить возможность синтеза КЭП за счет микродугового оксидирования композиционных покрытий, полученных методом напыления.

3.3. Разработать научные основы получения металлокерамических покрытий с оксидной матрицей, полученной МДО, наполненной никелем за счет его электрохимического осаждения в поры матрицы.

**Объектом исследования является:** взаимосвязь процессов формирования микроструктуры и свойств композиционных покрытий при их получении путем кристаллизации неравновесных электроосажденных слоев вольфрамсодержащих сплавов, электрохимического соосаждения дисперсных частиц с никелем и электролитического оксидирования.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Взаимосвязь микроструктуры покрытий Ni-W с кинетикой и механизмом процесса электроосаждения.
2. Закономерности кристаллизации интерметаллидов в электроосажденных бинарных сплавах Ni-W и Co-W при термообработке.
3. Способ повышения механических свойств кристаллизационных КЭП системы Ni-P, основанный на легировании их матрицы вольфрамом.
4. Влияние параметров вибрационного перемешивания электролитов-суспензий на содержание армирующей фазы при осаждении классических КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз.
5. Взаимосвязь микроструктуры и микротвердости КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз, полученных в условиях вибрационного перемешивания электролита.
6. Метод получения конверсионных КЭП, основанный на селективном превращении металлической фазы материалов на основе Al в оксидную матрицу. Влияние микроструктуры силуминов на кинетику анодирования и микроструктуру итоговых конверсионных КЭП.

**Научная новизна работы:**

1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных покрытий Ni-W. Показано, что рост покрытия происходит через стадию образования промежуточных короткоживущих соединений (интермедиатов), содержащих и никель, и вольфрам. При осаждении покрытия формируются биметаллические кластеры типа  $Ni_xW_y$ , что предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов. По мере осаждения покрытия кластеры растут до кристаллитов, сохраняя структуру твердого раствора, но их росту препятствует два фактора: кинетический и кристаллографический. Первый фактор связан с торможением поверхностной диффузии атомов металлов адсорбированными соединениями вольфрама, включая интермедиаты его восстановления, что препятствует их встраиванию в кластеры и формирующиеся кристаллиты. Второй фактор обусловлен тем, что перенасыщенные по вольфраму твердые растворы имеют значительные искажения в кристаллической решетке, и образование новых кластеров становится более энергетически выгодным, чем рост уже имеющихся зерен.

2. Предложен новый метод получения композиционных электрохимических покрытий, основанный на кристаллизации неравновесных электроосажденных покрытий при термической обработке. Установлено, что термообработка покрытий Ni-W и Co-W при 500 °C приводит к увеличению микротвердости до величин 12,8 и 9,5 ГПа соответственно, за счет кристаллизации твердого раствора и переходом от квазиаморфного к нанокристаллическому состоянию без выделения интерметаллидов. В системе Co-W обнаружена одновременная кристаллизация твердого раствора на основе кобальта как с ГПУ, так и ГЦК кристаллической решеткой, что объясняется стабилизацией ГЦК решетки вольфрамом. Выделение интерметаллидных частиц в обоих сплавах наблюдается начиная с температуры термообработки 600 °C, что подтверждено просвечивающей электронной микроскопией. При этом достигаются значения микротвердости 13,0 ГПа для покрытия Ni-W и 13,6 ГПа для Co-W. Повышение температуры термообработки до 750 °C вызывает снижение микротвердости вследствие роста кристаллитов покрытия. Обнаружена смена механизма кристаллизации покрытия Ni-W в интервале температур 600 °C – 750 °C.

3. Создан способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P за счет легирования вольфрамом их матрицы. Показано, что при термообработке при 350 °С в покрытии Ni-11,5 % P-5,0 % W происходит выделение фосфидов Ni<sub>3</sub>P и Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>. Легирование покрытий Ni-11,5 % P вольфрамом повышает микротвердость с 5,1 до 6,1 ГПа в электроосажденном состоянии и с 8,8 до 10,1 ГПа в термообработанном. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что при термообработке покрытия Ni-P-W вольфрам локализуется в нанокристаллической матрице покрытия, представляющей собой твердый раствор Ni-20 % W, обеспечивая ее упрочнение.

4. Разработаны конструкции устройства и способ получения покрытий с использованием вибрационного перемешивания электролита-суспензии для электроосаждения КЭП, позволяющие формировать равномерно армированные покрытия вопреки седиментации и электрофоретическим процессам за счет конвекционного механизма доставки частиц к катоду. Установлено, что для частиц порошков размером 5-7 мкм увеличение частоты колебаний снижает объемную долю частиц в покрытии, для мелкодисперсных порошков (менее 2,5 мкм) установлена обратная зависимость. Показано, что для осаждения КЭП с крупными частицами целесообразно использовать частоту колебаний мешалки 25 Гц, а с мелкодисперсными – 100 Гц. Увеличение амплитуды колебаний в диапазоне от 1 до 3 мм повышает объемную долю частиц в покрытии в 1,5 – 1,7 раз, но приводит к неоднородному распределению частиц по поверхности детали. На основании установленных зависимостей объемной доли армирующей фазы от частоты колебаний вибрационной мешалки предложен способ регулирования микроструктуры КЭП, позволяющий создавать градиентные и слоистые покрытия.

5. Определено, что минимальное содержание соосажденных армирующих частиц в КЭП, ниже которого их внедрение оказывает слабое влияние на микротвердость покрытий, составляет 6 – 8 об. %. Внедрение частиц или их агломератов в матрицу КЭП приводит к уменьшению размера зерна, интенсивность которого снижается по мере удаления от центра частицы (или агломерата). Экспериментально подтверждено, что введение частиц в покрытие увеличивает микротвердость как за счет введения сверхтвердого компонента, так и за счет изменения размера зерна матрицы. В системе Ni-

алмаз (размер частиц 5-7 мкм) увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 %, и твердости на 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

6. При синтезе конверсионных КЭП на сплаве АК7ч установлены причины удаления частиц кремния из оксидного слоя в процессе анодирования и образования покрытий с низкими характеристиками. Определено, что кристаллы кремния замедляют формирование барьерного слоя и вызывают разупорядочение пористой части анодного оксидного слоя, что приводит к локальному травлению покрытия. Снижение агрессивности электролита анодирования за счет добавления щавелевой кислоты и интенсификация отвода тепла за счет перемешивания раствора позволяют получать КЭП «анодный оксид алюминия – кремний» и обеспечивают стабильность технологического процесса.

#### **Практическая значимость**

Разработанные научные, технологические и материаловедческие основы формирования композиционных электрохимических покрытий позволяют целенаправленно создавать покрытия с заданной микроструктурой, предопределяющей их свойства. Практическое использование результатов и разработок, полученных в ходе выполнения данной диссертационной работы, подтверждается актами внедрения от ПАО «Пролетарский завод», ООО «Невский инструментальный завод» и ООО «СП Инжиниринг».

На ПАО «Пролетарский завод» апробировано нанесение защитного покрытия Ni-P-W на экспериментальный контршток гидроцилиндра и показано соответствие эксплуатационных свойств покрытия требованиям ГОСТ 9.303, предъявляемым к хромовым покрытиям. Технология признана перспективной для защиты штоков гидроцилиндров судовых машин.

На ООО «Невский инструментальный завод» проведены ходовые испытания экспериментального радиально-поршневого гидромотора типа NMSE05, в конструкции которого применены поршни с износостойким покрытием Ni-SiC. По отношению к статистике отказов разработанное покрытие повышает ресурс гидромоторов в 8,5 раз, обеспечивает надежную эксплуатацию и перспективно для дальнейшего применения в данном и аналогичных узлах.

На ООО «СП Инжиниринг» получено композиционное покрытие на опытной партии корпусов ВХ31В-1 из эвтектического силумина ADC12 в количестве 24 шт., и технология его получения признана перспективной для использования в радиоэлектронных приборах.

Получено 6 патентов на изобретения.

**Личный вклад** автора диссертации состоит в выборе направлений исследований, постановке задач, постановке и проведении комплексных экспериментов в части синтеза и исследования образцов полученных материалов, представлении результатов работ в публикациях и на научных конференциях. Все результаты получены лично либо при непосредственном участии автора. Микроструктуру образцов исследовали в Центре коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Результаты исследования кристаллизации покрытий Ni-W получены совместно с аспиранткой М.В. Меркуловой. Результаты исследований МДО-покрытий получены совместно с д.т.н. М.А. Марковым.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность экспериментальных результатов обеспечена использованием современного метрологически поверенного оборудования, аттестованных методик выполнения измерений, воспроизводимостью получаемых результатов и их верификацией с помощью комплекса взаимодополняющих, взаимоуточняющих методов, получением результатов, не противоречащих современным представлениям электрохимии и материаловедения.

**Основные результаты работы были представлены на международных научно-технических конференциях, форумах, и семинарах:** IX конференции молодых ученых и специалистов, СПб, 2010 г.; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011 г.; XII Международной конференции молодых ученых и специалистов, СПб, 2013 г.; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.; Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход», Геленджик, 2017 г.; XV Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школе, Москва, 2017 г.; III Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате», Геленджик, 2018 г.; XVI молодежной научно-практической конференции «Взгляд в будущее», СПб, 2018 г.;

VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых, СПб, 2020 г.; VIII International Conference "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances" (FNM-2020), Суздаль, 2020 г.; Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов», Москва, 2021 г.; IX форуме «Open Science 2022», Гатчина, 2022 г, Международной научно-технической конференции молодых ученых ИМТ-2023, Минск, 2023 г., XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Сочи, 2024 г.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 38 печатных работах, в том числе в 32 статьях в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, из них 17 публикаций издано на английском языке и индексируются в базе данных SCOPUS (ID 27368080000), получено 6 патентов РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 355 страницах, состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Материал содержит 156 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список включает 416 источников.

## ГЛАВА 1.

### АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Композиционные покрытия могут быть получены различными методами. Как правило, в организациях, занимающихся промышленным нанесением покрытий, присутствуют комплексы оборудования, позволяющие наносить функциональные слои с применением различных методов. Это методы газопламенного, газодинамического напыления, ионно-плазменное напыление и гальваника. Очевидно, что у каждого метода есть свои сильные и слабые стороны, определяющие области применения. Методы газотермического и газодинамического напыления обеспечивают нанесение толстослойных покрытий, но испытывают ограничения по сложности формы детали. Вакуумные технологии позволяют наносить тонкие слои как из металлов, так и их соединений с кислородом, углеродом или азотом, покрывая детали сложной геометрии. Однако толщина таких покрытий весьма невелика. Электрохимический способ нанесения покрытий занимает промежуточное положение, позволяя покрывать детали сложной геометрии металлами, сплавами или композиционными покрытиями. Важно отметить высокую производительность гальванических процессов, позволяющую наносить защитные покрытия на мелкие детали тысячами.

Первые композиционные покрытия, состоящие из металла с инородными частицами, были получены в 1928 г. в США. Это были медно-графитовые композиции, нанесенные на автомобильные подшипники [1]. Несмотря на солидный возраст метода прямого электрохимического соосаждения металлов с твердыми частицами, в настоящее время этот подход является активно развивающейся областью исследований в гальванотехнике, поскольку позволяет постоянно создавать либо новые композиции «металл-частица», либо новые методы повышения эффективности их соосаждения [2, 5].

Активное развитие этого направления началось в 60–70х гг. XX века, особенно активно – в Западной Европе [6]. Большая часть научной литературы этого периода посвящена металлокерамическим покрытиям, содержащим карбиды, нитриды или

бориды, такие как SiC, WC или BN. Важным примером является разработка композиционного покрытия Ni-SiC для концов ротора двигателей Ванкеля и внутренних поверхностей цилиндров автомобильных двигателей. Первое применение покрытий Ni-SiC было осуществлено BMW, а затем Porsche AG [2]. В 1970-х годах был проявлен интерес к более широкому спектру никелевых покрытий, содержащих корунд, графит и полимеры, такие как ПТФЭ, например, для смазки и защиты от коррозии. Существенный вклад в развитие и обобщение данных по КЭП внес Р. С. Сайфуллин. В своей книге [3] он систематизировал композиционные электрохимические покрытия, свойства электролитов, влияние условий получения покрытий на их состав и механизмы формирования.

Попытки расширить и систематизировать знания о КЭП повторялись и позже. Например, в одной из последних обширных обзорных работ, выполненной на основе анализа базы данных ВИНТИ РАН [5], рассмотрено более четырехсот источников, опубликованных за 2000–2019 гг. Анализ показал, что получение гальванических композиционных покрытий является одним из приоритетных направлений современной гальванотехники. Авторы обзора утверждают, что представителям китайских школ по гальванике принадлежало более 40 % работ, ученым из России и стран бывшего СССР – 25 %, остальное – Индия, арабские страны, Польша и Германия. Значительный объем работ, проводимых российскими и зарубежными учеными, подтверждает важность исследований в этой области.

### **1.1 Типы композиционных электрохимических покрытий**

Под композиционными электрохимическими покрытиями, как правило, понимают покрытия, полученные из электролитов-суспензий за счет соосаждения твердых частиц совместно с металлом. При этом существует возможность формировать покрытия с матрицей из металлов и сплавов, а в качестве армирующей фазы использовать самые разнообразные вещества, влияющие на функциональные свойства покрытия.

Понятие композиционных электрохимических покрытий можно расширить, приняв во внимание возможность образования различных химических соединений в неравновесных сплавах при их термообработке. Такого же мнения придерживаются

авторы работ [6, 2], а также Р. С. Сайфуллин [7]. Наиболее распространенным промышленным примером такого покрытия является «никель-фосфор» [8, 9]. В соответствии с диаграммой состояния [10], материал покрытия должен состоять из фазы никеля и соединения  $\text{Ni}_3\text{P}$ , однако в реальных электроосажденных или химически осажденных покрытиях существует только одна фаза твердого раствора фосфора в никеле, часто в аморфном состоянии [8, 11, 12]. Термообработка аморфного твердого раствора (неравновесная система) приводит к его разложению и выделению соединений  $\text{Ni}_3\text{P}$ , что проявляется как резкое увеличение микротвердости и некоторое снижение пластичности. Аналогичные эффекты наблюдаются и при термообработке электроосажденных сплавов молибдена и вольфрама с никелем, кобальтом или железом. Несмотря на то что явление упрочнения этих покрытий при термообработке известно давно [13], а величина микротвердости такова, что позволяет им конкурировать с твердым хромированием [14–17], потенциал их термообработки не раскрыт.

Таким образом, при рассмотрении литературных данных по проблемам получения КЭП необходимо затронуть вопросы, связанные как с получением композиционных покрытий по классической технологии соосаждения металла с дисперсными частицами, так и их синтезом за счет термообработки электроосажденных прекурсорных слоев.

При нанесении классических КЭП возникает множество сложностей, приводящих к неравномерному распределению частиц в объеме [3, 7] покрытия, что особенно критично при работе с ваннами большого объема для нанесения покрытий на крупногабаритные детали. При получении кристаллизационных КЭП (кристаллизации упрочняющей фазы из неравновесных электрохимически осажденных слоев) этот недостаток физически невозможен, поскольку обеспечить равномерное распределение компонентов сплава при электроосаждении гораздо проще, чем соосаждаемых с металлом частиц. Тем не менее область применения кристаллизационных КЭП ограничивает температура термической обработки, а также существуют вопросы, связанные с выбором системы для получения кристаллизационных КЭП, технологическими особенностями получения исходных прекурсорных покрытий и изменением структуры и свойств при термообработке.

Обозначенные направления в композиционных электрохимических покрытиях вызывают множество сложных дискуссионных вопросов, и, несмотря на то что их

объединяет электрохимический способ получения, требуют параллельного рассмотрения, что должно обеспечить создание комплекса мер и технологий для решения различных задач машино- и приборостроения.

## 1.2 Получение композиционных покрытий за счет кристаллизации армирующих фаз в электроосажденных слоях

### 1.2.1 Бинарные электроосажденные сплавы, перспективные для получения композиционных покрытий

За время исследования электроосаждения сплавов научным сообществом был накоплен значительный опыт. Сводная таблица электроосажденных бинарных сплавов изобилует как парами металлов, осажденных на лабораторные образцы, так и коммерчески используемыми сплавами, рисунок 1.1. Важно отметить, что сплавы вольфрама с железом, никелем и кобальтом нашли промышленное применение еще в 2006 г. [18].

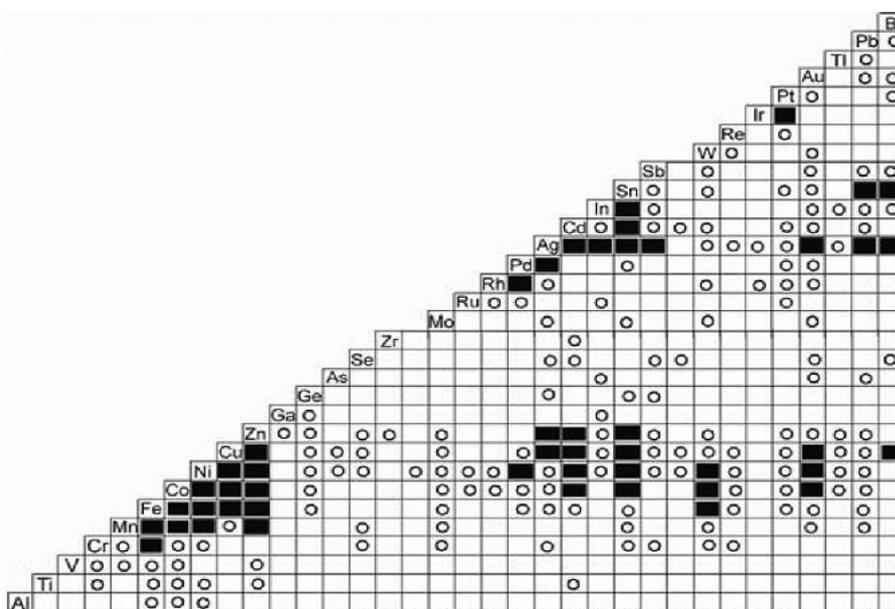


Рисунок 1.1 – Пары металл – металл, которые возможно осадить электрохимическим способом:  
○ – получены лабораторные образцы; ■ – сплавы, представляющие технический интерес либо широко используемые [18]

Области применения сплавов вольфрама и молибдена включают барьерные слои перед меднением для электроники и микроэлектромеханических систем, электроды для

производства водорода из щелочных растворов, покрытия, альтернативные твердому хромированию (например, в аэрокосмической промышленности) [14, 15, 19–24]. Все шесть сплавов молибдена и вольфрама с металлами семейства железа возможно осадить электрохимическим методом в виде неравновесных твердых растворов.

Сплавы металлов семейства железа с молибденом и вольфрамом являются весьма сложными системами, на их диаграммах состояния присутствуют твердые растворы и интерметаллиды [10, 25, 26]. В данной работе изучается формирование композиционных покрытий из неравновесных электрохимических сплавов, содержание тугоплавких металлов в которых априори ограничено, поэтому необходимо рассмотреть имеющиеся в литературе данные по химическому и фазовому составу электроосажденных сплавов металлов группы железа с молибденом и вольфрамом с позиции возможности получения пересыщенных твердых растворов.

### 1.2.1.1 Сплавы тугоплавких металлов (Mo, W) на основе железа

Сплавы системы железо-молибден [25, 26] при невысоких температурах в диапазоне концентраций молибдена 2–5 % (в зависимости от температуры) представляют собой твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа, при большей концентрации молибдена, помимо твердого раствора, в сплаве присутствует  $\lambda$ -фаза  $\text{MoFe}_2$ , рисунок 1.2. Область гомогенности  $\lambda$ -фазы лежит в диапазоне концентрации молибдена 33–34 ат. %.

В соответствии с базами диаграмм состояния SGTE 2022 с сайта Fact Sage [27] при температурах ниже 276 °С и до 46–47 ат. % молибдена система представляет собой механическую смесь твердого раствора и  $\mu$ -фазы, которая на диаграмме в [26] описана как  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ , в [25] как  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$ , а в [27] как  $\text{Fe}_7\text{Mo}_2$ .

В старых классических публикациях, например [28], сообщается об электрохимическом осаждении сплава Fe-Mo с содержанием молибдена до 48 мас. %. В более поздних работах [14] сообщается о возможности получения сплава, содержащего 45–70 мас. % Mo (32–58 ат. %). Близкие результаты с содержанием 49–59 ат. % Mo были описаны и в современных работах, рассматривающих синтез электродных материалов для выделения водорода [29–32]. Однако еще советскими учеными показано, что такие покрытия содержат в своем составе неметаллические примеси гидратированных оксидов

молибдена [15, 24, 33] и осаждаются с крайне низкой скоростью, что делает их использование в качестве защитных нецелесообразным. В большинстве современных работ, нацеленных на получение защитных покрытий, сообщения о высоком содержании молибдена редки, наиболее часто встречающиеся результаты – до 40 мас. %, например, в работах [34, 35].

Невысокая растворимость молибдена в  $\alpha$ -железе при температурах ниже 950 °С и широкий интервал, в котором образуется механическая смесь  $\alpha$ -,  $\lambda$ - и  $\mu$ -фаз, теоретически позволяет получать на основе системы железо – молибден целый спектр композиционных покрытий.

Сплав железо-вольфрам образует три промежуточные фазы  $\lambda$  ( $\text{Fe}_2\text{W}$ ),  $\mu$  ( $\text{Fe}_7\text{W}_6$ ),  $\delta$  ( $\text{FeW}$ ) и твердые растворы на основе  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа [25]. При содержании вольфрама примерно 33–34 ат. % W образуется  $\lambda$ -фаза, рисунок 1.2.

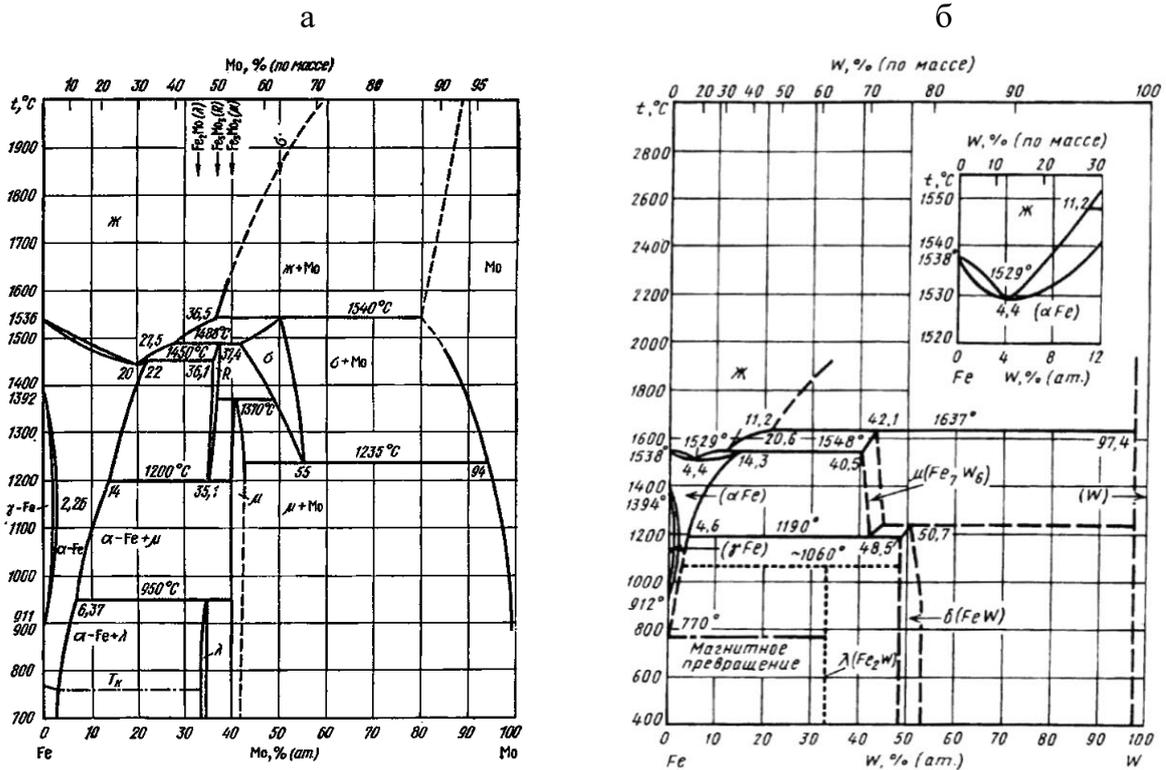


Рисунок 1.2 – Диаграммы состояния сплава Fe-Mo [26] (а) и Fe-W [25] (б)

Электроосаждением возможно получить сплав с содержанием вольфрама 50 мас. %, то есть 23 ат. % [36, 37], однако в некоторых источниках упоминаются намного более высокие его содержания. Так, в работе [38] получен сплав с 28 ат. % вольфрама, в

работе [39] достигнуто 31 ат. % W. В некоторых источниках сообщается о сплаве, содержащем до 88 мас. % вольфрама (69 ат. %) [14], однако в более поздних работах это подтверждено не было.

Исходя из представленных данных, сплавы железа перспективны для синтеза композиционных покрытий, состоящих из твердого раствора и интерметаллидов. Однако с учетом склонности к образованию примесей реальная возможность разработки технологии получения покрытий определяется свойствами покрытий и рядом технологических факторов.

### 1.2.1.2 Сплавы тугоплавких металлов (Mo, W) на основе кобальта

Сплавы на основе кобальта привлекательны для получения защитных износостойких покрытий, поскольку при невысоких температурах растворимость молибдена и вольфрама в кобальте относительно невысока, рисунок 1.3. Так в системе кобальт-молибден растворимость молибдена в ГПУ-кобальте ( $\epsilon$ -Co) не превышает 9 ат. %, а вольфрама около 1 ат. % [25].

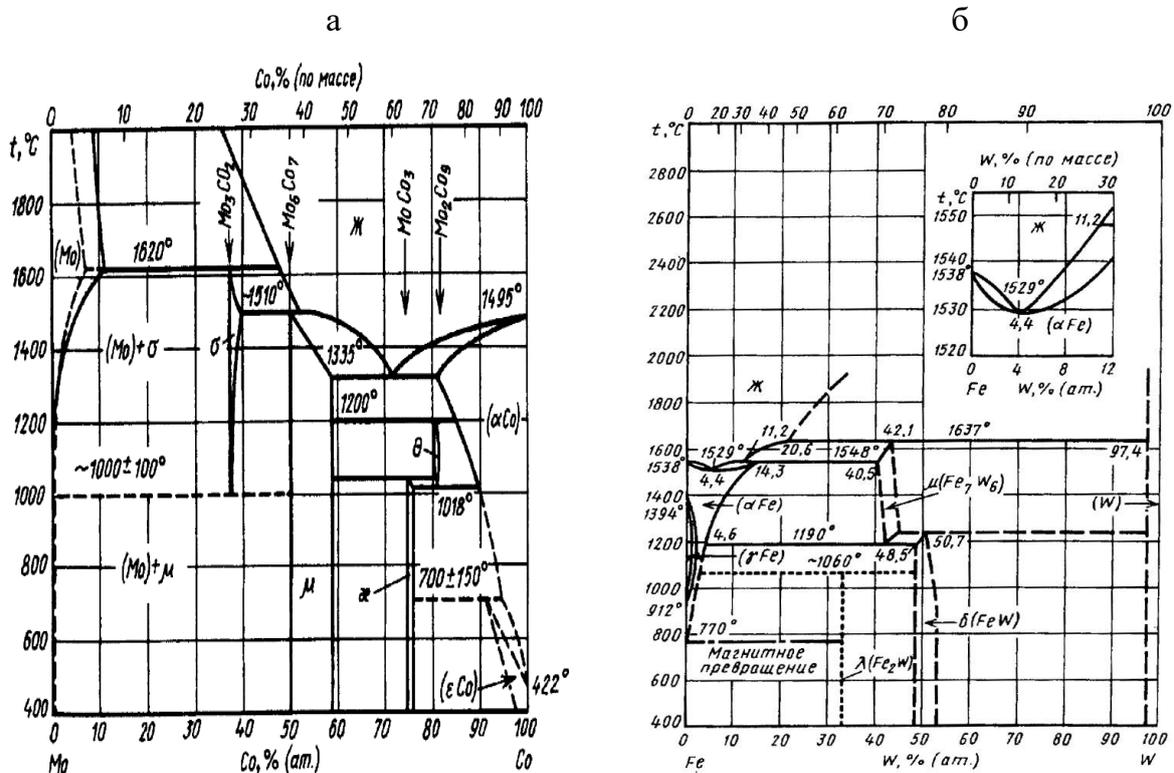


Рисунок 1.3— Диаграммы состояния Mo-Co (а) и Co-W (б) [25]

При невысоких температурах и интервале концентраций молибдена в сплаве от 9 до 24 ат. % образуется смесь интерметаллида  $\text{Co}_3\text{Mo}$  ( $\kappa$ -фаза) и твердого раствора Mo в  $\epsilon$ -Co. Фаза  $\kappa$  гомогенна в интервале концентраций 23,5–25 ат. % молибдена. При более высоких содержаниях молибдена образуется смесь интерметаллидов  $\text{Co}_3\text{Mo}$  и  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  ( $\mu$ -фаза). Зона гомогенности  $\mu$ -фазы составляет примерно 42–50 ат. %.

Из литературы известны факты электрохимического осаждения Co-Mo сплавов с содержанием молибдена до 41 мас. % (30 ат. %) [24]. В более поздней литературе существуют сведения о синтезе сплавов с содержанием молибдена до 51,2 ат. % [32]. Однако, как и в случае с системами Fe-Mo и Fe-W, в состав сплавов со столь высоким содержанием тугоплавкого металла могут включаться его гидратированные оксиды [24, 40–45], что, во-первых, завышает интегральное наблюдаемое количество молибдена в металле, и во-вторых, может негативно сказаться на свойствах покрытия. В более современных исследованиях описаны покрытия, содержащие от 11,4 ат. % до [46] до 40 ат. %. [32, 47, 48].

Исходя из особенностей диаграммы состояния, можно сделать вывод, что система кобальт-молибден перспективна для получения не только композиционных покрытий типа «твердый раствор – интерметаллид», но и композиционных интерметаллидных покрытий. Для получения гомогенной  $\mu$ -фазы необходимо добиться очень высоких концентраций молибдена в сплаве, что представляется труднодостижимым при электроосаждении, но синтезировать смесь интерметаллидов  $\mu$ - и  $\kappa$ -фаз вполне возможно.

Так же, как и кобальт-молибден, сплав кобальт-вольфрам весьма интересен с точки зрения синтеза композиционных покрытий благодаря наименьшей растворимости тугоплавкого компонента. При концентрации вольфрама уже более 1 ат. % сплав представляет собой смесь твердого раствора и интерметаллида  $\text{Co}_3\text{W}$ , который имеет зону гомогенности при содержании вольфрама 22,9–25,3 ат. %, рисунок 1.3б. При большем содержании вольфрама сплав переходит в состояние механической смеси  $\text{Co}_3\text{W}$  и  $\text{Co}_7\text{W}_6$ , а при достижении 48,5 ат. % вольфрама образуется гомогенная фаза  $\text{Co}_7\text{W}_6$ .

Несмотря на пересыщение по вольфраму, электрохимически осажденные сплавы Co-W представляют собой твердые растворы вплоть до концентраций 16–18 ат. % [49]. По различным литературным данным, электроосаждением возможно получить сплавы с 35–55 мас. % вольфрама, что соответствует 14,7–28,2 ат. % [50–52]. Также существуют

сообщения о сплавах с 30 ат. % [53] вольфрама и даже о больших его содержаниях [49, 54, 55], вплоть до 67 ат. % [55]. Однако в таких покрытиях присутствуют оксидные примеси [42–44]. Как показано в [56], возможно получить чистый Co-W сплав без примесей с содержанием вольфрама 36 ат. %, но скорость роста покрытия очень мала.

Именно благодаря низкой растворимости вольфрама в кобальте в системе Co-W становится возможным осадить слои со значительным пересыщением. При термообработке это позволит получать композиты с матрицей из твердого раствора, упрочненные интерметаллидной компонентой, что делает эту систему кандидатом для разработки технологии нанесения износостойких покрытий.

### 1.2.1.3 Сплавы тугоплавких металлов (Mo, W) на основе никеля

В системе никель-молибден образуются три стабильных интерметаллических соединения:  $\text{MoNi}_4$ ,  $\text{MoNi}_3$  и  $\text{MoNi}$  [10]. Растворимость молибдена в никеле довольно велика и составляет примерно 15 ат. %. Только после достижения этого количества молибдена в сплаве возможно выделение некоторого количества интерметаллических соединений. Фаза  $\text{MoNi}_3$  имеет интервал гомогенности 24–25 ат. % Mo, а Mo-Ni при 47,7 – 52,5 ат. % Mo, рисунок 1.4а.

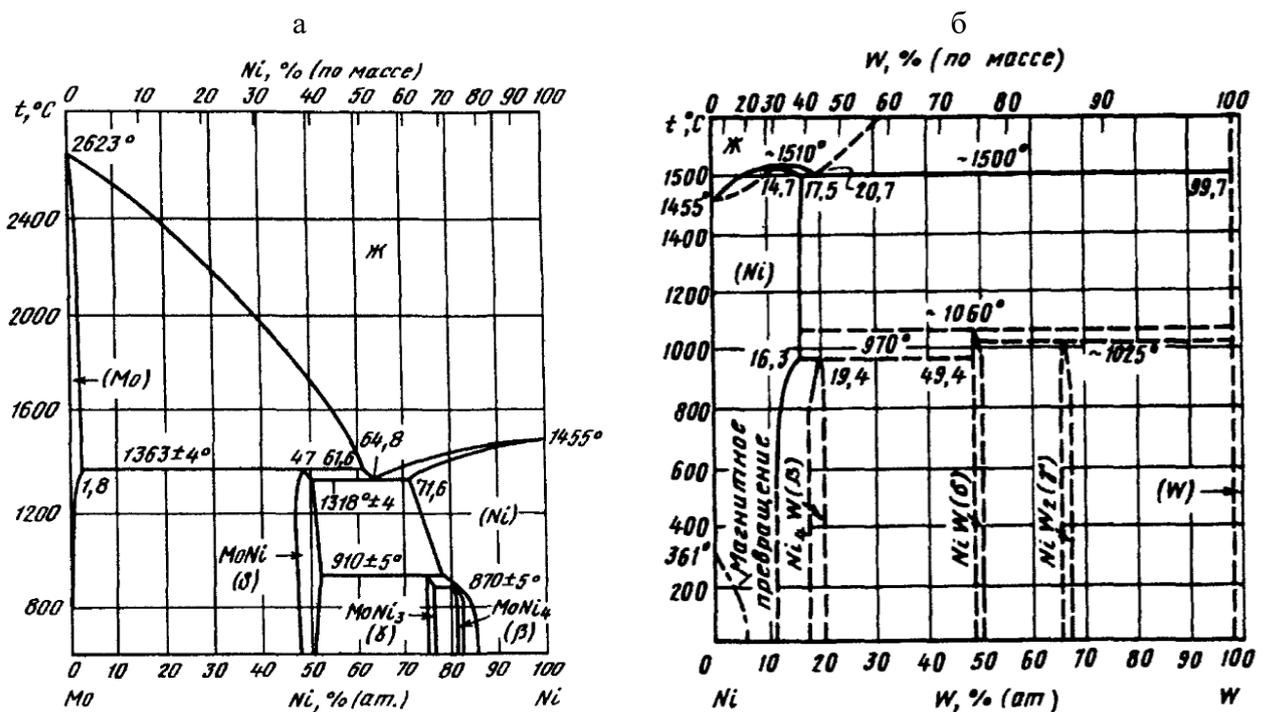


Рисунок 1.4 – Диаграммы состояния Ni-Mo (а) и Ni-W (б) [10].

При электроосаждении никель-молибденовых покрытий возможно осаждать сплавы, содержащие 30–40 мас. % Мо [40, 57, 58]. В ряде работ сообщается о покрытиях с 40 ат. % молибдена [59, 60], осажденных из цитратных электролитов. Синтез более богатых молибденом слоев достигается с применением добавок ионных жидкостей [61].

Из диаграммы состояния системы Ni-W следует, что растворимость вольфрама в никеле при 500 °С и ниже составляет 11,8 ат. %, то есть при содержании вольфрама ниже этой величины сплавы представляют собой твердые растворы вольфрама в никеле (рис. 1.4б). При большем содержании вольфрама сплавы являются многофазными системами, за исключением узких областей гомогенности интерметаллидов Ni<sub>4</sub>W, NiW и NiW<sub>2</sub>.

Сведения о максимально возможном содержании вольфрама в электролитических сплавах с никелем несколько противоречивы. Существуют работы, в которых сообщается об очень высоких содержаниях W, вплоть до 80 мас. % [62], однако эти результаты были получены при потенциостатическом осаждении, что трудно реализуемо в промышленных условиях, а информации о выходе по току таких покрытий нет. Малая толщина покрытий (доли микрона) также не позволяет считать измерения химического состава покрытий надежными. Также отсутствуют данные о фазовом составе и чистоте по кислороду таких покрытий, что вызывает вопрос о том, в виде какого соединения вольфрам существует в таких покрытиях.

Достоверно известно, что возможно получать покрытия Ni-W с 20–25 ат. % [16, 18, 19]. Как и другие сплавы тугоплавких металлов, они являются пересыщенными твердыми растворами тугоплавкого элемента на основе металла семейства железа.

### **1.2.2 Теория электроосаждения сплавов Мо и W с железом, кобальтом и никелем**

Основным отличием электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама от большинства других является то, что собственно молибден или вольфрам из водных растворов не восстанавливаются до металлического состояния. При попытке осаждения на катоде вольфрама (или молибдена) из водного раствора их солей в лучшем случае образуется тонкий слой оксидов нестехиометрического состава, а далее весь ток расходуется на выделение водорода [15, 33, 63, 64].

Тем не менее в присутствии металлов подгруппы железа происходит полное восстановление молибдена и вольфрама до металлического состояния и формируется сплав. Такое явление получило название индуцированного соосаждения, а металлы подгруппы железа в таком случае называют металлами-осадителями [18].

Несмотря на большое количество исследований, посвященных различным аспектам совместного осаждения молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа, механизм и причины восстановления тугоплавкого металла до сих пор точно не установлены. По мере развития аналитической техники и накопления экспериментальных данных выдвигались различные гипотезы, пытающиеся объяснить это явление. Ранние теоретические исследования по соосаждению молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа были начаты Бреннером [13], Холтом и Валером [36, 65]. Они подробно рассмотрены в ряде монографий и диссертаций [15, 24, 41, 66]. Каждая из гипотез вносила определенный вклад в понимание этого сложного процесса и являлась фундаментом для строительства новой гипотезы, однако следует признать, что понимания механизма индуцированного соосаждения пока еще нет.

Одна из наиболее ранних гипотез – гипотеза каталитического действия материала катода, предложенная Холтом. Исследования микрошлифов покрытий выявляли слоистую структуру [65], которую наблюдали и другие исследователи [13]. На основании слоистости структуры был сделан вывод о послойном, поочередном восстановлении металлов. В соответствии с предположением Холта на электроде сначала восстанавливается тонкий слой никеля (кобальта, железа), на котором начинает восстанавливаться тугоплавкий металл до заполнения всей поверхности, затем снова осаждается слой никеля и т. д. Позже эта теория была отвергнута, поскольку последовательное восстановление металлов со столь разным стандартным потенциалом должно было вызывать колебания потенциала катода, чего не наблюдалось [67]. Кроме того, при исследовании фазового состава покрытия выявлялось, что они являются твердыми растворами [68, 69]. Более поздние работы также подтвердили отсутствие слоистости в покрытиях [20].

Позже Холт предположил, что восстановление тугоплавкого металла происходит с образованием промежуточных кислородсодержащих соединений, которые восстанавливаются атомарным водородом [24]. Несмотря на то, что гипотеза считается

отвергнутой, группа ученых в Вильнюсе относительно недавно пришла к выводу об участии атомарного водорода в процессе восстановления молибдена [70].

Другим объяснением индуцированного осаждения может быть образование активного комплекса на катоде [71, 72], что предполагает первоначальное образование атома так называемого «активного никеля», который взаимодействует с вольфрамат-ионом и отдает ему электроны. Ион вольфрама при этом восстанавливает искаженные d-орбитали. Согласно этой гипотезе, роль атома металла группы железа состоит в облегчении восстановления вольфрамат-аниона. Главным аргументом против этого предположения служит то, что вольфрам и молибден могут соосаждаться в небольших количествах с металлами, у которых d-орбитали полностью заполнены, например, Zn, Cu, Sn [41, 73]. К сожалению, отсутствуют работы, подтверждающие существование Mo и W в виде самостоятельной фазы либо в виде твердого раствора, что не позволяет однозначно подтвердить факт полного восстановления тугоплавких металлов.

В 40–50-х годах прошлого века существовала гипотеза образования на катоде полупроницаемой пленки оксидов вольфрама, которая пропускает ионы водорода, но задерживает вольфрамат-ионы. Роль металлов группы железа заключается в том, что их ионы, проникая к катоду в менее прочных местах пленки, разрыхляют ее, облегчая разряд вольфрамат-ионов [74, 75]. Позже появилась гипотеза, согласно которой на катоде образуются промежуточные оксиды вольфрама или молибдена и восстанавливаются атомарным водородом, образующимся на металле группы железа, как на катализаторе [76–81].

На основании идей о присутствии оксидной пленки и участия атома никеля в восстановлении тугоплавких металлов появилась радикально-пленочная гипотеза А.Т. Васько. Согласно Васько, электроосаждение сплавов Mo и W делится на три этапа: образование реакционноспособных частиц, в которых металл подгруппы железа имеет степень окисления +1, а тугоплавкий металл +5; образование из этих радикалов на катоде пленки гетерополимолибдатов или гетерополивольфраматов с низкой электронной проводимостью и последующее восстановление компонентов пленки на катоде до металла [15, 41]. Подчеркивается, что осаждение металлов подгруппы железа – это первичный процесс, а тугоплавкий металл выделяется в основном благодаря адсорбции его ионов гидроксоформами металла-осадителя, которыми покрыт электрод.

В последнее время широкое распространение получила теория Подлахи-Лэндольта, основанная на экспериментальных данных по электроосаждению сплава никель-молибден из цитратных электролитов [82–84]. В этих работах высказывается мнение, что разряд молибдена в аммиачно-цитратном электролите протекает в две стадии через образование интермедиата ориентировочно состава  $[\text{NiCitMoO}_2]_{\text{ads}}$ . Предполагается, что соотношение молибдена и никеля в интермедиате (промежуточное соединение) равно 1:1, поэтому содержание Мо в сплаве не может превышать 50 ат. %. Никель восстанавливается самостоятельно на свободной поверхности, не занятой адсорбированным интермедиатом.

Подобных представлений о механизме осаждения молибдена и вольфрама с металлами группы железа придерживаются авторы многих других исследований [21, 55, 66, 85–89]. По данным авторов [82–84], взаимодействие между цитратом и металлами подгруппы железа усиливается при увеличении рН электролита, поэтому повышение рН электролита способствует разряду промежуточных оксидов молибдена.

Позже гипотезу Подлахи – Лэндольта развили израильские ученые под руководством Н. Елиаз и Е. Гилеади [18, 19, 21, 55]. На основании наблюдений зависимости парциальных плотностей тока от концентрации компонентов электролита осаждения сплава Ni-W было высказано предположение, что причиной соосаждения тугоплавких металлов с металлами семейства железа является образование промежуточного гетерополиядерного комплекса типа  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{H})(\text{Cit})]^{2-}$ , в котором комплексообразователь (цитрат) играет решающую роль. К аналогичному выводу пришли авторы работы [90] при осаждении сплава Co-W. Существование аналогичных комплексов подтверждено в глюконатном электролите с помощью УФ-спектроскопии [91] и гель-хроматографии [92].

Подлаха и Лэндольт, группа Гилеади близко подошли к созданию всеобъемлющей модели соосаждения молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа, однако не было учтено то, что в щелочных и нейтральных растворах вольфраматов или молибдатов не наблюдается полярографических волн [15], то есть индивидуальные вольфраматы или молибдаты в этих условиях электрохимически инертны. Более поздние исследования, проведенные методом циклической вольтамперии, показали тот же результат [93]. В то же время существуют работы по электроосаждению сплавов молибдена и вольфрама из

электролитов, в которых комплексообразования тугоплавкого металла не происходит [14, 15, 40, 94], например, из щелочных пирофосфатных электролитов, то есть восстановление тугоплавких металлов в виде сплава происходит не благодаря их взаимодействию с комплексообразователем. Этот факт переносит роль комплексообразователя в электрохимическом восстановлении молибдена и вольфрама на второй план, а инициатором процесса становится прямое взаимодействие молибдатов и вольфрамовых ионами металлов семейства железа.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных фундаментальным основам осаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами семейства железа, в литературе отсутствует ответ на вопрос о причине особенностей структуры таких покрытий.

### **1.2.3 Технологические особенности электрохимического осаждения сплавов тугоплавких металлов**

Первый случай электроосаждения сплава вольфрама описан в литературе Финком и Джонсом [95], хотя исследователи сочли, что получили слой металлического вольфрама. Вскоре после этого пришло понимание, что вольфрам невозможно восстановить до металла из водных растворов и в случае работы Финка и Джонса имело место осаждение сплава железо-вольфрам. В 1935 г. советские ученые Гольц и Харламов подали первый в мире патент по электроосаждению сплава Ni-W из аммиакатной ванны [96]. Авторы патента получили сплав, содержащий до 40 мас. % вольфрама при скорости роста покрытия 50 мкм/ч. Первая публикация по этому вопросу была выпущена в 1936 г. [97]. Несмотря на кажущийся успех, практическое использование аммиакатной ванны невозможно в виду токсичности концентрированных испарений аммиака. Поэтому исследователи в различных странах приступили к разработке других типов электролитов. В настоящее время самым изученным являются цитратные электролиты.

Наиболее полно в литературе рассмотрены процессы электроосаждения сплавов Co-W, Co-Mo, Ni-W и Ni-Mo. Электроосажденные сплавы железа в современной литературе рассматриваются намного реже. По-видимому, это связано с низкой стабильностью электролитов и склонностью ионов железа (+2) к окислению, что

неизбежно ведет к снижению выхода по току. Тем не менее существуют работы по покрытиям из сплавов железа, осажденных из электролитов на основе Fe (III) [29, 34, 39, 98–100].

Электроосаждение сплавов молибдена и вольфрама сопровождается интенсивным выделением водорода ввиду каталитической активности этих сплавов по отношению к данной электрохимической реакции. В литературе отмечается, что скорость выделения водорода количественно пропорциональна содержанию молибдена и вольфрама в сплаве [101–103]. Следовательно, богатые тугоплавким металлом покрытия будут осаждаться с низким выходом по току [15, 18, 82], что говорит о нецелесообразности введения слишком большого количества тугоплавкого металла в состав покрытия.

Состав электрохимически осажденного сплава определяется соотношением парциальных плотностей тока восстановления его компонентов. На эту величину влияет множество параметров электролиза, таких как потенциал электрода, зависящий от приложенной плотности тока, температура электролита, концентрации ионов металлов и гидродинамические условия.

При электроосаждении сплавов вольфрама увеличение плотности тока может привести как к снижению содержания тугоплавкого металла в сплаве [104–106], так и к увеличению [13, 17, 91, 106, 107] или же может не повлиять на него [20, 21, 53, 108]. Столь разнородное влияние плотности тока вполне объяснимо с учетом сложности ионных равновесий в электролите и означает, что поведение системы при повышении плотности тока зависит от прочих факторов, таких как pH, температура и концентрации компонентов электролита.

Со сплавами молибдена наблюдается похожая картина. В ряде работ показано, что повышение плотности тока приводит к обеднению молибденом сплава Co-Mo [46] и Ni-Mo [57, 109–112]. В других исследованиях процесса осаждения покрытий Ni-Mo показана противоположная тенденция [113]. Очевидно, что для разных составов электролита влияние плотности тока различно. Вероятно, для электроосаждения покрытий с молибденом накладываются диффузионные эффекты, зависящие от концентраций компонентов электролита и сильно влияющие на состав покрытия, а также кинетические факторы, связанные со строением восстанавливаемых комплексных ионов.

Для получения покрытий сплавами вольфрама используют электролиты с концентрациями вольфрамат-ионов, сопоставимыми, а чаще всего превышающими, концентрацию металла-осадителя [13, 16, 18, 41]. В то же время для осаждения сплавов молибдена используют невысокие концентрации молибдатов [24, 15, 40, 114–116]. Как правило, их концентрация в несколько раз ниже концентрации ионов металла-осадителя и относится к сантимольному диапазону, редко превышая 0,1 моль/л [45]. Это объясняется тем, что при превышении определенной концентрации молибдатов происходит резкое снижение выхода по току и образование некачественных темных тонкослойных покрытий с низкими механическими свойствами и содержащих значительное количество гидратированных оксидов молибдена в промежуточной степени окисления [58]. Отчасти образование в покрытии большой доли промежуточных оксидов молибдена можно связать с высокой склонностью молибдатов к полимеризации в кислых и нейтральных средах [93, 117, 118]. Во избежание этого используют низкие концентрации молибдатов в электролите, что тем не менее не мешает получать покрытия с высоким содержанием молибдена до 40 мас. % и более. Исходя из малых концентраций молибдатов в электролите, восстановление молибдена в покоящемся электролите происходит с диффузионными ограничениями. Разное влияние плотности тока на состав сплава легко объяснить тем, что в одном случае эти ограничения работают в полную силу, а в других – нет. Например, при введении интенсивного перемешивания происходит линейный рост содержания молибдена в сплавах при повышении плотности тока [82, 119], что доказывает справедливость приведенного объяснения.

Изменение рН приводит к существенному изменению скоростей восстановления ионов соосаждаемых металлов, что оказывает влияние на содержание молибдена и вольфрама [119–122]. Например, при получении покрытий Со-Мо из кислых электролитов с рН 5 и ниже осаждаются сплавы, содержащие до 11,4 ат. % Мо [46], при рН 6,6 – с 48 мас. % молибдена (36 ат. %), однако скорость роста покрытия мала. Из слабощелочных электролитов возможно получить покрытия с очень высоким содержанием молибдена, превышающим 50 ат. % [123], и, соответственно, низким выходом по току и ничтожной скоростью роста. Для Ni-Мо сплавов при осаждении из цитратно-аммиачных электролитов обнаружено, что скорость восстановления никеля возрастает с повышением рН благодаря возрастанию концентрации аммиачного

комплекса никеля, который электрохимически более активен, чем цитратные комплексы  $[\text{NiH}(\text{Cit})]^0$  [124]. При осаждении сплавов вольфрама величина pH также оказывает существенное влияние на их состав [51, 53, 120, 121], поскольку определяет состояние комплексов металлов, степень протонирования и их реакционную способность [125].

Как и при электроосаждении любого сплава, существенное влияние на состав итогового покрытия из сплавов вольфрама оказывает соотношение концентраций ионов соосаждаемых металлов. При концентрации вольфрамат-ионов, превышающей концентрацию ионов металла-осадителя, удается получать богатые по вольфраму покрытия, содержащие 20–25 ат. % для Ni-W, 30–35 ат. % для Co-W и Fe-W, однако выход по току таких сплавов невелик и не превышает 10–15% [49]. Похожая тенденция наблюдается при осаждении сплавов молибдена [46, 126], но при меньших концентрациях ионов молибдена.

Ярким примером осаждения сплавов из разбавленных электролитов является эксперимент, описанный в работе [32]. Электроосаждение проводили в очень разбавленных электролитах: концентрация ионов кобальта не превышала 0,002 моль/л, а молибдена составляла 0,004 моль/л. Электролиз проводили в ацетатном буфере на основе ацетата калия и аммония. Авторам удалось получить сплав кобальт-молибден с 51,6 ат. % Mo без видимых дефектов. Несмотря на успешный опыт, ввиду крайне низкой концентрации солей – источников металлов такая методика нетехнологична.

Для повышения скорости осаждения концентрацию металлов-осадителей повышают до величины 0,1–0,2 моль/л, а концентрацию цитрат-ионов сохраняют на уровне 0,3–0,5 моль/л [127–130]. Такой подход позволяет в несколько раз увеличить выход по току, но, как показано в РХТУ им. Д. И. Менделеева, при долгосрочном использовании электролита имеет отрицательный эффект. Со временем в электролитах с недостатком свободного лиганда образуется труднорастворимый осадок [131], поэтому избыток концентрации цитрат-ионов необходим для стабильности электролита.

В ряде работ [19, 55, 132–134] для осаждения сплавов Ni-W предложен способ повышения содержания вольфрама в сплаве, основанный на осаждении покрытия из электролита без ионов аммония, что позволяет получать сплав с 50 ат. % W, но с малой скоростью осаждения. Общая схожесть технологических закономерностей электроосаждения сплавов тугоплавких металлов говорит о том, что этот метод, вероятно,

применим и к сплаву никель-молибден, но низкая скорость осаждения покрытия делает подход невыгодным с точки зрения промышленного применения.

Содержание тугоплавкого металла в покрытии зависит от типа комплексообразователя. Из органических кислот лимонная кислота обеспечивает более высокое содержание вольфрама, чем винная или малоновая [13]. Из электролитов с неорганическими комплексообразователями, например, пирофосфатных, можно получить сплавы с содержанием не более 40 мас. % тугоплавкого компонента [14, 15, 40, 58].

Существенное влияние как на выход по току сплавов, так и на их химический состав сплавов оказывает концентрация комплексообразователя. Ряд исследователей наблюдали повышение содержания вольфрама при увеличении концентрации цитрата до определенного предела, а затем происходило его снижение [20]. При этом выход по току резко падал при превышении концентрацией цитрата суммы концентраций соосаждаемых металлов. Это объяснено тем, что цитрат связывает ионы никеля в стабильный электрохимически неактивный комплекс  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ , также связываясь в более устойчивые комплексы с вольфрамом, но это объяснение нельзя считать исчерпывающим, поскольку на конфигурацию цитратных комплексов влияет рН среды. На примере лимоннокислых электролитов видно, что выход по току снижается при повышении концентрации свободного лиганда [13, 135] из-за повышения прочности восстанавливаемых комплексных ионов и обогащения сплава тугоплавким металлом, что ускоряет побочную реакцию выделения водорода.

При низких плотностях тока ( $\sim 0,5 \text{ А/дм}^2$ ) увеличение концентрации цитрата от 0,25 до 0,60 М повышает содержание вольфрама с 10 до 33 ат. % [18]. При более высокой плотности тока ( $\sim 1,5 \text{ А/дм}^2$ ) содержание вольфрама с ростом концентрации цитрат-ионов, напротив, снижается. Следует отметить, что при малой плотности тока возможно неполное восстановление вольфрама и образование кислородсодержащих примесей [15, 24, 40, 42], поэтому их применение нецелесообразно.

Для получения покрытий сплавами вольфрама используют электролиты с концентрациями вольфрамат-ионов, сопоставимыми, а чаще всего превышающими, концентрацию металла-осадителя [13, 15, 16, 18, 126]. С увеличением плотности тока содержание вольфрама в гальванических сплавах повышается [20, 21].

Электроосаждение сплавов тугоплавких металлов проводят, как правило, из электролитов с относительно высокой температурой в 50 °С – 90 °С, что отражено в широком спектре работ, примерами которых могут быть [29, 54, 133, 134, 136–140].

Нагрев электролитов по-разному влияет на электроосаждение различных сплавов. Увеличение температуры электролита улучшает выход по току сплава Ni-W и повышает содержание вольфрама в покрытиях [17, 22, 135]. Никель-молибденовые покрытия подчиняются той же тенденции [141]. Сплавы кобальта проявляют более сложное поведение. Повышение температуры при осаждении Co-Mo снижает содержание молибдена в сплаве, но повышает выход по току [124]. При электроосаждении Co-W покрытий происходит рост выхода по току, в особенности для больших плотностей тока осаждения, и повышает содержание вольфрама в сплаве [104, 142]. В работе [143] отмечено, что светлые покрытия металлического вида получались только при комнатной температуре, а при повышенной (40 °С и 60 °С) осаждались темные тонкие слои, что говорит о включении большого количества неметаллических примесей. Вероятно, такое разнородное влияние температуры электролита обусловлено его составом и тем, какое количество тугоплавкого металла включается в покрытие.

При электроосаждении сплавов на основе никеля часто используют добавку ионов аммония, которые выполняют роль буфера – стабилизатора рН прикатодного слоя и второго комплексообразователя. Для осаждения кобальтовых сплавов часто используют добавку борной кислоты [50, 54, 129, 142, 144]. Однако борная кислота не всегда справляется с интенсивным подщелачиванием прикатодного слоя, характерным для электроосаждения сплавов тугоплавких металлов, и многие исследователи все же вводят соли аммония в цитратные электролиты осаждения сплавов на основе кобальта.

При электроосаждении сплавов железа в качестве буферного агента в щелочных электролитах иногда используют гидрокарбонат натрия [29], борную кислоту [145] или вовсе не применяют буферной добавки [45]. Иногда используют ионы аммония, которые вводят как в составе солей молибдена [146], так и в виде хлоридов или сульфатов [35].

В качестве буферной добавки могут быть использованы аминокислоты, однако их введение в электролит может приводить к включению углерода, что приводит к образованию карбидов и снижению выхода по току. Это подтверждается исследованием

[147], в котором показано, что добавка лаурилсульфата натрия либо аргинина приводит к включению углерода в покрытие Co-W и снижению выхода по току.

Введение цитрата аммония в сульфатные электролиты повышает содержание вольфрама [148]. В работе [55] оценено влияние сульфата никеля в цитратный электролит осаждения Ni-W покрытий на их морфологию и состав. Примечательно, что введение сульфата никеля в количестве 124 ммоль/л снижает содержание вольфрама с 31 до 27 ат. %. Несмотря на значительное количество вольфрама, сплав имеет весьма низкую микротвердость около 450 HV, что косвенно свидетельствует о снижении внутренних напряжений в покрытии за счет влияния сульфат-ионов и об относительно крупном размере зерна, что нежелательно.

Классические добавки для снижения напряжений типа сахарина оказывают относительно слабое влияние на остаточные напряжения в сплавах металлов подгруппы железа с тугоплавкими металлами [149], не влияя ни на состав, ни на морфологию покрытия. Блескообразователи, например, 1,4-бутиндиол, позволяют получать блестящие покрытия как в случае никеля, так и в случае его сплава с вольфрамом, но более чем в 2 раза повышают внутренние напряжения, несколько снижая содержание вольфрама. Таким образом, введение блескообразователей нежелательно.

В целом единственное практически ценное назначение добавок в электролиты осаждения сплавов Mo и W – стабилизация pH, остальные типы добавок либо не имеют желаемого действия, либо имеют серьезные побочные эффекты.

#### **1.2.4 Структура и свойства бинарных электрохимических покрытий из сплавов тугоплавких металлов**

Электрохимические сплавы молибдена и вольфрама формируются в виде пересыщенных сверхравновесных твердых растворов, что позволяет сравнивать их с аналогичными быстрозакаленными сплавами [150]. Очевидно, что термическая обработка покрытий также влияет на их свойства, причем механизмы могут быть различны: от удаления водорода до выделения различных упрочняющих фаз.

### 1.2.4.1 Размер зерна электрохимически осажденных сплавов молибдена и вольфрама

Размер зерна гальванических покрытий зависит от природы металла и его плотности тока обмена, перенапряжения, обусловленного плотностью и присутствием комплексообразователей, а наличием в электролите поверхностно-активных веществ, температурой электролита [39, 151–153]. В некоторых случаях на размер зерна покрытия влияет природа металла основы [154].

Как правило, сплавы молибдена и вольфрама осаждаются в виде нанокристаллических слоев. Это обнаружено для всех бинарных систем, содержащих металлы семейства железа и молибден или вольфрам. Примерами работ, в которых это показано для системы Co-W, являются [107, 155], для Ni-W – работы [17, 19, 156], для Ni-Mo [18, 110, 113], для Co-Mo [46, 86, 115], Fe-Mo [34, 157] и Fe-W [34, 108, 158, 159].

Размер зерна в гальванопокрытиях из сплавов молибдена и вольфрама зависит от различных параметров, в число которых входит плотность тока, концентрация комплексообразователей, температура электролита. Однако главным фактором, определяющим размер зерна, является химический состав сплава. Независимо от того, о какой системе идет речь, по мере увеличения содержания тугоплавкого металла размер зерна снижается. Например, в электролитических сплавах Ni-W, содержащих 3,9 ат. % вольфрама, средний размер зерна составляет 80 нм [160], при 15 ат. % всего 5–10 нм [18], а в сплавах с 26,6 ат. % вольфрама снижается до 3 нм. Снижение размера зерна с увеличением содержания молибдена или вольфрама в сплаве нашло подтверждение для всех бинарных сплавов тугоплавких металлов: Ni-Mo [60, 161], Ni-W [16, 17], Fe-Mo [162], Fe-W [37, 163], Co-W [107], Co-Mo [164].

При достижении определенной пороговой концентрации тугоплавкого компонента происходит аморфизация покрытия. Для Ni-W эта концентрация составляет 20 ат. % [17, 21, 134, 165], для Ni-Mo 22 ат. % [110], сплав Co-Mo становится аморфным при 35 мас. % Mo [86]. По разным данным, порог аморфизации для Co-W составляет от 12 ат. % [166], то есть 30 мас. %, хотя есть сведения о кристаллических покрытиях Co-W и с большим содержанием вольфрама. Так, в [167] показано, что аморфизация наблюдается при 21 ат. %, а в [106] переход к аморфному состоянию обнаружен при достижении 24–26 ат. % W

(50–51 мас. %). В целом пороговое содержание тугоплавкого металла лежит либо в области гомогенности интерметаллидной фазы с максимальным стехиометрическим числом атомов металла семейства железа, либо, в случае Co-W, выше этого предела.

Другим фактором, определяющим размер зерна гальванических сплавов молибдена и вольфрама, хотя и в меньшей степени, чем химический состав, является плотность тока. Как правило, повышение плотности тока способствует обогащению покрытия тугоплавким металлом, и выделить влияние только режима осаждения, зафиксировав состав, становится физически невозможным. В редких случаях наблюдается слабое влияние плотности тока на состав покрытия и становится возможным оценить влияние только этого параметра на размер зерна. Так, для сплава Fe-W [108] в диапазоне плотности тока от 1 до 3 А/дм<sup>2</sup> состав сплава был практически постоянным, и размер зерна сплава также сохранял постоянство. Это показывает, что влияние плотности тока на размер зерна сплавов вольфрама и молибдена косвенное и обусловлено увеличением содержания тугоплавкого элемента.

#### **1.2.4.2 Фазовый состав нетермообработанных сплавов**

Известно, что структура электроосажденных сплавов часто отличается от равновесной, описанной диаграммами состояния [8, 14, 15, 168], однако некоторые пары металлов при электроосаждении способны образовывать уникальные пересыщенные твердые растворы, иногда с аморфным строением. К таким сплавам относятся бинарные сплавы бора, фосфора, молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа [34, 138, 169].

Как правило, сплавы тугоплавких металлов представляют собой твердые растворы с кристаллической решеткой наиболее устойчивой модификации металла-осадителя. Сплав Co-W часто осаждается в виде твердых растворов на основе ГПУ-кобальта [44, 56, 147], хотя есть сведения и о твердых растворах на основе кубической модификации кобальта. По данным авторов [147], при достижении примерно 7,6 ат. % W происходит смена типа решетки на ГПУ. В работе Н. Цинцару [56] при осаждении на углеродистую сталь наблюдалась ГПУ-решетка у сплава с меньшим (2–4 ат. %) содержанием вольфрама, рефлексов кубического кобальта на дифрактограммах в цитируемой работе

не обнаружено, что противоречит выводам [147]. Все же большинство результатов, полученных мировым ученым сообществом, говорит о том, что кобальт-вольфрамовые сплавы стремятся осаждаться в виде ГПУ твердых растворов. Сплавы Co-Mo также формируются с кристаллической решеткой ГПУ-кобальта [24, 114, 170].

В случае никель-вольфрамовых покрытий также наблюдается образование пересыщенных твердых растворов. При низком содержании вольфрама формируются слои, состоящие из равновесного твердого раствора вольфрама в ГЦК-никеле [21]. При осаждении покрытий с содержанием вольфрама более 11,8 ат. % в соответствии с диаграммой состояния синтезируемый твердый раствор является пересыщенным [10, 17, 165]. Структура сплавов молибдена также строится на основе решетки металла-осадителя. Подтверждено, что Ni-Mo сплавы имеют кристаллическую решетку ГЦК-никеля [110, 112, 171].

Сплавы на основе железа не являются исключением из общего правила и осаждаются в виде твердого раствора на основе железа с ОЦК-решеткой [15, 34].

Несмотря на то что сплавы тугоплавких металлов стремятся осаждаться в виде твердых растворов, в ряде специфических случаев наблюдалось образование интерметаллических фаз. В этих условиях осаждение покрытия протекает крайне неактивно, основным процессом является выделение водорода. Для практического применения использовать осаждение в таких условиях нецелесообразно, но само явление представляет собой интересный научный факт. Так, в работе [133] описано, что сплав Ni-W с 20–22 ат. % осажденный при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C} - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  содержал некоторое количество фазы  $\text{Ni}_4\text{W}$ . На рентгенограмме, приведенной в статье, данная фаза представлена лишь одним пиком, соответствующим ориентации (130). При этом выход по току покрытия был настолько низок, что для получения покрытия толщиной 25 мкм пришлось вести процесс более суток. Естественно, с технологической точки зрения такой способ получения защитного покрытия невыгоден. Аналогичный результат был получен в работе [172]. Юнес наблюдала образование орторомбической фазы NiW при концентрации вольфрама в сплаве более 40 ат. % [19, 134]. Позже Юнес сообщила об электроосаждении объемноцентрированного тетрагонального  $\text{NiW}_2$  [21].

Похожие данные существуют и в отношении сплавов Co-W. По сведениям авторов [56], сплавы с 36 ат. % вольфрама, даже нетермообработанные, содержат интерметаллид

$\text{Co}_3\text{W}$ . В то же время в соответствии с диаграммой состояния они должны состоять из смеси  $\text{Co}_3\text{W}$  и  $\text{Co}_7\text{W}_6$  [25].

При электроосаждении сплавов молибдена и вольфрама в покрытие иногда включаются неметаллические примеси [14, 24, 33, 34, 40]. Зафиксированы случаи, когда это снижало эксплуатационные свойства покрытий. Так, в работе [173] показано, что при введении в сплав никель-молибден некоторого количества оксида молибдена существенно снижаются коррозионная стойкость покрытия.

Неметаллические примеси могут включаться во все электроосажденные сплавы металлов группы железа. Наиболее склонной к захвату кислорода в покрытие являются покрытия системы железвольфрам, в которых наблюдалось до 52,5 ат. % кислорода [174]. Наиболее весомым фактором, вызывающим включение кислорода в покрытие, является соотношение концентраций ионов железа к концентрации ионов вольфрама. Чем оно ниже, тем выше вероятность включения кислорода. Эти данные подтверждены и применительно к покрытиям Fe-Mo [34].

Включение кислорода обнаружено также для кобальтовых сплавов. При получении сплава Co-Mo [175], несмотря на то что осаждение вели из растворов на основе цитрата аммония, в покрытии обнаруживалось до 11,9 мас. % кислорода. Следует, однако, отметить, что в [175] осаждение вели при pH 4,0. Аналогичный пример известен и для сплава системы Co-W [43, 44]. Никель-молибденовые и никель-вольфрамовые покрытия также могут иметь в своем составе кислородсодержащие фазы [15, 40].

В некоторых работах, например [66, 108], отмечено, что в сплавы, полученные из цитратных электролитов, внедряется углерод, источником которого являются цитрат-ионы. Введение аминокислот также приводит к внедрению атомов углерода [147]. В работе [176] методом рентгеновской дифракции показано, что при осаждении из цитратного электролита в сплаве никель-вольфрам в ряде случаев образуется некоторое количество карбида  $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ .

### 1.2.4.3 Механические свойства сплавов тугоплавких металлов

Одним из главных преимуществ сплавов тугоплавких металлов с металлами семейства железа является их высокая микротвердость, даже без термообработки.

Покрyтия из этих сплавов обладают более высокой микротвердостью, чем индивидуальнo осажденные никель, кобальт или железо, и даже более высокой, чем микротвердость молибдена или вольфрама. Это связывают как с твердорастворным упрочнением, так и с нанокристаллическим строением таких покрyтий.

Сплав Fe-W, содержащий 54% вольфрама, имеет микротвердость 4,8 ГПа, а 88 % вольфрама – 8,7 ГПа [14]. В то же время, по данным [34], при 40 мас. % W, сплав имеет микротвердость 650 HV (6,4 ГПа). Это позволяет заключить, что механические свойства покрyтий Fe-W определяются не только содержанием легирующего элемента, но и условиями их формирования и внедрением кислородсодержащих соединений. Железо-молибденовые покрyтия обладают более скромными свойствами. При содержании молибдена 35–40 мас. % их микротвердость составляет 450 HV [34, 177]. По данным [162], микротвердость Fe-Mo сплава проходит через максимум примерно при 20 мас. %, который составляет примерно 530 HV.

Никель-вольфрамовые покрyтия, содержащие 20–21 ат. % W, обладают микротвердостью примерно 650–660 HV [17, 133]. Покрyтия, содержащие 25 ат. % вольфрама, достигают микротвердости 750 HV [178], но при этом очень хрупки. Данные по микротвердости Ni-Mo покрyтий сильно разнятся. В одних работах говорится о низкой микротвердости для сплавов с 23 мас. % (15,5 ат. %) Mo, составляющей 285 HV [112], или для сплавов с 13 ат. % Mo, микротвердость которых определена равной 287 HV [171]. В других работах показано, что сплавы Ni-Mo при могут достигать микротвердости 770 HV всего при 16 мас. % (10,5 ат. %) Mo [57] или 820 HV при 17 мас. % (11,2 ат. %) [179]. При 25 мас. % Mo авторы [162] наблюдали микротвердость 600 HV.

Очевидно, что механические свойства электролитических Ni-Mo покрyтий чувствительны к условиям их получения в гораздо большей степени, чем к содержанию молибдена. С учетом склонности молибдена к образованию полимерных оксидов можно предположить, что низкие механические свойства при высоком содержании молибдена в покрyтии являются следствием внедрения аморфных оксидов.

Кобальт-вольфрамовые покрyтия без термообработки при 35 мас. % достигают микротвердости 680 HV [50]. В других работах величина микротвердости близких по составу покрyтий определена равной 486 HV [54] и 513 HV [139].

Покрyтия кобальт-молибден обладают меньшей микротвердостью, чем кобальт-вольфрамовые сплавы. По сведениям [123], наибольшая микротвердость достигается при 14 мас. % Мо и составляет 360 HV. Гомез с соавторами для сплава Co-11 мас. % Мо получили величину микротвердости 245 HV [180]. По другим данным, сплав близкого состава 12 мас. % Мо имеет более высокие свойства 750 HV [181]. По данным [182, 183], микротвердость Co-Мо гальванического сплава составляет примерно 450 HV при 12–14 ат. % Мо. Это говорит о том, что для сплавов Co-Мо, помимо содержания молибдена, существует как минимум еще один дополнительный фактор, влияющий на свойства.

Для всех электролитических сплавов молибдена и вольфрама характерны большие механические напряжения. Изучение влияния различных параметров электроосаждения на внутренние напряжения в сплавах молибдена и вольфрама показало, что обычно те факторы, которые способствуют увеличению содержания тугоплавкого металла в сплавах, уменьшают внутренние напряжения [15], но приводят к увеличению содержания неметаллических примесей.

На механические свойства сплавов тугоплавких металлов ввиду малого размера зерна оказывает влияние не столько движение дислокаций в кристалле (как в крупнозернистых металлах), сколько движение межзеренных границ [184, 185]. Согласно Т. Ямасаки [16], при уменьшении размера зерен сплава Ni-W до нескольких нанометров обеспечивается свободное скольжение межзеренных границ, зерна не препятствуют друг другу при движении. Это приводит к значительному повышению пластичности и некоторому снижению микротвердости сплава. Из-за высокой объемной доли межзеренных границ наличие в сплаве каких-либо примесей способно повлиять на механические свойства материала в гораздо большей степени, чем в крупнокристаллических материалах. Это объясняет разночтения в микротвердости покрытий, наблюдаемых разными исследователями.

В возникновении напряжений определенную роль играет также выделение водорода. Существует мнение, что большая часть водорода, абсорбированного металлом, сосредоточена на межзеренных границах и в дефектах кристаллической решетки [186]. Атомы тугоплавких металлов, внедряясь в кристаллическую решетку железа, кобальта или никеля, вызывают искажения, создавая множество дефектов различного рода, в которые возможно внедрение водорода. Удаление водорода низкотемпературной

термообработкой значительно улучшает механические свойства покрытий [16], увеличивая прочность электроосажденных пленок.

Сравнительные исследования износостойкости сплавов Fe-W, Co-W и гальванического хрома показали, что Fe-W проявил низкую износостойкость, в то время как хром и Co-W показали в 6 раз более высокую характеристику [108]. Вестон с соавторами установил, что износостойкость Co-W покрытий намного превышает износостойкость кобальта и электроосажденного хрома [91]. Сплавы с малым содержанием тугоплавких металлов обладают невысоким коэффициентом трения. Так, в [187] определен коэффициент трения для сплава Ni-5 мас. % Mo, который составил 0,24. Сплавы на основе железа (Fe-26 ат. %W) подвергаются активному трибоокислению при сухом трении, в то время как в присутствии смазки проявляют высокую износостойкость [188].

#### **1.2.4.4 Коррозионное поведение бинарных сплавов молибдена и вольфрама**

Электроосажденные сплавы молибдена и вольфрама обладают высокой плотностью тока обмена реакции выделения водорода, в особенности Ni-Mo. Еще в 1980-е годы были предприняты успешные попытки их использования в качестве электродного материала для гидронных источников тока [40, 94]. Электрокаталитическая активность сплавов молибдена и вольфрама обуславливает механизм коррозии этих материалов [29]. В литературе покрытия из сплавов Mo и W позиционируются как коррозионно-стойкие, однако конкретные данные по скорости коррозии весьма скудны.

Известно, что для сплавов молибдена повышение содержания тугоплавкого металла с 23 до 45 мас. % увеличивает плотность тока обмена выделения водорода в щелочной среде с  $0,06 \times 10^{-5}$  до  $4,99 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> [189]. Козин получил величину плотности тока обмена водорода на сплаве Ni-35 мас. % Mo  $4,97 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> в щелочном электролите при температуре 65 °С [190]. На более богатых по молибдену сплавах с 28,5 ат. % Mo было обнаружено, что при температуре 90 °С водород выделяется по механизму замедленной рекомбинации, наклон тафельской прямой составляет 21 мВ [102]. Все это говорит о том, что коррозия сплавов молибдена и вольфрама протекает с водородной деполяризацией.

Сплавы вольфрама редко переходят в пассивное состояние [191–193], в особенности в кислой среде. В то же время это имеет и положительную сторону: в парах трения коррозия таких покрытий не усиливается [192], они также не должны подвергаться щелевой коррозии.

Сплавы железо-молибден (35 мас. % Мо) обладают высокой коррозионной стойкостью в отсутствие хлорид-ионов независимо от pH среды [194]. В нейтральном растворе 3% NaCl эти покрытия имеют скорость коррозии 0,04 мм/год. Железо-вольфрамовые покрытия с весовым содержанием вольфрама 40% в той же среде обладают близкой скоростью коррозии [34], в то время как Ст3 корродирует со скоростью 0,93 мм/год.

Изучая коррозионное поведение покрытий Co-W различного состава иранские ученые [50] методами измерения электрохимического импеданса и снятия поляризационных кривых показали, что наиболее стойким к коррозии в 3,5% NaCl является покрытие с 21,5 мас. % вольфрама. В пересчете на единицы толщины скорость коррозии покрытия составляет примерно 7–8 мкм/год. Покрытия с малым содержанием тугоплавких металлов склонны к торможению коррозии NaCl со временем экспозиции. Так, потенциал коррозии сплава Co-7 мас. % Мо за 240 часов смещается более чем на +400 мВ [195]. Вероятно, это обусловлено образованием оксидной пленки на поверхности покрытия.

Сообщается, что Ni-W обладает высокой стойкостью в сильных окислительных кислотах [19–21]. Скорость коррозии аморфного сплава Ni-W в соляной кислоте при 30 °C в 40 раз меньше, чем скорость коррозии стали 304, часто применяемой в промышленности [196].

Поляризационные исследования в 1 М серной кислоте [197] показали, что покрытия Ni-W с 22 мас. % вольфрама имеют выраженную зону активного растворения с относительно высокой плотностью тока, в то время как при содержании вольфрама 52 мас. % плотность тока активного растворения лишь ненамного превышает плотность тока пассивного состояния.

В работах [197, 198] показано, что сплавы Ni-W и Co-W обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью в среде NaCl при небольшом содержании вольфрама

(8 ат. %), другие же исследователи сообщают, что сплавы Ni-W с 11 и 21 ат. % вольфрама имеют близкую коррозионную стойкость в растворе NaCl [191].

В работе [199] методом снятия поляризационных кривых проведены исследования коррозионной стойкости никель-вольфрамовых покрытий в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в зависимости от содержания в них вольфрама. В результате опытов выявлено, что плотность тока коррозии сплава, содержащего лишь 3 ат. % W, в 2–2,5 раза ниже, чем у никеля, а для сплава с 19 ат. % W, скорость коррозии возрастает уже в 10 раз. Из анодных поляризационных кривых, представленных авторами, следует, что сплавы пассивируются плохо. Слабая пассивация никель-вольфрамовых покрытий подтверждается исследованиями [200], в которых рассматривалось коррозионное поведение сплавов с различным содержанием вольфрама в 3,5 % NaCl с pH 3 и pH 10. В указанных условиях сплавы, содержащие от 5 до 22 ат. % вольфрама, пассивировались слабо. Даже отделенные от металла основы пленки сплава Ni-W проявляют склонность к активному растворению [202].

В работе [191] пришли к выводу, что скорость коррозии стальных образцов с покрытиями Ni-W зависит в большей степени от технологии их получения, чем от химического состава. Как правило, коррозия протекает по границам трещин, но, если таковых нет, наблюдается равномерная коррозия сплава. Ni-W покрытия проявляют стойкость к питтинговой коррозии в 0,5 М растворе NaCl.

Для сплава Ni-W наибольшую коррозионную стойкость проявляют сплавы, богатые вольфрамом, однако по истечении времени скорость коррозии увеличивается. Наибольшую стойкость при длительных экспозициях проявляют покрытия, состоящие из единственной фазы твердого раствора [199]. Коррозионная стойкость богатых вольфрамом сплавов в кислых и нейтральных средах снижается в ряду Ni-W, Co-W, Fe-W [129, 159, 191]. Последнее заключение позволяет сделать выбор в пользу системы никель-вольфрам как основы для создания коррозионностойких и износостойких покрытий.

Плотность тока коррозии сплава Ni-30 мас. % Mo в 0,5 М NaCl составляет  $2,3 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, а для Co-55 мас. % Mo –  $7,4 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> [66]. По данным [201], покрытие Co-Mo того же состава корродирует в среде 0,5 моль/л NaCl со скоростью 21–24 мкм/год, что является довольно высоким значением. В 0,5 М NaCl покрытие Ni-5.4 мас. % Mo имеет

ток коррозии  $3,7 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, в то время как для хромовых покрытий эта величина составляет  $8,1 \times 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> [187]. Введение неметаллов в покрытие, таких как фосфор или бор, приводит к смещению потенциала коррозии в положительную сторону, что увеличивает коррозионную стойкость [197].

Исходя из приведенных данных по коррозионной стойкости покрытий из сплавов Mo и W видно, что результаты, полученные разными исследователями, часто не согласуются между собой. Можно заключить, что на коррозионные свойства гальванопокрытий из сплавов молибдена и вольфрама влияет некий фактор, который различается в приведенной выборке публикаций. Важно отметить, что покрытия, исследованные на коррозионную стойкость разными научными группами, были получены в различных условиях и, несмотря на близкий химический состав, могут иметь разную структуру и разные примеси.

Известно, что аморфные сплавы метастабильны, в особенности пересыщенные твердые растворы. Формирование нанокристаллических покрытий также приводит к формированию большого количества межзеренных границ, в которых запасен значительный избыток свободной энергии, что может провоцировать высокую локальную скорость коррозии. Однако правильно выбранная термообработка способна релаксировать избыток свободной энергии за счет увеличения размера зерна и повысить коррозионную стойкость. Этот тезис подтверждается некоторыми наблюдениями. Трехкомпонентные вольфрамсодержащие сплавы, обладающие невысокой стойкостью в среде NaCl, проявляли коррозионную стойкость после термообработки. По результатам испытаний в камере соляного тумана, введение железа в сплав Co-W снижает коррозионную стойкость покрытия в 10–100 раз [202]. Аналогично покрытия Fe-Ni-35 мас. % W в камере нейтрального соляного тумана выдерживали не более одного часа [203]. Тем не менее, после термообработки покрытие выдержало 120 ч без видимых повреждений.

### **1.2.5 Влияние термической обработки покрытий из сплавов тугоплавких металлов на их структуру и свойства**

Поведение гальванопокрытий из сплавов молибдена и вольфрама при термообработке исследуется давно [13, 15], но систематических исследований, обосновывающих выбор температуры и продолжительности отжига, проведено не было, а исследования структурных превращений неполны. Это не позволяет ни определить оптимальные условия термической обработки покрытий, ни спрогнозировать их эксплуатационные свойства. Тем не менее накопленный научным сообществом опыт весьма полезен и позволяет конкретизировать задачи экспериментальных исследований.

Во множестве работ показано, что термообработка приводит к повышению микротвердости покрытий, содержащих как сверхравновесное количество тугоплавкого элемента, так и равновесное. В первом случае повышение микротвердости объясняется выделением интерметаллических фаз [13, 15, 16, 138], во втором в качестве объяснения использован тезис о разложении неметаллических примесей (оксидов) [15], которые разупрочняют неотожженные покрытия. Данный тезис сомнителен, поскольку сплавы с малым содержанием тугоплавких металлов наименее склонны к включению оксидов.

При низкотемпературном отжиге гальванопокрытий происходит удаление водорода, поглощенного металлом в процессе электроосаждения. При электроосаждении сплавов молибдена и вольфрама, помимо восстановления ионов целевых металлов, всегда протекает побочный процесс электрохимического выделения водорода. В зависимости от химического состава осаждаемого покрытия доля тока, расходуемого на этот процесс, может варьироваться от нескольких процентов до 70–80%. Это неизбежно приводит к наводороживанию сплава. Содержание водорода в покрытии может достигать существенных величин, например, покрытие железо-вольфрам во время осаждения может поглощать до  $15 \text{ см}^3/\text{г}$  водорода [204], что негативно сказывается на свойствах покрытия.

Для удаления водорода в работе [16] было исследовано влияния низкотемпературного отжига на  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , который не приводит к структурным изменениям, но за счет удаления водорода повышал пластичность покрытия.

Кристаллизация интерметаллических фаз в покрытиях на основе сплавов тугоплавких металлов изучена относительно слабо. Причина этого кроется в том, что большинство исследователей изучали электрохимические аспекты нанесения таких покрытий, не вдаваясь целенаправленно в материаловедческую составляющую вопроса. Наиболее изученными системами являются Ni-W и Co-W, хотя в литературе и по этим системам существуют несоответствия.

По данным ДСК-измерений, подтвержденным измерением магнитных свойств [205], фазовые превращения в сплаве Ni-20 ат. % W наблюдаются в диапазоне температур от 400 °C до 500 °C. При этом пики на ДСК-кривой при температуре 431 °C и 445 °C были объяснены образованием фазы Ni<sub>4</sub>W. В то же время в [178] при исследовании длительного отжига 24 ч на структуру покрытия Ni-20 ат. % W показано, что до 600 °C образования новых фаз не происходит. В работах [17, 206] было установлено, что для сплава Ni-W с содержанием вольфрама 22,5–25 ат. % кристаллизация указанных фаз происходит при гораздо более высоких температурах: при 709 °C происходит кристаллизация ГЦК твердого раствора вольфрама в никеле, а при 829 °C – распад твердого раствора с выделением Ni<sub>4</sub>W.

Известно, что при длительном высокотемпературном отжиге покрытий Ni-W с содержанием вольфрама 20 ат. % в течение 24 ч происходит кристаллизация нескольких интерметаллидных фаз. Так, в работе [178] установлено, что при отжиге при 800 °C в течение 24 ч в покрытии кристаллизуются фазы Ni<sub>4</sub>W и NiW. Также обнаружена фаза с высоким содержанием вольфрама около 70–80 ат. %, предположительно оксид W<sub>1,3</sub>Ni<sub>0,24</sub>O<sub>4</sub>.

Отжиг сплава Co-27 ат. % W при температуре 600 °C приводит к существенному повышению микротвердости от 540 до 1185 HV [202]. При этом происходит выделение интерметаллидов Co<sub>3</sub>W [138]. Однако сведений о влиянии температуры отжига на фазовый состав и структуру покрытий практически нет.

Помимо повышения микротвердости, термообработка улучшает коррозионную стойкость сплавов молибдена и вольфрама [203, 207]. В соответствии с данными поляризационных измерений [208], для Co-32 мас. % W термообработка при температуре 400 °C обеспечивает коррозионную стойкость покрытия на уровне хромового [50]. Испытания в соляном тумане в течение всего 72 ч, по мнению авторов, показали

аналогичный результат. Однако ввиду малого срока экспозиции образцов в камере соляного тумана делать долгосрочные прогнозы о ресурсе таких покрытий нельзя. В работе [54] показано, что для сплавов Co-W наиболее эффективна обработка при 500 °C и выше. Аналогично покрытиям Co-W термическая обработка улучшает коррозионную стойкость Ni-W сплавов [197, 209], что объяснено релаксацией механических напряжений.

Покрытия железо-вольфрам с 30 ат. % W изначально имеют практически аморфное строение. Термообработка в вакууме в течение 4 ч при температуре 400 °C не приводит к структурным изменениям, но при 600 °C начинается кристаллизация интерметаллида  $Fe_2W$  и твердого раствора вольфрама в  $\alpha$ -железе. После термообработки при 1000 °C обнаруживалась фаза  $FeWO_4$ , что говорит о значительном содержании кислорода в исходном покрытии [158]. Иногда в результате термообработки покрытий Fe-W происходит образование смешанных карбидов вольфрама и железа  $Fe_3W_3C$  и  $Fe_6W_6C$  [163].

Проведенный обзор демонстрирует, что в области электрохимического получения сплавов Mo и W существует значительный теоретический и практический задел, исследованы некоторые структурные особенности получаемых покрытий, но отсутствует объяснение причин формирования нанокристаллической или аморфной структуры и, что очень важно, стремления этих сплавов к формированию твердых растворов, даже пересыщенных. Термообработка и кристаллизация этих сплавов изучены отрывочно, что требует дополнительных материаловедческих исследований. Несмотря на это, можно констатировать, что рассматриваемые сплавы имеют потенциал как прекурсоры для синтеза композиционных покрытий.

### **1.3 Композиционные покрытия, полученные из электролитов с дисперсной фазой**

Первые композиционные покрытия, полученные прямым соосаждением металла с инородными частицами, были синтезированы в 1928 г. в США. Это были медно-графитовые композиции, нанесенные на автомобильные подшипники [1]. Несмотря на солидный возраст метода прямого электрохимического соосаждения металлов с твердыми частицами, этот подход является активно развивающейся областью

исследований в гальванотехнике, поскольку позволяет постоянно создавать либо новые композиции «металл – частица», либо новые методы повышения эффективности такого соосаждения.

Прямое электроосаждение композиционных покрытий получило развитие в 1960–1970-х годах, особенно в Европе [6]. Большая часть литературы этого периода посвящена металлокерамическим покрытиям, содержащим карбиды, нитриды или бориды, такие как SiC или WC. Важным примером является разработка композитных покрытий Ni-SiC для концов ротора двигателей Ванкеля и внутренних поверхностей цилиндров автомобильных двигателей. Первое применение покрытий Ni-SiC было осуществлено BMW, а затем Porsche AG [2]. В 1970-х годах был проявлен интерес к более широкому спектру никелевых покрытий, содержащих корунд, графит и полимеры, такие как ПТФЭ, например, для снижения коэффициента трения и защиты от коррозии. С 1970-х годов появляются специализированные области применения, такие как производство полупроводников, водоподготовка и электроды топливных элементов.

Ярким примером практического использования композиционных покрытий в настоящее время является покрытие Nisom, представляющее собой электрохимически осажденный композит системы Ni-SiC [210]. Покрытия Ni-SiC известны также под маркой Nikasil и используются для упрочнения рабочей поверхности цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Производитель заявляет, что покрытие обладает микротвердостью до 625 HV и низким коэффициентом трения.

Научным сообществом исследовано множество сочетаний различных металлов с самыми разными веществами. В зависимости от предполагаемого назначения покрытия в качестве матриц чаще всего используются металлы семейства железа [211–214], цинк [215–218], олово [219], медь [220, 221], серебро [222, 223]. Активно исследуется электроосаждение композиционных покрытий с матрицей из сплавов, таких как Ni-P [224, 225], Ni-Co [226, 227], медных сплавов [228] или даже сплавов тугоплавких металлов [229–231]. В качестве дисперсной армирующей компоненты чаще всего используют оксиды алюминия [232], титана [233] или циркония [234], реже ниобия [235], карбиды, например, кремния [236], титана [237], вольфрама [238] или хрома [239], бориды [240, 241] и нитриды, такие как нитрид титана [242] или бора [243, 244]. Ряд работ посвящен электроосаждению композитов с углеродными материалами, такими как углеродные

нанотрубки [215, 245], графен или его оксид [246] или алмазы [247–251]. Не обошли исследователи вниманием и классические твердые смазки, внедряя их частицы в металлические покрытия. Примерами могут быть сульфиды молибдена [252] и вольфрама [253]. Иногда встречаются работы по применению полимеров для получения КЭП [254]. Ученые даже исследовали вопросы электроосаждения композиционных покрытий с металлическими включениями [255, 256]. Несмотря на обилие полученных экспериментальных данных, практическое применение нашли лишь очень немногие пары «матрица – частица».

### **1.3.1 Теоретические аспекты включения частиц в катодные покрытия**

Известно, что на свойства КЭП оказывает влияние множество параметров: распределение частиц в объеме электролита, распределение плотности тока на катоде, состав электролита, включая добавки, размер частиц, их форма и заряд, перемешивание электролита [4].

Скорость осаждения КЭП складывается из скоростей двух процессов: фарадеевского, то есть электрохимического восстановления металла, и внедрения частиц. В случае перемещения частиц за счет катофореза и при их полном поглощении растущим металлом скорость их осаждения можно описать эмпирическим законом Хамакера, который описывает изменения толщины покрытия во времени, вызванное движением коллоидных частиц в растворе при электрофорезе [4]. Однако в случае доставки частиц к катоду конвекционным путем, очевидно, этот закон не применим.

Основные факторы, определяющие включение частиц, были известны с начала 1960-х годов. В 1964 Вильямс и Мартин предположили, что частицы переносятся к катоду за счет конвекции при перемешивании электролита [257]. Баззард и Боуден предположили, что частицам, которые столкнулись с поверхностью катода, требуется некоторое время для захвата растущим металлом [2]. Соответственно, активная конвекция электролита должна препятствовать внедрению частиц в электроосаждаемую металлическую матрицу. В 1967 г. Брандес и Голдтроп пришли к выводу, что чисто механический захват частиц маловероятен и должны работать силы притяжения частиц к

поверхности, главным образом электростатические [258], которые фиксируют их на время, достаточное для роста металла вокруг частиц.

В случае формирования КЭП из тонкодисперсных коллоидных растворов с малым эффективным диаметром частиц 10–100 нм содержание частиц в покрытии, как правило, описывается изотермой адсорбции Лэнгмюра. На основании этого Н. Гугльелми была предложена модель включения частиц в покрытие [259]. Эта модель предполагает два последовательных этапа адсорбции. На первом этапе происходит физическая адсорбция, в результате чего формируется слой слабо адсорбированных частиц с высокой степенью заполнения. Во второй стадии участвуют силы электрического поля, за счет чего обеспечивается сильная адсорбция. При этом сильно адсорбированные частицы постепенно окружают и захватывают растущий металл.

Предполагается, что на первом этапе частицы дисперсной фазы все еще покрыты слоем адсорбированных ионов и молекул растворителя, а на следующей стадии существующее на границе раздела сильное электрическое поле освобождает частицы дисперсной фазы от ионной и сольватной оболочек, обеспечивая более сильную адсорбцию. Существует очевидная аналогия между двумя постулируемыми стадиями адсорбции частиц и адсорбции ионов соответственно во внешней и внутренней плоскостях Гельмгольца двойного электрического слоя электрода. К сожалению, эта модель вряд ли применима к системам с крупными частицами.

Существенный вклад в исследования КЭП внес Р. С. Сайфуллин. По Сайфуллину, зарастание частицы металлической матрицей также определяется несколькими параметрами. Разработанная Сайфуллиным модель схожа с моделью Гуглиелми и определяет объемную долю частиц в покрытии как отношение фактической концентрации частиц к плотности дисперсной фазы. Модель Сайфуллина учитывала электрокинетические явления.

Сайфуллин обратил внимание на роль роста металлической матрицы в процессе формирования КЭП. Существует два типа роста металла при образовании КЭП: он может расти под частицей, выталкивая ее на поверхность, а может и обволакивать ее. Во многом это определяется выравнивающей способностью электролита. Чем она выше, тем меньше частиц армирующей фазы будут включаться в КЭП [3]. Это необходимо учитывать при

выборе типа электролита и добавок поверхностно-активных веществ, если их использование необходимо.

При электроосаждении композиционных покрытий может происходить смена механизма электрохимической составляющей процесса [3, 7]. Это позволило выявить еще один фактор, который необходимо учитывать: важное значение для включения частиц имеет рост металлической матрицы. С учетом адсорбции ионов на поверхности частиц осознание этого факта и важности перемешивания электролита позволило Х. Целису с соавторами разработать более полную модель, состоящую из пяти ступеней [260]. Модель включает формирование ионного облака вокруг частицы, конвекционный перенос к катоду, проникновение частицы в гидродинамический слой за счет диффузии, проникновение через диффузионный слой у катода, адсорбцию частицы и восстановление металла. При этом захват частиц металлом происходит за счет восстановления ионов металла из ионного облака вокруг частицы. В соответствии с этой моделью, частицы захватываются металлом только тогда, когда восстанавливается определенное количество адсорбированных ионов, зависящее как от природы частицы, так и от ионного состава электролита.

Позже эти модели были подвергнуты критике в работе [261], в которой подчеркнута их неспособность количественно описывать влияние параметров осаждения, таких как плотность тока, поток электролита на содержание частиц в покрытии.

Преыдущие модели были разработаны для броуновских частиц, то есть частиц размером менее 1 мкм. Поскольку в большинстве случаев частицы порошков, используемых в промышленности, больше этого размера, в 1992 г. Франсаер описал новую модель соосаждения неброуновских частиц [262]. Эта модель основана на анализе траекторий движения частиц, учитывающем конвективный массоперенос и миграцию в сочетании с фиксацией частиц на поверхности.

В работе [263] было показано, что включение частиц нанометрового размера в растущий осадок описывается моделью, учитывающей вклады гравитационных сил и диффузии как функции размера частиц. Беркот с соавторами предложил улучшение модели Гуглиelmi и включил полиномиальную поправку для учета эффектов адсорбции и гидродинамических явлений [264].

К сожалению, все модели соосаждения частиц с металлом не учитывают тех или иных факторов, поэтому исследование электроосаждения композиционных покрытий во многом остается эмпирическим процессом [261]. Несмотря на все попытки составить такую модель, относительно немногие ученые предложили количественные модели для прогнозирования скорости осаждения КЭП или, по крайней мере, для объяснения экспериментальных результатов, и то с допущениями. Из-за того, что на каждый из аспектов осаждения композиционных слоев одновременно влияет несколько технологических параметров, создать строгую математическую модель процесса, описывающую все факторы, пока не удалось. Часть моделей не учитывает размеры и форму частиц, часть игнорирует взаимодействие частиц с металлом, часть не учитывает изменения структуры покрытия и роста металла во времени, некоторые не учитывают коллоидные явления в электролите.

### **1.3.2 Практические особенности осаждения композиционных покрытий**

Как было показано ранее, на процесс соосаждения частиц с металлом влияет множество факторов. Среди них присутствуют как параметры частиц, так и технологические параметры, типичные для традиционной гальванотехники, такие как концентрация электролита, температура, рН, тип и концентрация поверхностно-активных веществ и плотность тока. Важное значение имеет гидродинамический режим ванны, а также геометрия электродов и их расположение.

При осаждении КЭП в качестве дисперсной фазы чаще всего используются порошки нано- и субмикронного размера, что при подборе поверхностно-активных веществ позволяет стабилизировать коллоидный электролит, что отражено, например, в работах [214, 237, 265, 266]. Однако становится очевидным, что этот подход крайне селективен и ограничивает объемную долю дисперсной фазы в электролите. В соответствии с теорией Смолуховского, существует предел объемной доли дисперсных частиц в электролите, выше которого нарушается агрегативная устойчивость и начинается процесс коагуляции. Эта предельная концентрация зависит от природы электролита и вещества частиц и, как правило, составляет несколько граммов на литр [219]. При этом содержание частиц в покрытии также весьма ограничено и редко

превышает 6–7 объемных процентов [219, 237, 267]. Г. В. Гурьянов, обобщая опыт эксплуатации электролитов-суспензий и имеющиеся литературные данные, показал, что для получения стабильной гальванической ванны необходимо использовать порошки с периодом коагуляции не менее 1 ч [268].

Для высокодисперсных систем стремление повысить количество включений в покрытие за счет увеличения концентрации дисперсных частиц в электролите-суспензии не оправдано. Это объясняется тем, что из-за их быстрой коагуляции в осадки включаются рыхлые агрегаты, которые ухудшают физико-механические и коррозионные свойства КЭП. Для обеспечения агрегативной устойчивости электролита-суспензии выбор количества дисперсной фазы в электролите-суспензии определяется теорией Смолуховского.

Как и в случае гомогенных гальванопокрытий, температура электролита оказывает влияние как на размер кристаллитов КЭП, так и на содержание армирующей фазы. Для системы «никель–карбонитрид титана» показано, что объемная доля включенных частиц проходит через максимум при 50 °С [269]. На примере системы Ni-CeO<sub>2</sub> показано, что размер кристаллитов металлической фазы с повышением температуры электролита возрастает [270].

Количество частиц в покрытии увеличивается с повышением содержания их в суспензии вплоть до точки насыщения. Важным параметром осаждения является плотность тока. С повышением плотности тока содержание частиц в покрытии Ni-SiC увеличивается, проходя через максимум, а затем снижается, что объясняется преобладанием фарадеевского процесса над переносом и захватом частиц [270].

Состояние поверхности частиц также играет свою роль. Как показано в работе [236] на примере системы Ni-SiC, объемная доля внедренных нанометровых и субмикрометровых частиц карбида кремния зависит от обработки исходного порошка в азотной кислоте, то есть от наличия на поверхности частиц пленки SiO<sub>2</sub>.

### **1.3.3 Методы стабилизации электролитов-суспензий**

Перемешивание играет очень важную роль в процессе электроосаждения КЭП. Поддерживать агрегатную устойчивость электролита суспензии на протяжении

длительного времени весьма затруднительно без применения вынужденной конвекции; кроме того, конвекционные потоки обеспечивают более интенсивную доставку дисперсных частиц, чем электрофоретические явления и броуновское движение. Очевидно, что в случае применения вынужденной конвекции конфигурация потоков суспензии будет влиять на распределение частиц в покрытии, и, соответственно, на его свойства. Особенно это актуально для электролитов с относительно крупным размером частиц в несколько микрометров.

Влияние потока электролита и его режима может быть сложным и часто недооценивается, несмотря на его первостепенное значение для взвеси частиц в ванне и качества композиционного покрытия. Многие исследования показали, что для определенного состава ванны, геометрии электрода и типа потока зависимость содержания частиц в осадке от скорости потока проходит через максимум.

Существует несколько принципиальных подходов к перемешиванию, таких как ультразвуковое перемешивание [271–273], использование ротационных лопастных мешалок [274], вращение покрываемой детали [275, 276], вибрация [277], проточное [278, 279] и струйное осаждение [280, 281].

На ранних этапах исследований для обеспечения заданного гидродинамического режима используют вращающийся дисковый электрод [260, 282]. Иногда используется цилиндрический вращающийся электрод, обеспечивающий турбулентное течение [283, 284]. Часто в лабораторных условиях используют магнитные мешалки для осаждения на плоские электроды [285–288]. Однако использование вращающихся электродов обоих типов и магнитных мешалок является идеализированным случаем и не позволяет в полной мере оценить равномерность осаждения композиционного покрытия на изделия, по форме приближенные к реальным.

Сравнение ультразвукового перемешивания и перемешивания ротационной мешалкой явно показывает преимущества ультразвука при работе с дисперсными системами с размером частиц нанометрового и субмикронного диапазона. Как показано в исследованиях [273, 289], ультразвуковое воздействие на электролит-суспензию приводит к более равномерному распределению армирующих частиц в покрытии и устранению образования агломератов. Повышение мощности ультразвука при осаждении КЭП способствует интенсификации внедрения частиц в металлическую матрицу [289]. В

то же время ультразвуковое воздействие не всегда способствует повышению объемной доли армирующей фазы в КЭП. Так, при осаждении никеля с нановискерами  $Al_2O_3$  ультразвук хоть и способствовал равномерному распределению частиц в матрице, но снижал их содержание [288].

Важно отметить, что все описанные результаты были получены на модельных ячейках с одним анодом, в которых покрытие осаждалось на плоский катод с одной стороны. Очевидно, что при обработке реальных деталей машин гидродинамические и электрические условия будут совершенно иными и распределение частиц в покрытии будет существенно отличаться от наблюдавшихся в цитируемых статьях. Это также ставит вопрос о равномерности распределения частиц в покрытии.

Тем не менее ультразвуковое перемешивание не всегда дает положительный эффект. Например, при осаждении покрытия  $Ni-MoS_2$  в ультразвуковом поле происходило резкое снижение выхода по току [290]. Авторы исследования связывают это с включением большего количества наноразмерных частиц сульфида молибдена и увеличением каталитической активности реакции выделения водорода.

### **1.3.4 Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий, полученных соосаждением дисперсных частиц с металлом**

Механизм формирования любого электрохимического покрытия проходит через стадии элементарных актов адсорбции ионов металла, актов переноса заряда, образования зародышей кристаллов и их роста. При этом в покрытиях по разным причинам неизбежно возникают дефекты различной природы, которые могут быть вызваны в том числе адсорбированными ультрадисперсными частицами. По мнению Р. С. Сайфуллина [7], адсорбция таких частиц провоцирует включение атомов металла в «ошибочные» положения в кристаллической решетке, что уменьшает вероятность их внедрения в термодинамически выгодные места. Вероятность нарушений такого рода тем выше, чем выше энергия адсорбции частиц.

Ориентация кристаллов металлической матрицы зависит от размера частиц, внедренных в нее. Например, для КЭП  $Ni-SiC$  было обнаружено, что при использовании частиц карбида кремния микрометрового размера кристаллы никеля в матрице

ориентированы случайным образом, тогда как при внедрении наноразмерных частиц формируется структура с преимущественной ориентировкой кристаллов (2 0 0) [283]. Позже было экспериментально показано, что размер зерна матрицы в КЭП связан с размером внедренных частиц. Это явление показано в системах Ni-SiC [236] и Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [291].

Считается, что включение наноразмерных частиц приводит к большему повышению микротвердости, чем при внедрении частиц микрометрового размера. Так, для системы Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с частицами диаметром 50 нм микротвердость составила 593–726 HV [292], частицы размером 5 мкм приводили к меньшему упрочнению, и микротвердость покрытий достигала лишь 401 HV [276]. Аналогичный эффект был обнаружен и для других систем. Например, для Ni-SiC использование частиц карбида кремния размером 20 нм позволило получить большую микротвердость, чем с частицами 1 мкм [288]. Следует, однако, учесть, что объемная доля частиц в цитируемых работах не была определена и, по-видимому, существенно различалась.

Несмотря на кажущееся преимущество нанодисперсных порошков перед микрометровыми, уменьшение размеров внедряемых частиц не всегда целесообразно. На примере той же системы (Ni-SiC) методом дифракции обратно рассеянных электронов показано, что при увеличении размера включенных в никелевую матрицу частиц карбида кремния с 50 нм до 500 нм происходит измельчение зерна металлической фазы покрытия [236]. При переходе к микрометровому порошку со средним размером частиц 5 мкм размер зерна металла снова возрастает практически до величины зерен стандартного электролитического никеля [273]. Поскольку в соответствии с законом Холла – Петча уменьшение зерна материала приводит к его упрочнению и повышению микротвердости, не исключено, что уменьшение размера зерна матрицы является одним из ключевых факторов, вызывающих повышенные механические характеристики КЭП. Это бы означало, что эффект от внедрения частиц определяется свойствами матрицы в большей степени, чем свойствами упрочняющей фазы. Проведенное в цитируемой работе сопоставление микротвердости и размера зерна матрицы явно демонстрирует соответствие поведению системы закону Холла – Петча.

Другим механизмом, повышающим механические свойства КЭП, является дисперсионное упрочнение, и на деформацию композиционного покрытия требуется

большая работа, чем на деформацию чистого металла. Однако для реализации этого механизма упрочняющие частицы должны быть достаточно мелкими и не превышать субмикронных размеров [293]. При использовании недеформируемых частиц прочность композита не зависит от свойств самих частиц, но сильно зависит от их размера.

При использовании в качестве матрицы мягких металлов не обеспечивается высокой микротвердости композиционных покрытий. Так, в системе Zn-SiO<sub>2</sub> увеличение содержания оксида кремния с 2,2 мас. % до 15,9 мас. % микротвердость возрастает с 20 до 60 HV [294]. С одной стороны, увеличение микротвердости покрытия в 3 раза является существенным результатом, но с другой, полученного значения явно недостаточно, чтобы материал эффективно сопротивлялся износу при трении или абразивном воздействии. При использовании в качестве матрицы сплавов на основе цинка с более высоким модулем Юнга, например, сплава Zn-12 мас. % Ni, введение нанодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> приводит к более весомому результату: микротвердость покрытий увеличивается до уровня 400 HV [295], что приближается к значению микротвердости, например, для титановых сплавов. В работе [289] была достигнута микротвердость 640 HV для системы Zn-13 мас. % Ni-11,2 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом микротвердость исходного неармированного цинк-никелевого сплава составляла примерно 215 HV.

Совместное использование упрочняющих керамических частиц с частицами твердой смазки, по-видимому, обладает синергетическим эффектом. При использовании карбидокремниевого наполнителя в никеле коэффициент трения возрастает по сравнению с никелевым покрытием. Для системы Ni-MoS<sub>2</sub> коэффициент трения в 3 раза ниже, чем для композиционного покрытия Ni-SiC, для покрытия со смешанным наполнителем эта величина незначительно выше, чем для Ni-MoS<sub>2</sub>, но износостойкость покрытия возрастает в 2 раза. По данным авторов исследования, микротвердость таких смешанных покрытий составила 1100 HV [290].

На микроструктуру композиционных покрытий оказывает влияние и фазовый состав дисперсной фазы. Так, в работе [296] проводили осаждение никеля с оксидом алюминия  $\alpha$  и  $\gamma$  модификаций, а также смешанного порошка, состоящего из  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  модификаций. При использовании  $\gamma$ -оксида алюминия формировалась нодулярная структура покрытия, в то время как коммерческий оксид, состоящий из смеси трех фаз, позволял получать гладкую поверхность.

Вероятно, механизм такого влияния основывается на разной адсорбционной активности различных модификаций оксида алюминия и, как следствие, структуре двойного электрического слоя на поверхности частиц. Это, в свою очередь, предопределяет все электрокинетические параметры частиц, стабильность электролита и адсорбцию частиц на катоде.

Отжиг композиционных покрытий снижает микротвердость во времени нелинейно. Так, в [295] показано: микротвердость гомогенного покрытия цинк-никель монотонно снижается со временем термообработки, что объясняется процессами рекристаллизации. В то же время термообработка покрытия Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> при 200С вызывает снижение микротвердости с 400 до 300 HV за первые 30 мин, но далее свойства покрытия не меняются. Это объясняется тем, что внедренные в металл частицы тормозят процессы рекристаллизации.

При введении в матрицу из электрохимического сплава Zn-Ni нанопорошка SiO<sub>2</sub> происходит некоторое смещение потенциала покрытия в отрицательную сторону и снижение тока коррозии в 1,7 раза [297]. Это объясняется тем, что введение инертных частиц приводит к сдвигу электрохимического потенциала в положительную сторону. Для системы Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этот сдвиг увеличивается с повышением объемной доли включений [289]. Снижение скорости коррозии композиционных покрытий по сравнению с металлическими характерно и для хрома [298].

#### **1.4 Области применения композиционных электрохимических покрытий**

Обычно классические КЭП, армированные частицами твердых соединений типа карбидов, применяются для повышения износостойкости или для изготовления абразивного инструмента, тогда как системы с частицами из мягких веществ используются для иных целей, например, для получения эффекта снижения коэффициента трения или обеспечения электрического контакта [4].

В 1987 г. для шестицилиндрового двигателя автомобиля Порше 911 было изготовлено композиционное покрытие Ni-SiC-фторопласт-графит. Авторы придерживались идеи, состоящей в том, что карбид кремния обеспечит износостойкость, а фторопласт и графит – улучшение смазывания. Хотя такая стратегия несколько

сомнительна – из-за температур в двигателе фторопласт должен разрушаться, эффективность данной комбинация была доказана экспериментально. Автомобиль преодолел 35 000 миль без применения масла [2] в двигателе.

Исследованию покрытий на основе цинка как протекторных также уделено значительное внимание. С применением вибрационного перемешивания из кислого сульфатного электролита получено покрытие  $Zn-SiO_2$ , содержащее до 8 мас. % оксида кремния [286]. Также исследовались покрытия  $Zn-TiO_2$  [299],  $Zn-Al_2O_3$ ,  $Zn-Ni-Al_2O_3$  [300],  $Zn-YSZ$  [301].

Потенциальные сферы применения КЭП на основе сплавов молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа можно разделить на две группы: износостойкие покрытия с высокой микротвердостью и покрытия, обладающие электрокаталитической активностью. Проведенный выше анализ показывает, что механические свойства электроосажденных сплавов с молибденом ниже, чем у сплавов с вольфрамом. Это обусловлено внедрением в их структуру существенного количества кислородсодержащих примесей, которые наблюдались во многих работах.

В случае молибденовых сплавов образование кислородсодержащих примесей при электроосаждении происходит гораздо интенсивнее, а иногда все покрытие может представлять собой тонкую пленку полимерных оксидов молибдена (V) и (IV) с металлами группы железа [58]. Вероятно, это происходит при формировании излишка молибдат-ионов по отношению к ионам металла-осадителя [99].

Известно, что композиции, содержащие оксиды молибдена и металлическую составляющую, имеют оптимальную энергию связи с атомарным водородом, и высокой плотностью тока обмена восстановления водорода [302–304]. Благодаря их каталитической активности, чаще всего предполагают, что покрытия из сплавов молибдена будет использоваться как электродные материалы для получения водорода [305, 306].

Для создания технологии получения толстослойных защитных покрытий, обладающих высокой микротвердостью, коррозионной стойкостью, системы, богатые молибденом, рассматривать нецелесообразно ввиду высокой вероятности внедрения в покрытие оксидных фаз.

В литературе часто обсуждается возможность использования электрохимических покрытий из сплавов вольфрама в качестве альтернативы твердому хромированию благодаря их высокой микротвердости, в особенности после термообработки [13, 15, 106, 202, 307–310]. В настоящее время это наиболее вероятная область применения данных сплавов.

Таким образом, независимо от метода получения наиболее перспективно использование КЭП для защиты пар трения от износа. Вторичной функцией КЭП является защита от коррозии. В зависимости от типа покрытия и от его химического состава КЭП могут обладать и коррозионной стойкостью в соленой воде, что делает их перспективными для различных пар трения, в том числе судовых машин.

### **1.5 Постановка задач исследования**

Анализ технических особенностей получения композиционных покрытий различных типов выявляет сильные и слабые стороны, характерные для тех или иных подходов к их получению. Важнейшей проблемой при получении композиционных покрытий методом соосаждения металла с дисперсной фазой являются ограничения по геометрической форме и габаритам детали в силу особенностей седиментации частиц и расслоения электролита. Снижение концентрации частиц в ванне позволяет противодействовать седиментации частиц, но ценой их малой объемной доли в покрытии, что неприемлемо для обеспечения износостойкости.

Ни одна из существующих моделей электрохимического соосаждения частиц дисперсной фазы с металлами не является совершенной и не позволяет рассчитывать технологический процесс. Подбор пары металл-частица происходит, как правило, эмпирически. Весьма ограниченные представления о взаимосвязи структуры матрицы КЭП с дисперсностью, содержанием частиц в матрице и свойствами покрытия препятствуют целенаправленным разработкам для решения технических задач.

Ситуация осложнена тем, что многие исследования проведены в электролитах с поверхностно-активными веществами (ПАВ), задача которых – предотвращение седиментации частиц. Однако ПАВ влияют на структуру металлической фазы и вносят свой вклад в свойства покрытий, искажая экспериментальные данные. Все

вышеизложенное обосновывает актуальность установления зависимостей «условия осаждения – объемная доля частиц в покрытии – свойства» для осаждения КЭП из электролитов без ПАВ. Однако для решения этой задачи необходимо решить проблему стабилизации электролита-суспензии для предотвращения седиментации частиц.

Методы перемешивания электролитов-суспензий, предназначенные для стабилизации дисперсной фазы в их объеме, не обеспечивают равномерного распределения частиц в жидкости. Фактически все имеющиеся методы перемешивания имеют существенные недостатки и ограничения по геометрии покрываемой поверхности, обеспечивают получение КЭП только с мелкодисперсными частицами. Исключение составляет вибрационное перемешивание, однако этот метод практически не исследован. Таким образом, одним из направлений по получению классических КЭП является исследование влияния параметров вибрации мешалки (частоты и амплитуды колебаний) на объемную долю частиц, включенных в покрытие.

Для обеспечения износостойкости деталей из алюминиевых сплавов целесообразно использовать методы оксидирования. Исходя из этого следуют три направления работ.

Первое направление. Во избежание неоднородного распределения армирующей фазы при покрытии крупных деталей предложено не привносить ее извне, а кристаллизовать в объеме покрытия за счет термической обработки электроосажденных неравновесных сплавов, играющих роль прекурсора. Кристаллизация интерметаллидов в электрохимических покрытиях не рассматривается научным сообществом как метод получения композиционных покрытий, однако имеется множество разрозненных данных, позволяющих выбрать перспективные системы бинарных сплавов и направления исследований. Проведенный анализ литературных данных показал, что с точки зрения возможности получения композиционных покрытий подходят шесть бинарных систем: Fe-Mo, Fe-W, Co-Mo, Co-W, Ni-Mo и Ni-W. Системы на основе железа проигрывают сплавам на основе никеля или кобальта как по коррозионной стойкости, так и по износостойкости. Поэтому с точки зрения эксплуатационных свойств наиболее перспективными являются сплавы на основе никеля и кобальта с молибденом и вольфрамом.

Электроосаждение сплавов молибдена требует использования сантимольярных концентраций его солей. Кроме того, работа с этими электролитами сложна ввиду

существования предельной концентрации молибдатов, превышение которой нарушает процесс формирования сплава, и единственным твердым продуктом электрохимических реакций молибдена является пленка его гидратированных оксидов, образование которой объясняется склонностью молибдатов к полимеризации. Это исключает сплавы молибдена из рассмотрения. Таким образом, в части кристаллизационных КЭП основными векторами исследования являются покрытия системы Ni-W и Co-W.

Обзор литературы показал, что научным сообществом проведено большое количество исследований в направлении кинетики осаждения этих и аналогичных сплавов, получено большое количество данных по влиянию технологических параметров на состав и скорость осаждения, однако до сих пор не сформулированы причины неравновесности и нанокристалличности рассматриваемых сплавов.

В большинстве исследований закономерности осаждения сплавов Mo и W получены в электролизерах без разделения анодного и катодного пространств. В процессе работы электролита комплексообразователи, как правило, органические, могут окисляться и опосредованно влиять на катодные процессы, искажая результаты исследований. Соответственно, установленные закономерности на ваннах с неразделенными пространствами будут отличаться от того, что происходит при разделении пространств. Для разработки стабильной технологии получения покрытий необходимо установить срок службы электролита и в случае необходимости перейти к использованию мембранного разделения катодного и анодного пространств.

Исследования фазовых превращений в этих покрытиях носят несистематический и точечный характер. Наиболее полно исследованной является кристаллизация покрытий Ni-W, но в большинстве случаев сведения о структуре покрытий получены не прямым наблюдением, а косвенными методами. По имеющимся данным невозможно установить закономерности «химический состав – условия термообработки – структура – свойства», что не позволяет обоснованно выбрать условия термообработки для получения КЭП. Соответственно, необходимо дополнить имеющиеся данные исследованиями взаимосвязи условий отжига, структуры и свойств, включая коррозионные.

Из обзора литературы по коррозионной стойкости сплавов вольфрама понятно, что устойчивость к коррозии в хлоридных средах для бинарных сплавов вольфрама в значительной мере зависит от их пересыщения W, то есть связана с избытком свободной

энергии. Однако единых систематических исследований по коррозионной стойкости сплавов никель-вольфрам различных составов в хлоридных растворах нет. Особенно явна нехватка данных об испытаниях погружением в хлоридные растворы и гравиметрическом определении скорости коррозии, что необходимо восполнить. Неоднозначные сведения о коррозионной стойкости покрытий Co-W и Ni-W вызывают необходимость дополнительных исследований в этом направлении и установления взаимосвязи скорости коррозии с химическим составом, а также оценки влияния термообработки на эксплуатационные свойства композиционных покрытий, полученных кристаллизацией интерметаллидов в неравновесных слоях Ni-W и Co-W.

Из литературных данных следует, что температуры выделения интерметаллидов в системах Ni-W и Co-W слишком высоки для сталей и сплавов с низким и средним отпускком, что может спровоцировать недопустимое снижение механических свойств материала детали. Поэтому актуальной задачей является разработка кристаллизационного КЭП для этого класса материалов. «Кандидатом» для решения этой задачи является покрытие Ni-P, легированное вольфрамом для упрочнения матричного материала. Одним из направлений данной диссертационной работы является апробация этого метода управления структурой и свойствами кристаллизационных КЭП.

Второе направление. Для получения износостойких покрытий на малогабаритных деталях машин целесообразно использовать классические КЭП, полученные за счет соосаждения дисперсных частиц с металлом в условиях вибрационного перемешивания. Поскольку в литературе не удалось обнаружить сведений по влиянию условий вибрационного перемешивания на состав покрытий, их необходимо определить экспериментально для частиц различной дисперсности. Для повышения износостойкости деталей машин перспективными системами являются Ni-SiC и Ni-алмаз, однако ввиду высокой стоимости алмазных порошков работы по установлению взаимосвязи объемной доли армирующей фазы в покрытии с частотой и амплитудой колебаний вибрационной мешалки целесообразно проводить на системе Ni-SiC.

Сведения о взаимосвязях между содержанием порошка в электролите и армирующей фазы в покрытии ограничены и недостаточны для создания технологии осаждения износостойких покрытий. Соответственно, необходимо установить данные

взаимосвязи для осаждения КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз при вибрационном перемешивании электролита. Также необходимо количественно определить влияние объемной доли армирующей фазы различной дисперсности на микротвердость покрытия как на структурночувствительное свойство.

Третье направление. Классические КЭП могут применяться для обеспечения износостойкости изделий из различных материалов, включая легкие сплавы, однако для получения защитных и защитно-декоративных покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов экономически целесообразно использовать методы оксидирования. При этом технологии получения конверсионных КЭП для защиты от износа не существует, электролиты и режимы для их получения целенаправленно не разрабатывались.

Получение износостойких КЭП методами оксидирования сводится к попыткам внедрить наноразмерные частицы различных веществ в поры анодного оксида алюминия, например, серебра для решения биомедицинских задач [311]. Другим направлением работы в области получения КЭП оксидированием является использование высокоорганизованной системы наноразмерных пор анодного оксида алюминия для получения датчиков и источников оптического излучения [312, 313]. В то же время электрохимические методы оксидирования позволяют селективно окислять алюминиевую фазу, не затрагивая остальные, формируя конверсионные композиционные покрытия. Это открывает следующие направления работ: анодирование литейных сплавов Al-Si, в которых присутствует значительное количество электрохимически инертных кристаллов кремния, и оксидирование композиционных напыленных слоев.

В связи с этим **целью настоящей работы** являлось повышение износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения за счет создания композиционных электрохимических покрытий и технологий их получения с использованием контролируемой кристаллизации из неравновесного состояния, вибрационного перемешивания электролитов с дисперсными частицами и оксидирования алюминиевых сплавов.

### **Задачи работы.**

1. Разработать кристаллизационные КЭП на основе вольфрамсодержащих сплавов и технологию их получения для защиты крупногабаритных деталей машин.

1.1. Установить взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных неравновесных вольфрамсодержащих покрытий для синтеза кристаллизационных КЭП.

1.2. Установить закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W при использовании ванны с разделенными катодным и анодными пространствами, определить составы электролитов и режимы осаждения, обеспечивающие содержание вольфрама в покрытии 44–45 %.

1.3. Определить взаимосвязь коррозионной стойкости покрытий Ni-W и Co-W в исходном состоянии с их элементным и фазовым составом.

1.4. Определить влияние условий термической обработки на фазовые превращения и микроструктуру электроосажденных неравновесных покрытий Ni-W и Co-W и установить режим получения КЭП за счет контролируемой кристаллизации интерметаллидов.

1.5. Разработать способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P, за счет легирования W обеспечивающий микротвердость на уровне твердых хромовых покрытий, для защиты деталей из материалов, подвергаемых среднему отпуску.

2. Разработать научные основы осаждения классических КЭП для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин при вибрационном перемешивании электролита-суспензии без применения поверхностно-активных веществ.

2.1. Установить взаимосвязь объемной доли армирующей фазы в покрытии Ni-SiC с частотой и амплитудой колебаний вибрационной мешалки для микрометрового и субмикронного порошка SiC.

2.2. Определить зависимости объемной доли армирующей фазы и микротвердости КЭП от концентрации микрометрового и субмикронного порошка в электролите для систем Ni-SiC и Ni-алмаз.

2.3. Исследовать влияние включения частиц SiC и алмаза различной дисперсности на микроструктуру матриц КЭП, полученных при вибрационном перемешивании электролита без добавления поверхностно-активных веществ.

3. Разработать основы получения конверсионных КЭП на сплавах и гетерофазных покрытиях на основе алюминия.

3.1. Для формирования конверсионного КЭП на силумине АК7ч разработать электролит анодирования с учетом особенностей микроструктуры сплава, выбрать режим и длительность анодирования, установить взаимосвязь кинетики анодирования сплава АК7ч с его микроструктурой и разработать технологию получения износостойких композиционных покрытий.

3.2. Установить возможность синтеза КЭП за счет микродугового оксидирования композиционных покрытий, полученных методом напыления.

3.3. Разработать научные основы получения металлокерамических покрытий с оксидной матрицей, полученной МДО, наполненной никелем за счет его электрохимического осаждения в поры матрицы.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

### 2.1 Получение образцов

#### 2.1.1 Электроосаждение образцов покрытий из сплавов

Для получения прекурсорных покрытий из неравновесных сплавов в работе было использовано два типа электролитов: пиррофосфатный и цитратный. При электроосаждении образцов из пиррофосфатных электролитов, компоненты которых не подвергаются окислению на анодах, использовали стандартные лабораторные ячейки с единым рабочим пространством, прямоугольной формы и объемом 0,25 л. В данной работе этот тип электролизера был использован для осаждения покрытий Ni-P и Ni-P-W.

При работе с цитратными электролитами использовали нерастворимые аноды с покрытием типа ОРТА, полученным магнетронным напылением. Во избежание окисления важнейших компонентов электролитов, таких как цитрат-ионы и ионы кобальта (в случае осаждения сплавов этого металла), был разработан специальный мембранный электролизер, рисунок 2.1, с объемом катодного пространства 0,25 л. В качестве разделителей катодного и анодных пространств использовали катионообменную мембрану МФ-4ск, позволяющую проводить электролиз как в кислой, так и в щелочной среде при температурах до 80 °С.

Нагрев электролита и контроль его температуры обеспечивался автоматической системой на базе терморегулятора W1209, управляющего посредством обратной связи кварцевым нагревателем мощностью 120 Вт. Температуру электролита изменяли в диапазоне от 20 °С до 70 °С, в течение эксперимента поддерживали постоянной с точностью до 1 °С.

Для осаждения покрытий в зависимости от требуемого значения силы тока использовали различные источники питания постоянного тока. Для относительно небольших образцов использовали источник тока Б5-49, позволяющий регулировать силу

тока в диапазоне 1 – 999 мА с дискретностью 1 мА. Для более крупных образцов использовали источник PS3030 с диапазоном силы тока 0,1 – 30,0 А и дискретностью задания 0,1 А.

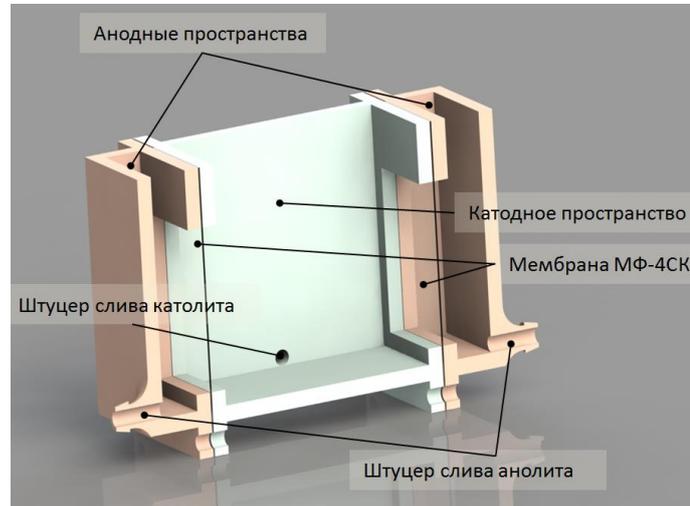


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной мембранной ячейки для нанесения покрытий

Зная состав сплава, по приросту массы образцов вычисляют выход по току  $Vm$ :

$$Vm = \frac{\Delta m}{q \cdot Q}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta m$  – разность масс, г;

$q$  – электрохимический эквивалент, г/Кл;

$Q$  – количество электричества, Кл;

$Vm$  – выход по току.

Количество электричества определяют как произведение времени электролиза (в секундах) и силы пропускаемого тока (в амперах).

Электрохимический эквивалент каждого из металлов определяют по формуле:

$$q = M / nF, \quad (2.2)$$

где  $M$  – молярная масса, г/моль;

$n$  – число электронов, участвующих в реакции;

$F$  – число Фарадея, Кл/моль.

Электрохимический эквивалент сплава определяют по формуле:

$$1/q_{cпл} = (1/q_w) P_w + (1/q_{Ni}) P_{Ni}, \quad (2.3)$$

где  $P$  – массовый процент содержания металла в сплаве.

### 2.1.2 Электроосаждение образцов покрытий из электролитов с дисперсной фазой

Для получения образцов покрытий прямым соосаждением порошков с металлом использовали установки с вибрационным и ультразвуковым перемешиванием. Для формирования взвеси частиц вибрационным методом в электролите возле дна ванны была расположена вибрирующая площадка с массивом конических отверстий, выполненная из полимера АБС, приводимая в движение вибростендом TiraVib под управлением низкочастотного источника сигналов ГЗ-112/1. Источник сигналов позволяет регулировать частоту сигналов от 10 Гц до 100 кГц, в то время как вибростенд управляет напряжением на соленоиде, осуществляющем колебания. Схема установки приведена на рисунке 2.2.

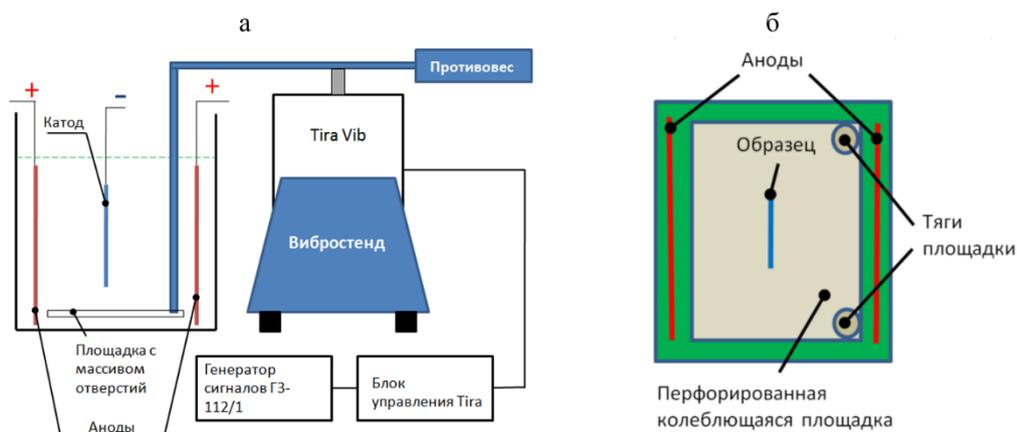


Рисунок 2.2 – Схемы установки для получения образцов композиционных покрытий (а) и расположения образца в ванне (б).

Во время работы использовали частоты колебаний от 10 до 100 Гц, амплитуду задавали в интервале 1–3 мм. Параметры колебаний площадки контролировали акселерометром ADXL375, сигнал которого обрабатывался платой Arduino Due, и результаты передавались на персональный компьютер. Датчик позволяет определять изменения ускорения в диапазоне  $\pm 200g$ .

### 2.1.3 Получение образцов покрытий анодным оксидированием

Для получения покрытий методом анодного оксидирования использовали лабораторную ячейку, представляющую собой тонкостенный стеклянный цилиндр объемом 1 л с водяной рубашкой для охлаждения электролита. Температуру электролита поддерживали на уровне  $18 \pm 1$  °С. Электролит интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, если это не оговорено особо.

Для анодирования использовались образцы двух типов: из сплава АК7ч (ГОСТ 1583) и фольги из алюминия А0 (ГОСТ 11069). Перед анодированием электроды подвергали обезжириванию в спирте, затем травили в 4 М растворе NaOH, после чего осветляли в 35 %-ном растворе азотной кислоты. После осветления образцы подвергались последовательной промывке в проточной водопроводной и дистиллированной воде. Вспомогательными электродами при анодировании служила лента холоднокатаной стали 12Х18Н10Т толщиной 0,1 мм (ГОСТ 5582), площадью 2 дм<sup>2</sup>. Для анодирования алюминия и силумина использовали стабилизированный источник питания Б5-49.

### 2.1.4 Микродуговое оксидирование

Для разработки технологических режимов микродугового оксидирования алюминия в НИЦ «Курчатовский институт» – «ЦНИИ КМ «Прометей» совместно со специалистами ООО «СП Инжиниринг» введена в эксплуатацию уникальная установка «ИПТ-1000», рисунок 2.3.



Рисунок 2.3 – Общий вид установки для МДО «ИПТ-1000»

Установка для МДО состоит из источника питания с блоком управления и гальванической ванны объемом 100 л. Электрическая часть установки состоит из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет последовательно регулировать в ванне ток силой до 100 А с погрешностью  $\pm 0,3$  А и напряжение от 0 до 1000 В.

### 2.1.5 Приготовление электролитов

Растворы и электролиты для исследований приготавливали из реактивов квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.», растворяя навески в дистиллированной воде. Электролиты для осаждения сплавов тугоплавких металлов приготавливали по классической методике. Сначала в отдельных емкостях растворяли все необходимые реактивы, после чего смешивали раствор соли никеля или кобальта с раствором комплексообразователя. После этого в получившийся раствор последовательно вводили растворы остальных компонентов.

Контроль рН электролитов осуществляли рН-метром рН-150М, оснащенным датчиком температуры и опцией автоматической корректировки показаний. Для обеспечения надежности измерений рН-метр подвергался калибровке с периодичностью 2–3 дня. Корректировку рН осуществляли растворами серной кислоты квалификации «осч» с концентрацией 4 моль/л и NaOH (ч. д. а.) с той же концентрацией.

Электролиты-суспензии для получения образцов покрытий прямым соосаждением дисперсной фазы с металлом готовили по следующей методике. Сначала приготавливали электролит требуемого состава без добавления порошка дисперсной фазы. При этом объем электролита не доводили до заданного значения и вводили порошок карбида кремния или алмаза.

Для приготовления электролитов-суспензий использовали порошки карбида кремния фракции М5, субмикронный порошок SiC, изготовленный на заказ ООО «Плазмотерм» размолот более крупного порошка, а также алмазные порошки АСМ 7/5 и АСМ 0,25/0, поставленные ООО «Интех-Диамант».

После введения порошка электролит-суспензию облучали ультразвуком в течение 20 мин, помещая ячейку с электролитом в ультразвуковую ванну ПСБ-4035. После

обработки ультразвуком рН электролитов с частицами карбида кремния смещался в кислую сторону, что было вызвано разрушением агломератов частиц и обновлением поверхности, с которой взаимодействовала вода. Поэтому рН корректировали и снова подвергали электролит воздействию ультразвука, после чего снова проверяли рН. При необходимости цикл повторяли.

### **2.1.6 Контроль гранулометрического состава порошков**

Гранулометрический состав порошков определяли методом лазерной дифракции на приборе MalvernMastersizer 2000. Исследование формы частиц порошков проводили с помощью оптического цифрового микроскопа Leica DM 2500 или растровых электронных микроскопов Tescan Vega II и Tescan Mira. Для исследования порошков субмикронного диапазона пробы предварительно диспергировали в дистиллированной воде в ультразвуковом поле. Полученный коллоидный раствор наносили по каплям на держатели образцов для электронной микроскопии и после высыхания получали электронные изображения частиц порошка.

### **2.1.7 Определение электрокинетического потенциала частиц в электролитах-суспензиях**

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) частиц порошков определяли на установке Malvern Zetasizer по ГОСТ ISO 13099-2. Принцип действия прибора основан на фотонной корреляционной спектроскопии и электрофоретическом рассеянии света. Поскольку в данной работе представлял интерес  $\zeta$ -потенциал частиц, в электролитах никелирования измерения проводили в среде растворов соответствующих солей. Во избежание существенного снижения прозрачности раствора концентрация порошковой компоненты в пробах не превышала 5 г/л. Перед исследованием растворы с введенными порошками подвергали обработке ультразвуком для разрушения агломератов и фиксировали значение рН.

### 2.1.8 Термическая обработка покрытий

Низкотемпературную обработку покрытий (до 400 °С) проводили в муфельной печи SNOL. Термообработку при более высоких температурах проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16 с вольфрамовыми нагревателями, обеспечивающей вакуум  $10^{-6}$  Бар. Для дополнительной защиты от окисления образцы с покрытиями помещали в контейнеры из титановой фольги, которые заменялись через каждые две термообработки. Во избежание диффузии титана в металл образца на дно контейнера насыпали слой корундового порошка.

### 2.1.9 Подготовка порошков для напыления

Подготовку порошков к напылению гетерофазных покрытий на основе алюминия выполняли в чашечном истирателе ИВЧ-3, рисунок 2.4.

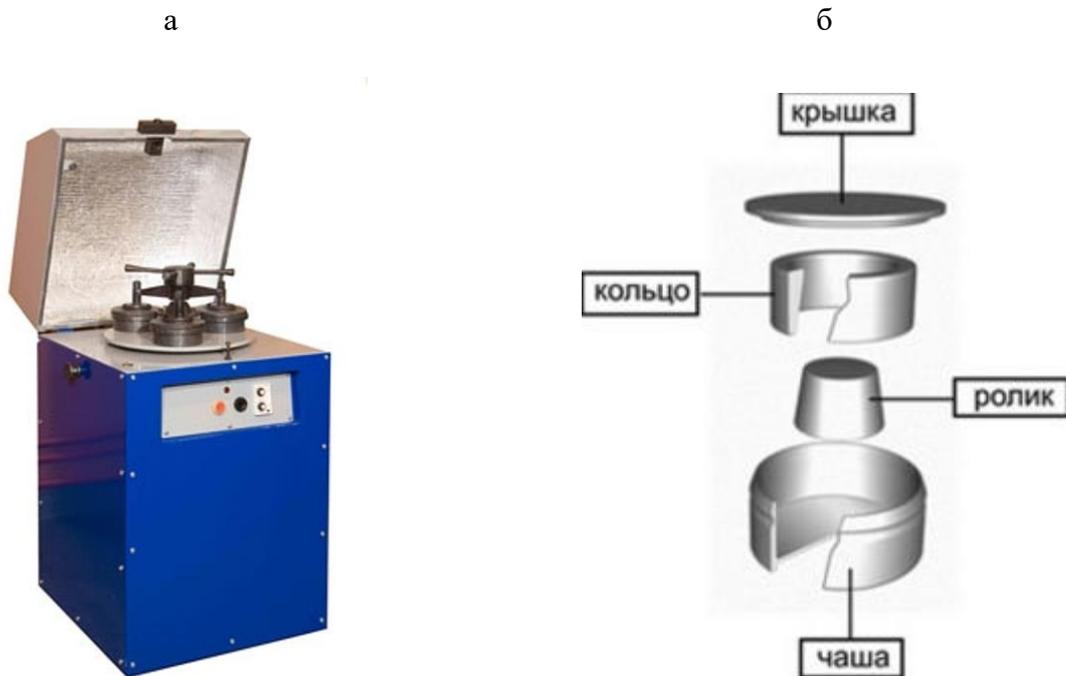


Рисунок 2.4 – Вибрационный чашечный истиратель ИВЧ-3: а) внешний вид; б) схема расположения рабочих элементов истирателя

Чашечный истиратель позволяет выполнять тонкое измельчение материалов, причем в процессе истирания разнородные частицы не просто равномерно распределяются, а могут претерпевать структурные и фазовые изменения. Происходит

взаимное проникновение (натир, намол) частиц одного материала в другой, намазывания более мягкого компонента на поверхность более твердого материала. Поэтому характеристический размер гомогенности смеси оказывается существенно (порой на один-два порядка величины) меньше средних размеров частиц исходных порошков, что недостижимо при простом механическом смешивании. Получаемые из таких порошков композиционные материалы характеризуются высокой однородностью состава.

### 2.1.10 Напыление гетерофазных покрытий

Для нанесения гетерофазных покрытий из порошковых материалов было использовано «холодное» сверхзвуковое газодинамическое напыление» (ХГДН), которое было реализовано с помощью установки «Димет-403», рисунок 2.5. Принцип метода основан на ускорении частиц порошка сверхзвуковым потоком транспортирующего газа, в качестве которого в данной работе был использован сжатый воздух.

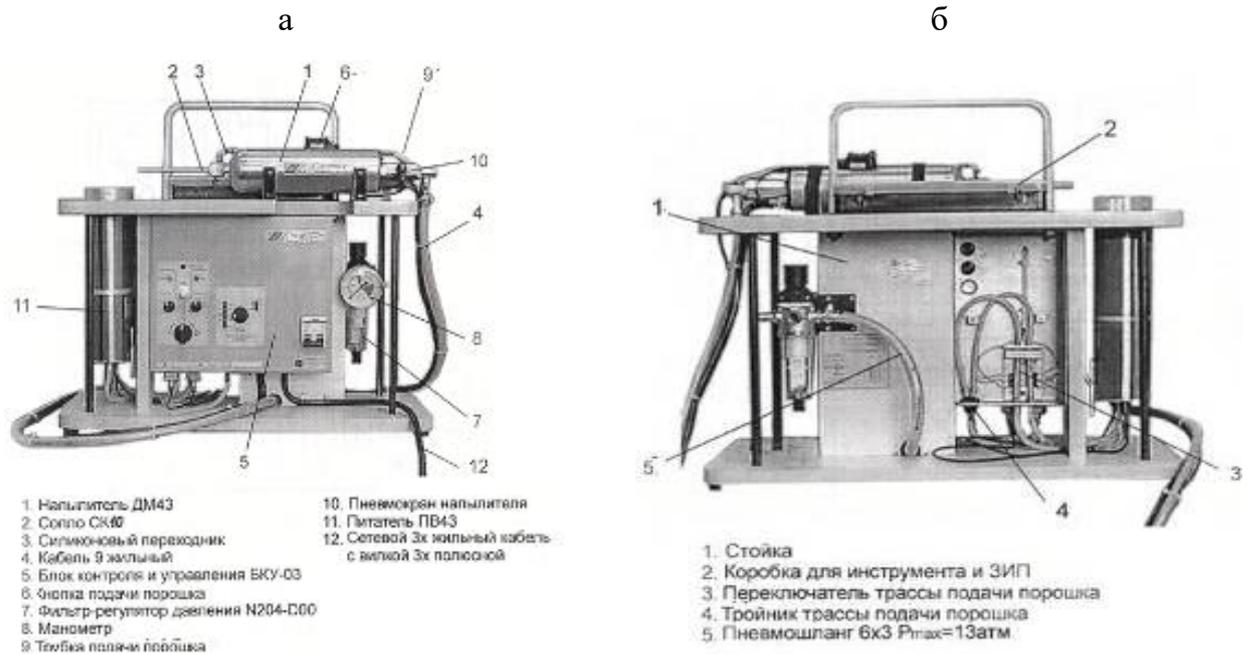


Рисунок 2.5 – Внешний вид установки «Димет-403»: а) лицевая сторона; б) обратная сторона

В качестве транспортирующего газа используется атмосферный воздух, прошедший через систему фильтров и осушитель.

Параметры напыление проводили при давлении в камере 6 ати, расходе сжатого воздуха до 250 л/мин и расходе порошка до 2,5 г/с.

## **2.2 Методики исследований образцов**

### **2.2.1 Определение химического состава покрытий**

Для оперативного определения химического состава электроосажденных сплавов использовался рентгенофлуоресцентный метод, который реализовывали с помощью анализатора ThermoScientificNiton X13t. Прибор позволяет определять содержание металлов с атомной массой от 22 с точностью  $\pm 1$  мас. %.

Для более точного определения состава образцов или для исследования состава сплавов с неметаллами использовали сканирующие растровые электронные микроскопы Phenom Pro X или Tescan Vega II с энергодисперсионным микроанализатором Inca X-Max. При необходимости совмещения микроанализа и получения изображений высокого разрешения применяли растровый электронный микроскоп с катодом полевой эмиссии Tescan Mira.

Методом рентгеноспектрального микроанализа могут быть определены все элементы, за исключением водорода и гелия, не имеющие второй электронной оболочки. Однако характеристическое рентгеновское излучение наиболее легких элементов имеет настолько малую энергию, что поглощается практически полностью в окне спектрометра. Поэтому диапазон определяемых методом элементов начинается от бора.

### **2.2.2 Термогравиметрические исследования**

Исследование структурных превращений в неравновесных электроосажденных сплавах осуществляли с помощью совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА/ДСК) в комбинации с методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. При этом ТГА/ДСК использовался для определения ключевых температур, таких как температуры фазовых переходов и начала окисления покрытия, а также тепловые эффекты протекающих процессов.

Исследование тепловых эффектов при фазовых превращениях осуществляли методом совмещенной дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на установке Mettler Toledo TGA/DSC 1/1600 либо STA 449 F1 Jupiter

(производство NETZSCH) при скорости развертки температуры 10 град/мин в воздушной и гелиевой атмосфере. Первая использовалась для определения температуры активного окисления тугоплавких металлов в сплавах с параллельным испарением их оксидов, то есть температуры, при которой покрытия недопустимо обрабатывать в муфельных печах и необходимо использовать вакуумное оборудование.

Для термогравиметрических исследований образцы покрытия наносили на пластины из алюминия А5, предварительно травленные в растворе NaOH и осветленные в 35 %-ном растворе азотной кислоты. Такая подготовка обеспечивала низкую адгезию покрытия к алюминию, что позволяло легко отделять их от основы. После отделения покрытие дополнительно промывали в слабом растворе щелочи, чтобы удалить возможные примеси алюминия, затем промывали дистиллированной водой и этанолом, после чего высушивали при комнатной температуре в течение суток.

Другим вариантом подготовки образцов для ТГА/ДСК был способ, использованный в [16]. Покрытия толщиной 20 мкм наносили на субстрат из медной фольги, после чего медь растворяли в растворе 250 г/л CrO<sub>3</sub> и 15 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после чего промывали и сушили.

Перед съемкой кривых с образцами покрытий сначала была снята бланковая кривая для пустого тигля. Представляемые в данной работе кривые являются разностью между кривыми для тиглей с образцами и бланковой кривой.

### 2.2.3 Определение фазового состава покрытий

Исследования фазового состава покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Экспериментальные дифракционные спектры исследуемых образцов, являющиеся суперпозицией спектров присутствующих фаз, сопоставлялись с данными картотеки стандартов ICDD 2007. Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения EvaEvolution. Для съемки дифрактограмм использовали рентгеновскую трубку с медным анодом, дающим CuK $\alpha$  излучение с длиной волны  $\lambda_{K\alpha} = 0.154056$  нм. Измерения проводили как с использованием фокусирующей геометрии Брэгга – Brentano, так и в скользящем пучке. Измерения проводили с шагом угла  $2\theta$ , равным  $0,05^\circ$ , при времени выдержки 2 с.

Полуколичественный фазовый анализ производился безэталонным методом с использованием корундового числа. Расчет размеров областей когерентного рассеяния проводили с помощью программного обеспечения дифрактометра, описывая профиль дифракционного максимума функцией Лоренца.

Расчеты для разделения дифракционных максимумов на рентгенограммах покрытий проводили с помощью программного обеспечения OriginPro, аппроксимируя выбранные пики функцией Лоренца. Пример расчета представлен на рисунке 2.6.

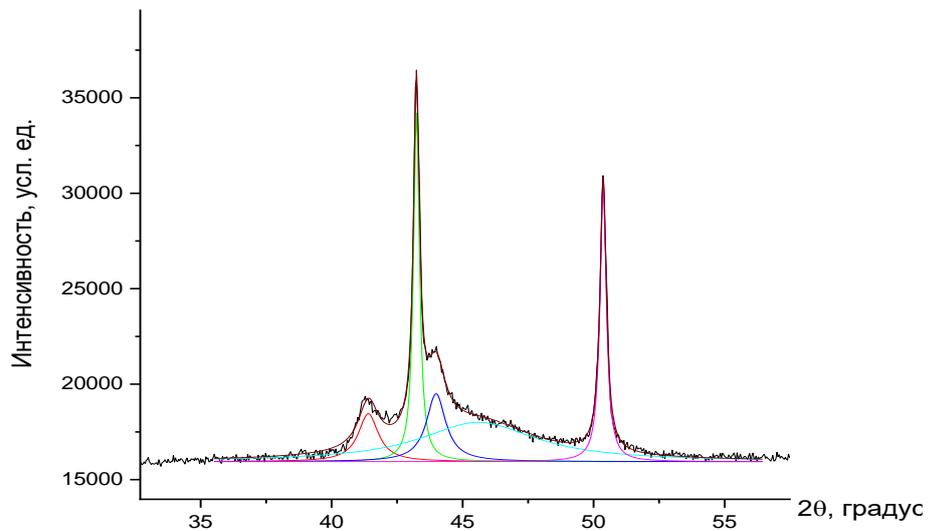


Рисунок 2.6 – Пример анализа дифрактограммы для покрытия Co-W.

#### 2.2.4. Исследование микроструктуры покрытий

В зависимости от задачи и требуемого разрешения структуру поверхности покрытий исследовали с помощью оптического цифрового микроскопа Leica DM 2500 и растровых электронных микроскопов (РЭМ) Tescan Vega III, Tescan Lyra и Tescan Mira. Металлографические исследования проводили на перечисленных выше РЭМ.

Определение объемной доли внедренных в покрытия частиц карбида кремния проводили с применением анализа химического состава. Расчет проводили по содержанию кремния, исключая из измерений спектр углерода, считая содержание кремния и углерода в SiC эквивалентным.

Объемную долю алмазных частиц определяли с помощью анализа электронных изображений, основанного на машинном подсчете количества алмазных включений. Для этого применялось программное обеспечение AZtecFeatere.

### **2.2.5 Исследование структуры матрицы металл-керамических композиционных покрытий**

Для исследования структуры композиционных электрохимических покрытий, полученных методом прямого соосаждения металла с дисперсной фазой, был применен метод анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), который выполняли на растровом электронном микроскопе Tescan Lyra.

Метод базируется на получении для каждой анализируемой точки дифракционной картины обратного рассеяния электронов. На базе полученных первичных данных проводилось построение карт распределения различных фаз, визуализация различно ориентированных кристаллитов (картографирование ориентировок) с последующей количественной обработкой изображения, построение полюсных фигур. Метод обеспечивает возможность оперативного определения локальных ориентировок и разориентировок микро- и наноструктурных элементов на участках общей площадью до 100 мм<sup>2</sup>. Таким образом, метод автоматизированного анализа дифракционных картин обратного рассеяния электронов позволяет получать комплексную, статистически достоверную информацию о кристаллографическом строении достаточного широкого спектра субмикроструктурных и нанофазных материалов.

Используемая аппаратура техника ДОРЭ-анализа обеспечивает скорость поточечного индицирования до 50 определений в секунду, что дает возможность оперативного анализа структурного состояния на участках общей площадью 0,1 мм<sup>2</sup> и более при пространственном разрешении не менее 20 нм и неопределенности определения локальных ориентировок порядка 0.5°.

## **2.2.6 Исследование поперечного сечения покрытий с применением ионного травления**

В ряде экспериментов возникла необходимость исследовать поперечные сечения хрупких оксидных покрытий, стандартные металлографические шлифы которых изготовить весьма затруднительно. По этой причине для исследований была применена методика ионного травления, основанная на удалении части материала за счет его бомбардировки высокоэнергетическими ионами галлия. Для реализации метода был использован двухлучевой электронно-ионный микроскоп Tescan Lyra.

## **2.2.7 Просвечивающая электронная микроскопия**

Для исследования структуры покрытий применялся метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Данный метод позволяет получать изображения структуры с разрешением до  $1,4 \text{ \AA}$  и исследовать частицы фаз размером от нескольких нанометров и более. Исследование образцов в виде тонких фольг дает прямую информацию о строении образца. Реализовывали метод ПЭМ на микроскопе FEI Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Подготовку образцов для исследований проводили на двухлучевом электронно-ионном микроскопе Tescan Lyra. Для этой цели с помощью ионной пушки микроскопа вырезали тонкие ламели размерами  $20 \times 10 \times 2 \text{ мкм}$ , после чего ионным пучком утоняли полученные образцы до толщины менее 100 нм. Это делало образец прозрачным для электронов и пригодным для ПЭМ. Поверхность образца с покрытием Ni-W после извлечения ламелей представлена на рисунке 2.7.

При исследовании образцов в виде тонких фольг в просвечивающем электронном микроскопе наблюдаемый на изображении контраст несет качественную информацию о локальной толщине образца и об элементном составе – толщинный контраст и контраст на атомном номере. Кроме этого, за счет кристаллического строения образца на изображении формируется дифракционный контраст, позволяющий выявлять такие элементы структуры, как границы фаз, зерен, а также их внутреннее строение: наличие субграниц, дислокаций, частиц вторых фаз и т. д. Более того, за счет системы

электромагнитных линз, при помощи которых в просвечивающем электронном микроскопе формируется изображение, можно получить дифракционную картину от выбранной на образце микрообласти. Анализ дифракционной картины дает информацию о фазовом составе и ориентировке кристаллитов выбранной на образце области.

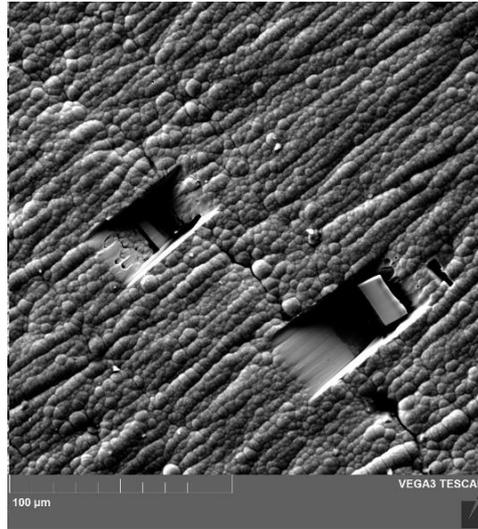


Рисунок 2.7 – Поверхность образца покрытия Ni-44 мас. % W после извлечения ламелей для ПЭМ

Для получения изображения с помощью дифракционного контраста использовали светлопольное и темнопольное изображения. Под светлопольными изображениями понимают изображения, формирующиеся электронами, вектор движения которых параллелен оптической оси и не претерпевшими дифракцию на исследуемом образце. Формирование светлопольного изображения производится установкой объективной диафрагмы таким образом, чтобы исключить из пучка все дифрагированные электроны. В этом случае на изображении более темными выглядят те области, где электроны отклонились от прямолинейного движения вследствие дифракции.

Для получения темнопольного изображения снимали электронограмму от выбранного участка исследуемой тонкой фольги, после чего на электронограмме выбирали определенный рефлекс. С помощью специальной диафрагмы пропускали только те электроны, которые формируют этот рефлекс на электронограмме. Получаемое при этом изображение формируется только дифрагированным пучком, сформировавшимся вследствие отражения от конкретного семейства кристаллографических плоскостей, имеющих единую ориентировку относительно

исходного пучка электронов и определенное межплоскостное расстояние. В этом случае все области образца, где условия дифракции, зависящие от межплоскостного расстояния и ориентировки, одинаковы, имеют светлый контраст. С помощью темнопольного изображения можно выделить области, имеющие одну ориентировку, например, зерно, частицу или группу частиц, находящихся в одной кристаллографической ориентировке относительно окружающей матрицы.

Идентификация фаз в ПЭМ осуществлялась при помощи метода одиночных рефлексов. Данный метод реализован при ограниченном количестве рефлексов фазы в отражающем положении и основан на анализе серии  $N$  рефлексов, полученных от выбранного структурного элемента в режиме дифракции. Каждый из этих рефлексов фиксируется в точном отражающем положении совместно со значениями соответствующих углов наклона образца в гониометре. В результате получают массив данных из  $N$  точечных дифракционных картин (электронограмм), соответствующих выходу в точное отражающее положение различных узлов обратной решетки анализируемого структурного элемента (например, частицы или зерна), и  $N$  наборов угловых характеристик, описывающих пространственную ориентацию образца в момент съемки. В совокупности они представляют собой первичные экспериментальные данные, которые являются основой для идентификации фазы по типу и параметрам кристаллической решетки. Затем проводится процедура сопоставления кристаллографических параметров (межплоскостных расстояний и углов) потенциальных фаз-кандидатов с полученным массивом экспериментальных данных. Процедура идентификации завершается выбором из оставшихся пробных фаз такой, для которой минимальны суммы квадратов отклонений экспериментально измеренных величин от теоретически рассчитанных.

Определение локального элементного состава в ПЭМ осуществляется при помощи энергодисперсионной спектроскопии. В отличие от растровой микроскопии, где исследуются объемные образцы, при изучении образца в виде тонкой фольги с помощью ПЭМ область, где под воздействием электронного пучка генерируется характеристическое рентгеновское излучение, сопоставима с диаметром этого пучка, что позволяет добиться локальности определения элементного состава на уровне 5–10 нм.

### 2.2.8 Измерение микротвердости покрытий

Определение микротвердости покрытий проводили по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М. Измерение производили как прямым индентированием по стандартной методике, описанной в ГОСТ 9450, так и на микрошлифе. Нагрузка на пирамиду составляла 25–100 г в зависимости от твердости материала. Микротвердость каждого покрытия измеряли в 8–10 точках по всей поверхности образца. За истинное значение принимали среднее арифметическое всех измерений.

Измерение микротвердости матрицы КЭП, полученных соосаждением дисперсных частиц SiC и алмаза с никелем, выполняли на сканирующем нанотвердомере Наноскан 3D. Принцип действия основан на индентировании при динамическом нагружении. В процессе испытания алмазный индентор (пирамида Берковича) вдавливаются в поверхность материала под действием монотонно возрастающей нагрузки. Одновременно на индентор действуют вынужденные гармонические колебания малой амплитуды, что позволяет непрерывно регистрировать контактную жесткость соединения индентор-образец. Полученные данные о глубине проникновения и приложенной силе обрабатываются по методу Оливера-Фарра, который учитывает упругую деформацию материала на этапе разгрузки и для определения истинной площади проекции отпечатка. Твердость материала вычисляется как отношение максимальной нагрузки к указанной площади. Метод обеспечивает точность измерения глубины отпечатка до 0,1 нм и используется для определения механических свойств отдельных фаз материалов.

### 2.2.9 Определение износостойкости покрытий

Трибологические исследования проводили на машине трения УМТ 2168. Для исследований выбрана схема трения «кольцо – кольцо», в которой трение происходит по торцевой поверхности колец за счет вращения одного из них. Испытания проводили с контактным давлением 0,25–1,0 МПа при скорости вращения 60 об/мин. В качестве контртела использован стандартный образец с напылением  $Al_2O_3+Cr_2O_3$  с микротвердостью 16 ГПа либо образец из стали 09Г2С. Внешний вид образцов приведен

на рисунке 2.8. Образцы перед испытанием, за исключением конверсионных покрытий, полировали до зеркального блеска, минимизируя абразивное воздействие трущихся поверхностей.

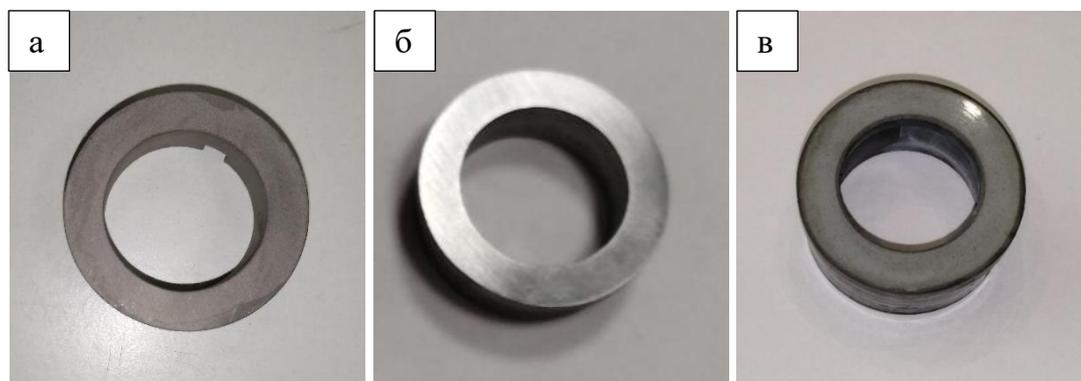


Рисунок 2.8 – Внешний вид образцов для испытания на трение:  
а) Ni-SiC после осаждения; б) сплав АК7ч; в) контртело из стали 45 с покрытием  $Al_2O_3+Cr_2O_3$

### 2.2.10 Коррозионные исследования

Коррозионные испытания проводили методом погружения образцов покрытий в раствор 3,5 % NaCl. В качестве материала подложки использовали углеродистую сталь 20. Этот выбор обусловлен тем, что при использовании коррозионностойких сталей в качестве материала-основы при коррозионных испытаниях покрытий возникает неопределенность в трактовке полученных результатов. В особенности это характерно для случаев, когда после экспозиции во время испытаний коррозионные поражения либо незначительны, либо не наблюдаются вовсе.

Поскольку при испытании коррозионностойких сталей с покрытиями становится невозможным однозначно выявить причину такого результата, в качестве основного металла при изготовлении образцов использовали коррозионно-нестойкую сталь 20. Это позволяло выявить, является испытываемое покрытие стойким к коррозионной среде, и четко установить его эффективность. Для защиты частей образца, не подлежащих испытанию, использовали химически стойкий кремнийорганический лак КО-8. Скорость коррозии определяли по изменению массы образца за время экспонирования в коррозионной среде.

### **2.2.11 Контроль пористости покрытий**

Контроль пористости покрытий проводили методом наложения фильтровальной бумаги, подробно описанным в ГОСТ 9.302. Метод основан на взаимодействии ионов специального раствора с основным металлом образца с образованием интенсивно окрашенных соединений. Для реализации метода на поверхность изделия накладывают отрезок фильтровальной бумаги, пропитанной подкисленным раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Через поры в покрытии раствор взаимодействует со сталью, и на фильтровальной бумаге наблюдается локальное окрашивание в виде темно-синих точек, количество которых подсчитывается с приведением к анализируемой площади образца.

### **2.2.12 Контроль прочности сцепления покрытий**

Испытания покрытий на прочность сцепления с основным металлом проводили методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302. На поверхности контролируемого покрытия острием (твердость материала острия должна быть выше твердости покрытия) наносят не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним также не менее трех параллельных рисок. Риски наносят в одном направлении острием, установленным под углом  $30^\circ$ , глубиной до основного металла. После контроля не должно быть отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов.

## **2.3 Выводы по Главе 2**

Используемый спектр материалов, приборов и методик синтеза образцов материалов, оценки свойств и изучения структуры обеспечивает полноту исследований, необходимую для решения задач настоящей диссертационной работы.

ГЛАВА 3.  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЗА СЧЕТ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
ПОКРЫТИЯХ Ni-W И Co-W НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Синтез КЭП посредством кристаллизации упрочняющей фазы в объеме прекурсорного слоя требует детальных исследований, направленных как на получение покрытий заданного химического состава, так и на исследования фазовых превращений при термообработке с параллельной оценкой целевых свойств покрытия. Данный тип композиционных электрохимических покрытий приобретает свою структуру и свойства при кристаллизации армирующих фаз в объеме исходного гальванически осажденного слоя сплава, поэтому предлагается называть такие покрытия кристаллизационными.

В данной главе рассмотрены вопросы формирования кристаллизационных КЭП на основе бинарных сплавов Ni-W и Co-W за счет кристаллизации интерметаллидов при термообработке:

- рассмотрены взаимосвязи кинетики электроосаждения и структуры исходных покрытий Ni-W и Co-W;
- определен срок службы цитратных электролитов для получения прекурсорных покрытий и показана необходимость использования мембранного электролиза;
- исследовано влияние технологических параметров на состав прекурсорных покрытий Ni-W и Co-W при мембранном электролизе и установлены условия получения покрытий заданного химического состава;
- установлены взаимосвязи химического и фазового состава, структуры и свойств покрытий Ni-W и Co-W в исходном состоянии;
- исследованы фазовые превращения при термообработке, кристаллизация интерметаллидов, а также взаимосвязь структуры и эксплуатационных свойств итоговых композиционных покрытий.

Основные результаты по главе были опубликованы в статьях [122, 314–323].

### 3.1 Взаимосвязь структуры и кинетики осаждения сплавов W с никелем

Как показано в Главе 1, электроосажденные покрытия из сплавов молибдена и вольфрама с металлами семейства железа представляют собой рентгеноаморфные или нанокристаллические материалы, размер зерна в которых зависит главным образом от химического состава, состоящие из единственной фазы – твердого раствора. При электроосаждении эти сплавы склонны к формированию пересыщенных твердых растворов, даже если диаграмма состояния предполагает образование интерметаллидных соединений, то есть к формированию неравновесной структуры. Поскольку рассматриваемые сплавы являются прекурсорами для формирования композиционных покрытий кристаллизационного типа, необходимо понимать причины их неравновесного состояния. Ответ на вопрос о том, что определяет структуру прекурсорного покрытия из неравновесных сплавов, может дать механизм их осаждения.

Для описания механизма осаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами подгруппы железа предложено несколько гипотез, которые подробно рассмотрены в обзоре научно-технической литературы (раздел 1.2.2), но пока ни одна из них не в состоянии объяснить всю совокупность наблюдаемых явлений, в особенности причины формирования нанокристаллических и аморфных покрытий, стремление к образованию твердых растворов, а главное – прямую зависимость размера зерна от содержания тугоплавкого компонента.

В вопросе определения механизма восстановления металла важную роль играют порядки электрохимических реакций. Недооценка роли этих параметров часто приводит к неверным выводам относительно фундаментальных основ исследуемых электрохимических процессов. Также анализ данных существенно осложняется при попытках определения механизма восстановления молибдена или вольфрама в цитратных электролитах, ионные равновесия в которых весьма сложны, что значительно повышает вероятность неверной трактовки результатов. Важнейшими равновесиями, отвечающими в том числе за жизнеспособность электролита, являются процессы комплексообразования.

Известно, что при смешении водных растворов солей металлов подгруппы железа с растворами молибдатов или вольфраматов протекает реакция образования

труднорастворимых соединений типа  $MRO_4$ , где  $M$  – металл подгруппы железа,  $R$  – тугоплавкий металл,  $O$  – кислород. Единственный способ этого избежать – связать хотя бы один металл в комплексное соединение, растворимое в воде. Поэтому образование комплексов металлов подгруппы железа является необходимым, вольфрамат и молибдат, в зависимости от присутствующих лигандов, могут быть как в форме комплексных ионов, так и в свободной форме. Многие полиосновные карбоновые кислоты, в том числе лимонная, образуют комплексы не только с металлами подгруппы железа, но и с ионами молибдена и вольфрама, что несколько осложняет картину. Еще больше осложняет ситуацию то, что полиосновные карбоновые кислоты диссоциируют ступенчато и сами их ионы, в зависимости от величины  $pH$ , существуют в воде в различных протонированных формах. Очевидно, что от формы комплексообразователя зависит и его способность образовывать комплексные соединения, то есть константа нестойкости комплексов. Это, в свою очередь, влияет на скорость электрохимических реакций на катоде.

За время исследований электроосаждения сплавов тугоплавких металлов сформировалось и стало общепринятым мнение, что наиболее выгодными с точки зрения эксплуатационных свойств итоговых покрытий являются цитратные электролиты. Из них осаждаются покрытия с высоким содержанием тугоплавкого компонента, доказана возможность получения беспористых покрытий [16, 55, 134], что является важнейшим качеством.

Несмотря на то что ионные равновесия в электролите, на первый взгляд, представляют чисто фундаментальный интерес, понимание распределения различных форм комплексов в электролите критически важно как для разработки фундаментальных основ осаждения того или иного покрытия, так и для отработки технологии. Подробные исследования комплексообразования вольфрамат-ионов с лимонной кислотой при различных  $pH$  описаны в [324]. Распределение протонированных форм комплексов вольфраматно-цитратных комплексов весьма сложно, из рисунка 3.1 следует, что комплексы вольфрама в кислой и слабощелочной среде склонны к димеризации.

В случае, когда концентрация металлов подгруппы железа намного ниже концентрации вольфрамата и цитрата, распределение форм комплексных ионов вольфрама остается близким к представленному на рисунке 3.1, что было использовано

во многих исследованиях при осаждении Ni-W [39, 132, 135, 156, 309, 310], Co-W [50, 135, 325, 326] и тройных систем [39, 327]. В электролитах с концентрацией металла-осадителя, сравнимой с концентрацией тугоплавкого металла, могут образовываться смешанные гетерополиядерные комплексы [18], но во многих работах это не учитывается.

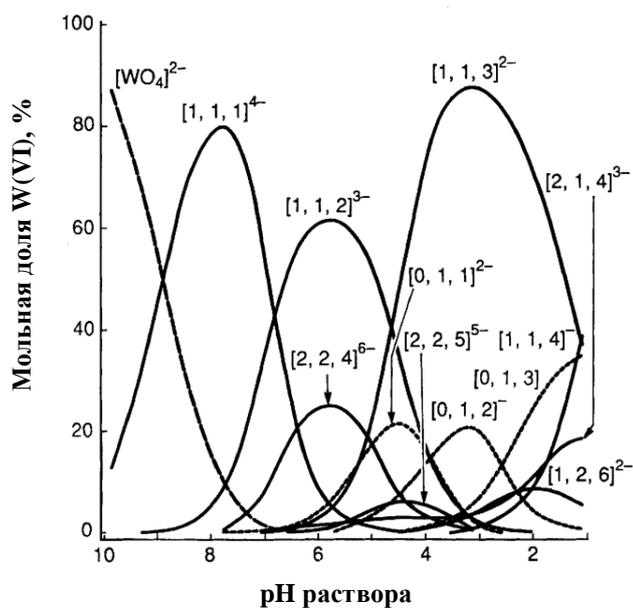


Рисунок 3.1 – Распределение комплексов  $[(\text{WO}_4^{2-})_x(\text{Cit}^{3-})_y(\text{H}^+)_z]^{n-}$  в зависимости от pH, где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – стехиометрические коэффициенты для компонентов комплексного соединения,  $n$  – заряд комплексного иона [324]

Металлы группы железа в цитратном электролите существуют в виде комплексов с одним ( $\text{NiCit}^-$ ) либо с двумя ( $\text{NiCit}_2^{4-}$ ) лигандами [328, 329]. Более поздние исследования подтверждают существование этих форм [330], однако возможность образования гетероядерных комплексов с вольфрамом в объеме раствора подробно не исследована.

В электролиты для осаждения сплавов вольфрама часто добавляют соли аммония, что позволяет поддерживать pH приэлектродного слоя, особенно при высокой плотности тока. В таких системах уже при pH 6 начинается образование молекулярного аммиака [18], который связывается с металлом-осадителем в аммиачный комплекс. При pH 8 доля  $\text{NH}_3$  относительно ионов аммония составляет 5 %, а при pH 9 – 40 %. При этом существование билигандных комплексов типа  $[\text{NiCit}(\text{NH}_3)_2]^{4-}$  гипотетически становится возможным в нейтральных и слабощелочных растворах [331]. Несмотря на кажущуюся относительную простоту системы, данные по формированию цитратно-аммиачных комплексов очень скудны. Также в литературе отсутствуют сведения о формировании

полиядерных комплексов типа  $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_w(\text{Cit})_x(\text{WO}_4)_y(\text{H})_z)]^{n-}$ , хотя физических предпосылок, запрещающих их образование, нет.

Как известно, при образовании комплексов с лигандами, способными к протонированию, степень протонирования влияет на константу нестойкости комплекса [125]. При интенсивном выделении водорода во время кинетических исследований осаждения сплавов вольфрама величина рН прикатодной области может существенно смещаться, что, соответственно, отражается на структуре комплексных ионов этих металлов. С учетом того, что измерить величину рН прикатодного слоя можно лишь приблизительно, крайне трудно четко определить, из каких конкретно комплексных частиц происходит восстановление тугоплавкого металла. Если плотность тока выделения водорода во время поляризационных измерений зависит от приложенного электрохимического потенциала, то во время снятия одной кривой в разных областях потенциалов будут разряжаться разные соединения вольфрама, величина потенциала будет влиять на состав комплексов в прикатодной зоне. Следовательно, при исследованиях кинетики восстановления вольфрама необходимо, чтобы лиганды не подвергались протонированию или не образовали комплексов с  $\text{WO}_4^{2-}$ .

При исследовании кинетики индуцированного соосаждения важен выбор металла-осадителя. Комплексы железа (II) и кобальта (II) не отличаются стабильностью и легко могут окисляться на анодах либо кислородом воздуха, что особенно характерно для железа. Это значительно усложняет ионные равновесия в электролите. И наконец, вполне вероятно образование смешанных полиядерных комплексов в цитратных электролитах типа  $[\text{Ni}_x\text{Cit}_y(\text{WO}_4)_z]^{n-}$ , что еще сильнее усложняет анализ экспериментальных данных. При исследовании кинетики электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама нередко вводят соли аммония или органические соединения, содержащие аминогруппы, которые имеют комплексные соединения с никелем и кобальтом. С учетом протонирования, образования полиядерных комплексов и отклонения рН у поверхности электрода вследствие выделения водорода на сплаве и невозможности контролировать это отклонение исследователям фактически невозможно установить вид и структуру восстанавливающегося комплекса.

Возникает вопрос о том, какие следует предпринять шаги и какую выбрать электрохимическую систему, чтобы обойти большинство трудностей и возможностей двойкой трактовки экспериментальных результатов.

Для установления механизма соосаждения вольфрама или молибдена с металлами семейства железа или хотя бы приближения к его пониманию необходимо максимально упростить исследуемую систему. Во избежание образования сложных протонированных комплексов, структура которых зависит от величины рН, которая в приэлектродном слое, в свою очередь, зависит от потенциала катода, необходимо, чтобы вольфрам существовал в виде ионов  $WO_4^{2-}$ . Для этого необходимо проводить соответствующие исследования при  $pH > 8,0$  [332]. Этот вывод согласуется с классическими полярографическими исследованиями восстановления вольфрамов в водных растворах, в соответствии с которыми в щелочных и нейтральных средах  $W(IV)$  не дает полярографических волн [15, 333].

В связи с вышесказанным для кинетических исследований восстановления сплавов тугоплавких металлов целесообразно использовать электролит, в котором в виде комплексного соединения существует только металл подгруппы железа. При этом необходимо, чтобы этот комплекс стабильно существовал в щелочной среде, не взаимодействуя с ионами тугоплавкого металла. Также важно, чтобы комплексообразователь при кинетических исследованиях имел неорганическую природу и не окислялся на анодах, чтобы исключить влияние продуктов окисления на измеряемые величины. Всем этим требованиям отвечает дифосфат-ион. Таким образом, несмотря на то что цитрат-ионы позволяют получать качественные покрытия Ni-W, кинетические исследования восстановления вольфрама целесообразно проводить в пирофосфатном электролите с рН выше 8,0. В этих условиях ионы вольфрама существуют в виде  $WO_4^{2-}$ , а дифосфат-ион может протонироваться только по первой ступени, рисунок 3.2.

Результаты проведенных исследований по этому направлению были опубликованы в [122, 314]. Эксперимент был основан на снятии парциальных потенциостатических поляризационных кривых в ячейке с водородной атмосферой при интенсивном перемешивании электролитов с близкой ионной силой.

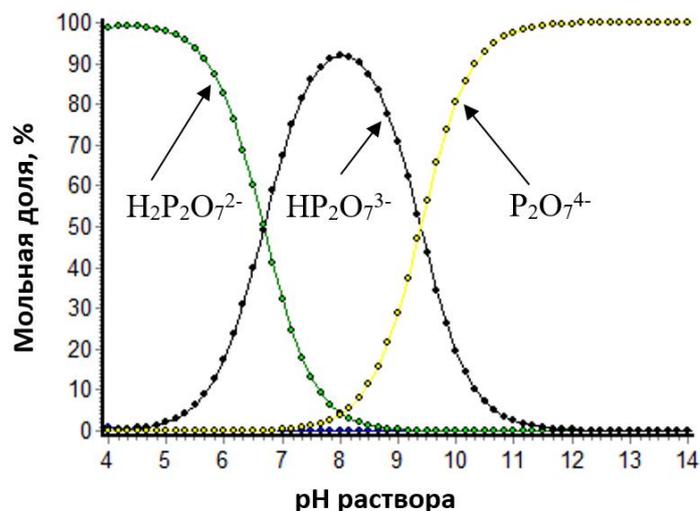


Рисунок 3.2 – Распределение протонированных форм дифосфат-иона в зависимости от pH. Расчет по константам диссоциации из [334, с. 79]

Как показывают поляризационные измерения, в отсутствие ионов никеля в растворе восстановление вольфрама не протекает. Поляризационная кривая в растворе с вольфраматом натрия совпадает с фоновой поляризационной кривой, где вольфрамат натрия в электролите заменен на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , рисунок 3.3. Это говорит о необходимости участия никеля (в виде ионов или металлических кристаллитов и зародышей) в восстановлении вольфрама [122].

Кинетические электрохимические исследования, основанные на определении порядков реакций, показали, что восстановление вольфрама характеризуется набором кинетических параметров, приведенных в таблицах 3.1 и 3.2. Угловой коэффициент линейного участка парциальной поляризационной кривой восстановления никеля из дифосфатного комплекса, перестроенной в координатах Тафеля, наиболее близок к теоретической величине 118 мВ, отвечающей замедленному переносу первого электрона. Это говорит о лимитирующей электрохимической стадии восстановления никеля и дает основание считать, что ионы никеля восстанавливаются с замедленным переносом первого электрона. Положительный первый порядок восстановления никеля по ионам никеля и отрицательный первый порядок восстановления ионов никеля по дифосфат-ионам показывают, что электрохимическая стадия осложнена предшествующей быстрой реакцией диссоциации исходного комплекса. В остальном механизм схож с механизмом Дж. Бокриса [335], и разряд ионов никеля протекает через формирование промежуточных частиц  $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ .

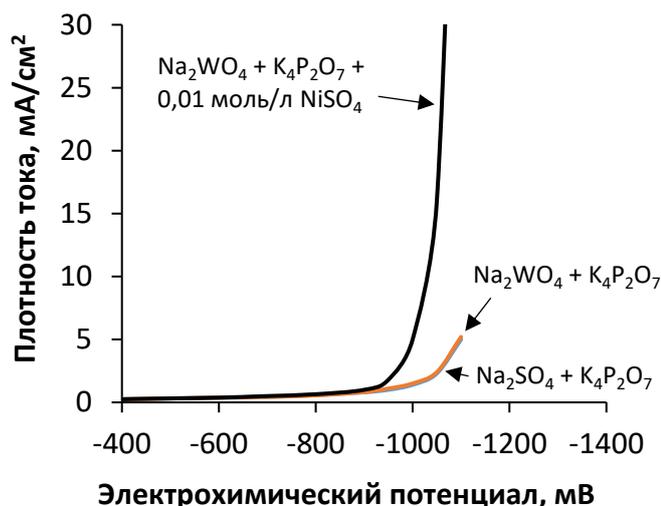


Рисунок 3.3 – Катодные поляризационные кривые на графитовом электроде в электролитах состава: 1 – 0,2 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,2 М  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; 2 – 0,2 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,2 М  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; 3 – 0,2 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,2 М  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 0,01 М  $\text{NiSO}_4$

Таблица 3.1 – Параметры восстановления дифосфатного комплекса никеля [336]

Величина	Значение
Угловой коэффициент уравнения Тафеля	133±3 мВ
Порядок реакции восстановления никеля по ионам никеля	+1
Порядок реакции восстановления никеля по дифосфат-ионам	-1
$d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$	+ 0,49±0,04

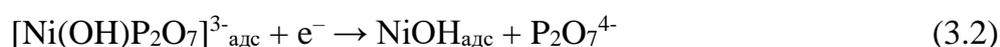
Таблица 3.2 – Параметры совместного восстановления ионов вольфрама и никеля в пирофосфатном электролите [122]

Величина	Значение
Угловой коэффициент уравнения Тафеля для ионов никеля	130 мВ
Угловой коэффициент уравнения Тафеля для ионов вольфрама	128±3 мВ
Порядок реакции восстановления никеля по ионам никеля	+1
Порядок реакции восстановления вольфрама по ионам никеля	+1
Порядок реакции восстановления никеля по ионам вольфрама	0
Порядок реакции восстановления вольфрама по ионам вольфрама	+1
$d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$ для ионов никеля	0,55–0,62
$d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$ для ионов вольфрама	0,54–0,56

С влиянием активности  $\text{OH}^-$ -ионов в прикатодном слое все несколько сложнее. Данная величина определяется не только рН в объеме электролита и гидродинамическими условиями, но также зависит от потенциала катода, поскольку  $\text{OH}^-$ -ионы являются продуктом побочной реакции выделения водорода. Следовательно,

говорить о порядке реакции восстановления никеля как о таковом в рамках приведенного эксперимента нельзя. Однако значение  $d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$  может указывать на участие гидроксил-ионов в предшествующей химической реакции. Для разряда дифосфатного комплекса никеля определено значение  $d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$ , равное  $+0,49 \pm 0,04$ , которое говорит о непосредственном участии иона  $\text{OH}^-$  в предшествующей стадии.

С учетом того, что в электролите осаждения сплава Ni-W порядок реакции восстановления никеля по вольфраму равен нулю, а  $d\lg i/d\lg[\text{OH}^-]$  также приобретает положительное дробное значение, никель восстанавливается до металла по реакциям (3.1–3.3) независимо от присутствия вольфрамата в электролите. Из-за смещения pH в щелочную сторону, вызванного выделением водорода, часть  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  частично переходит в форму  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Поскольку количественно соотношение этих форм зависит от скорости побочной реакции и предсказать его затруднительно, в дальнейшем будем записывать в уравнениях дифосфат-ион как  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , принимая тем не менее, что он может частично пребывать в форме  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ .

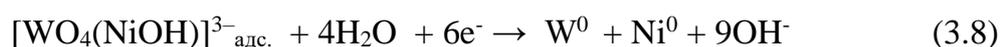
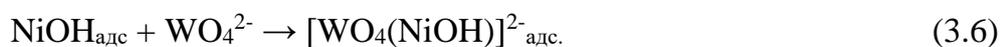
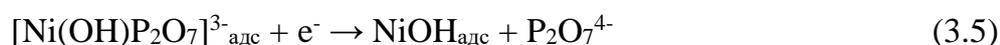


На основании углового коэффициента уравнения Тафеля и порядков реакции восстановления никеля стадия (3.1) является быстрой предшествующей химической реакцией, стадия переноса первого электрона (3.2) – лимитирующая, стадия (3.3) – быстрый перенос второго электрона и образование адатома никеля.

Поскольку на механизм восстановления никеля присутствие вольфрамат-иона не влияет, можно считать, что взаимодействие вольфрамат-иона с никельсодержащей частицей происходит после лимитирующей стадии восстановления никеля. Если принять, что истинное значение порядка реакции восстановления вольфрама по  $\text{OH}^-$ -ионам составляет +1, то электроактивная вольфрамсодержащая частица образуется в результате взаимодействия иона  $\text{WO}_4^{2-}$  и промежуточной частицы восстановления никеля  $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ . Это согласуется с наблюдаемым одновременным увеличением скорости восстановления ионов обоих металлов при повышении pH.

Увеличение скорости восстановления молибдена с увеличением рН при осаждении сплава Ni-Mo из цитратного электролита, показанное Е. Подлаха [82], и использованной при построении модели Подлаха – Лэндольта [83] также согласуется с предлагаемой гипотезой. Участие промежуточных продуктов восстановления металлов группы железа в разряде ионов тугоплавких металлов согласуется также с наблюдениями В. В. Кузнецова и Т. В. Пшеничкиной, которые показали, что восстановление тугоплавкого металла происходит, как только на катоде реализуется потенциал восстановления металла группы железа [89].

Вышесказанное подтверждает, что при осаждении сплава Ni-W восстановление вольфрама начинается тогда, когда достигаются условия образования некоего продукта восстановления никеля. На основании порядков реакции восстановления ионов Ni этим продуктом могут быть короткоживущие частицы NiOH<sub>адс</sub>. Тогда стадии восстановления вольфрама в общем виде можно записать так:



С учетом значения угла наклона тафелевской прямой 128 мВ скорость восстановления вольфрамата контролируется присоединением первого электрона (3.7). Очевидно, что последняя электродная полуреакция 3.8 протекает стадийно, поскольку одновременное присоединение сразу шести электронов к иону практически невозможно, но подробно описать эти стадии затруднительно.

Образование частицы NiOH<sub>адс</sub> является ключевым моментом для восстановления вольфрама. После этого момента происходит бифуркация – раздвоение пути превращения частицы NiOH<sub>адс</sub>. Первым вариантом ее развития является электрохимическое восстановление до атома никеля, вторым – взаимодействие с вольфрамат-ионом с образованием электроактивного комплекса. С ростом содержания вольфрамата натрия в

электролите никелирования доля частиц  $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ , взаимодействующих с вольфраматом и восстанавливающихся в сплав, увеличивается.

В электроосаждении сплавов Ni-W важную роль играет адсорбция вольфрамат-ионов или их комплексных соединений в зависимости от типа используемого электролита. Соответственно, если в электролите присутствуют вещества, способствующие адсорбции вольфрамата, осаждаются сплавы, более богатые по вольфраму. В случае присутствия или образования в электродном процессе веществ, сильно адсорбирующихся на поверхности и вытесняющих вольфраматы, несмотря на высокую концентрацию вольфрамат-ионов в электролите, могут осаждаться сплавы с низким содержанием вольфрама. Последнее, например, наблюдается при электроосаждении покрытий системы Ni-W-P, при котором введение даже сотых долей моль на литр гипофосфита натрия к электролиту для осаждения сплава Ni-W приводит к резкому снижению вольфрама в покрытии от 21 ат. % до 2 ат. % [337].

Предположение о ключевой роли адсорбционных явлений при электрохимическом восстановлении ионов тугоплавкого металла до металлического состояния подтверждает наблюдение X. Цесиулиса [53]. При электроосаждении сплава Co-W авторы получили при плотности тока  $75 \text{ mA/cm}^2$  примерно 30 ат. % W. При введении в систему 0,05 моль/л гипофосфита натрия при прочих равных условиях осаждался сплав, содержащий 3 ат. % P и 21 ат. % W. При введении в систему никеля содержание фосфора в покрытии возрастало до 11 ат. %, что объяснено более активным соосаждением фосфора с никелем, чем с кобальтом. Содержание же вольфрама снижалось до 1–5 ат. %. Авторы объяснили это тем, что интермедиат восстановления фосфора – атомарный фосфор – подавляет восстановление вольфрама за счет блокировки поверхности.

В результатах эксперимента X. Цесиулиса явно видна селективность никеля по отношению к фосфору и кобальта по отношению к вольфраму, а главное, однозначно демонстрируется участие поверхности катода и влияние ее химической природы на состав покрытия. Возникает вопрос о роли поверхности катода и ее структурных элементов в процессе осаждения покрытий из сплавов W.

Существует мнение, что ускорение разряда ионов при электровосстановлении металлов в виде сплава связано с энергетическим выигрышем вследствие образования совместной кристаллической решетки. Это объяснение справедливо для некоторых

гальванических сплавов, например, системы Cu-Ni или Cu-Zn [14], но абсолютно не подходит в случае сплавов вольфрама, поскольку они осаждаются, как правило, в виде неравновесных твердых растворов [17, 34, 114, 147, 171], обладающих, очевидно, избытком свободной энергии, а также селективности индуцированного соосаждения к тем или иным элементам. То есть формирование кристаллической решетки сплава либо не является причиной снижения энергии активации восстановления вольфрама с металлами семейства железа, либо работает совместно с другим фактором [122].

Результаты ряда исследований [66, 70, 85, 174, 338] приводят к выводу, что при электроосаждении сплавов тугоплавких металлов с металлами группы железа в первый момент времени после включения тока восстанавливается только металл-осадитель. Считается, что при осаждении индивидуального металла на чужеродном субстрате образуются кластеры металла [338–340] – устойчивые образования, размеры которых составляют единицы или десятки ангстрем, а свойства резко отличаются от свойств как отдельных атомов металлов, так и наночастиц, состоящих из тысяч и миллионов атомов. Известно, что кластеры металлов проявляют каталитические свойства, перестраивая электронную структуру связанных с ними молекул или ионов. Например, в [341] выявлена селективность кластера  $Au_{12}$  в гидрировании  $C_2H_2$ . Это говорит о возможности изменения электронной структуры и в случае адсорбированного на катоде вольфрамата или частиц типа  $[WO_4(NiOH)]^{2-}_{адс.}$ , что, вероятно, и приводит к снижению энергии активации их восстановления до металла.

Склонность к образованию перенасыщенных твердых растворов при электроосаждении сплава Ni-W объясняется следующим. При участии кластеров металла-осадителя в процессе восстановления W механизм роста покрытия можно описать следующим образом: на начальном этапе осаждения сплава Ni-W образуются кластеры никеля  $Ni_x$ , что подтверждается наблюдениями [89, 343], а также поляризационными кривыми на рисунке 3.2. По-видимому, эти кластеры обладают избытком свободной энергии, и лишь на их поверхности происходит взаимодействие адсорбированных анионов  $WO_4^{2-}$  с частицами  $[NiOH]_{адс.}$ . Предположительно, благодаря связи с ядром кластера происходит перераспределение электронной плотности в частице  $[Ni(OH)WO_4]^{2-}$  и ослабление связи между вольфрамом и кислородом, что снижает энергию активации восстановления вольфрама до металла.

По мере осаждения происходит достраивание изначальных никелевых кластеров атомами никеля и вольфрама, что приводит к образованию более крупных биметаллических кластеров и впоследствии – к формированию кристаллов твердого раствора. При этом содержание тугоплавкого элемента в таких кластерах не регламентируется диаграммами состояния, построенными для кристаллических систем, и состав формирующегося твердого раствора может существенно отличаться от равновесного, что зафиксировано во многих работах, например, в [34, 56, 114, 147, 165, 171]. Формирование кластеров из нескольких атомов никеля или никеля и вольфрама, стабилизированных  $\text{OH}^-$  или  $[\text{WO}_4(\text{NiOH})]_{\text{адс}}^{2-}$ , является вероятным объяснением стремления сплавов тугоплавких металлов к образованию твердых растворов, в том числе, вопреки термодинамике, пересыщенных. Перестройка кластера в кристаллическую решетку, устойчивую при температуре осаждения (в данном случае ГЦК), очевидно, требует меньше энергии, чем формирование интерметаллического соединения.

Образование нанокристаллической структуры сплавов тугоплавких металлов, а также их аморфизации при высоком содержании вольфрама имеет кинетическое и кристаллографическое объяснение. Известно, что металлы семейства железа имеют низкую плотность тока обмена  $10^{-7} \div 10^{-10} \text{ А/см}^2$  [344]. Это обуславливает высокое перенапряжение реакций восстановления металлов и означает, что при поляризации зародыши образуются со скоростью намного более высокой, чем скорость роста этих зародышей до кристаллов. Если допустить, что адсорбция ионов вольфрама или интермедиатов их восстановления на кластерах (в начальной стадии формирования зародышей) препятствует их росту и слиянию, то при фиксированной плотности тока скорость образования новых кластеров должна быть тем выше, чем выше количество адсорбированных интермедиатов, а скорость роста – наоборот. Это не означает ингибирование роста в привычном понимании, то есть за счет изоляции части поверхности электрохимически неактивными частицами, а торможение именно роста кластеров/кристаллитов. Поскольку скорость образования новых кластеров намного выше скорости роста уже имеющихся, это торможение не находит отражения на уровне тафельских зависимостей [24, 122]. Вероятной причиной торможения роста кластеров или кристаллитов является низкая скорость диффузии атомов W в сплавах и на

поверхности растущего кристалла, занятой различными адсорбированными ионами и молекулами воды. Следовательно, чем интенсивнее происходит адсорбция интермедиатов восстановления тугоплавких металлов и чем больше его содержание в сплаве, тем мельче должно быть его зерно.

Таким образом, малая плотность тока обмена никеля способствует росту покрытия через образование моно- и биметаллических кластеров. В целом процесс роста металлической фазы на катоде в таких условиях можно сравнить с затвердеванием расплава при высоком переохлаждении, осложненном присутствием аморфизирующих элементов.

Еще одним фактором, потенциально приводящим к нанокристаллическому строению покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом, является кристаллографический фактор. При кристаллизации твердого раствора с существенной разницей атомных радиусов, как в случае никеля и вольфрама, в кристаллической решетке возникает значительное количество искажений. Очевидно, что чем выше содержание тугоплавкого металла в покрытии, тем больше микроискажений присутствует в кристалле. По мере роста зерна количество искажений становится настолько большим, что достраивать такое зерно энергетически невыгодно и рост зерна прекращается. Следовательно, чем выше содержание тугоплавкого металла в покрытии, тем раньше останавливается рост зерна.

Вероятно, в реальном электрохимическом процессе работают оба фактора, но какой из них имеет наибольший вес, установить затруднительно. Тем не менее, взаимосвязь размера зерна сплавов с содержанием тугоплавкого металла нашла экспериментальное подтверждение во многих работах [16, 37, 60, 107, 162, 164].

Схема роста неравновесных сплавов Ni-W во многом обусловлена процессами, протекающими при восстановлении их компонентов. Металл-осадитель, восстанавливаясь в форме зародыша или кластера, инициирует процесс восстановления второго компонента, например, вольфрама или фосфора, который встраивается в кластер, рисунок 3.4. При этом, на поверхности кластеров постоянно присутствуют адсорбированные ионы вольфрама, как в исходной форме, так и в форме интермедиатов его восстановления.



Рисунок 3.4 – Схема роста кластеров в покрытии Ni-W

По мере осаждения кластеры могут превратиться в кристалл, если число атомов второго компонента не слишком велико, и формируется твердый раствор. При этом кристаллизации интерметаллидов не происходит, даже если по диаграмме состояния твердый раствор является пересыщенным и таковые должны образовываться. Вероятно, это обусловлено более высокой энергией активации кристаллизации интерметаллидов, чем твердого раствора, и при электролизе ее значения не достигаются. Если количество адсорбированного интермедиата восстановления второго компонента слишком велико, кластеры не могут дорасти до зародышей кристаллов и перестроиться в правильную кристаллическую решетку. Происходит их агломерация, что приводит к получению аморфного покрытия, рисунок 3.5.

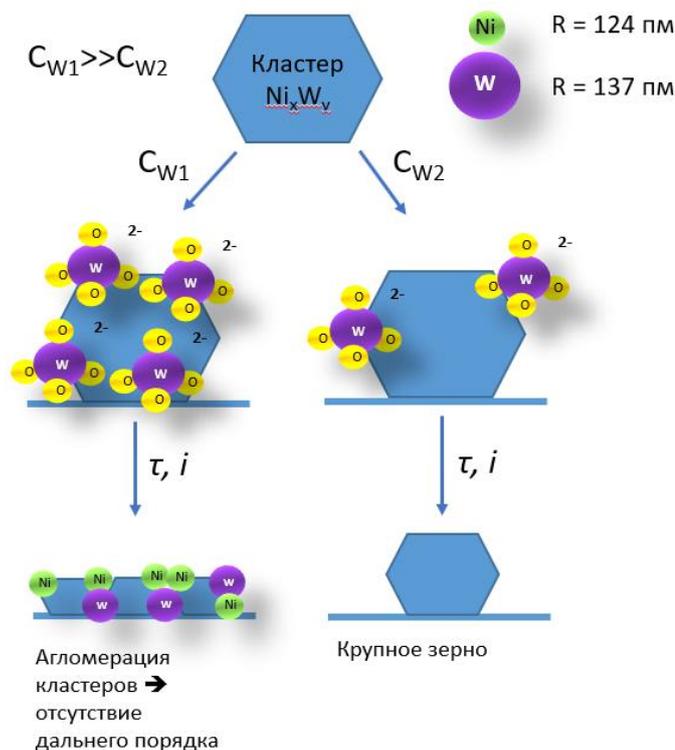


Рисунок 3.5 – Схема роста покрытий Ni-W

В промежуточном случае, когда кластеры имеют возможность вырасти до кристаллита, но рост кристаллитов требует больших затрат энергии, чем образование новых, формируются нанокристаллические покрытия. Соответственно, активность адсорбированных соединений вольфрама определяет вероятность торможения роста единичного кристалла и, как следствие, средний размер зерна. Поскольку активность адсорбированных соединений вольфрама определяет химический состав кластера и будущего кристалла, содержание вольфрама во многом предопределяет размер зерна покрытия, что подтверждено экспериментально другими исследователями и описано в разделе 1.2.4.1. То есть интермедиаты восстановления W косвенно ингибируют рост зерен покрытия при его осаждении. При больших поверхностных концентрациях интермедиатов на растущем кристаллите (кластере) его рост ингибируется полностью и формируется рентгеноаморфный материал.

Наследниками кластеров являются наноразмерные кристаллиты размером 2,5–3,5 нм в аморфной матрице, обнаруженные Т. Ямасаки [16] при исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии электроосажденного сплава Ni-W с 20,7 ат. % W (44 мас. %).

Резюмируя, можно заключить, что формирование нанокристаллической или аморфной структуры обусловлено двумя причинами: искажениями кристаллической решетки, вызванными замещением атомов металла-осадителя более крупными атомами тугоплавкого металла, и кинетическим фактором, связанным с торможением поверхностной диффузии восстановленных атомов адсорбированными соединениями вольфрама и препятствующим росту кристаллитов из первичных кластеров.

### **3.2 Исследование срока службы цитратных электролитов на примере электролита для получения покрытий Ni-W**

Для получения сплавов Ni-W предложено использовать несколько типов электролитов, однако общепризнанным является факт, что из цитратных электролитов осаждаются наиболее качественные покрытия. Из цитратных электролитов вполне возможно получать высокопрочные покрытия, что было доказано японским ученым Т. Ямасаки [16], но при этом методика работы с предложенным электролитом сложна. В

электролите, предложенном Т. Ямасаки, используются относительно малые концентрации солей никеля и вольфрама, что делает необходимым соблюдение точного баланса между скоростями анодных и катодных процессов. В противном случае происходит отклонение соотношения концентрация ионов никеля и вольфрама, что приводит к отклонению в составе сплава от заданного. Выходом является использование нерастворимых анодов. Однако это приводит к появлению проблем другого сорта: окислению цитрат-ионов с последующей полимеризацией продуктов окисления, что негативно влияет на ход нанесения покрытия. По мере накопления продукты побочных анодных процессов приводят к выходу электролита из строя [345, 346]. Определение продолжительности эксплуатации цитратного электролита важно не только для осаждения покрытия Ni-W, но и для других сплавов металлов семейства железа с тугоплавкими металлами, поскольку окисление цитрат-ионов характерно для всех электролитов. Для проведения эксперимента был использован состав электролита, приведенный в таблице 3.3.

Установление срока службы электролита возможно проводить в неких модельных условиях, однако предпочтительно использовать режимы, позволяющие получать покрытия, наиболее приближенные по химическому составу к целевым. Исходя из литературного обзора, целевым покрытием является сплав Ni-W, содержащий 40 мас. % вольфрама и выше.

Таблица 3.3 – Состав электролита для исследования влияния длительности эксплуатации ванны.

Компонент электролита	Концентрация, моль/л
NiSO <sub>4</sub>	0,08
H <sub>3</sub> Cit	0,64
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,16
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25
pH	9,0

Для определения условий осаждения покрытия Ni-W указанного состава из исследуемого электролита были получены зависимости выхода по току и состава сплава от плотности тока при различных температурах электролита, рисунок 3.6. Как видно из рисунка, при комнатной температуре не удастся получить покрытия, богатые

вольфрамом. Его содержание монотонно снижается с увеличением плотности тока и не превышает 16 мас. %. При этом выход по току быстро снижается при повышении плотности тока.

Повышение температуры до 50 °С приводит к значительному росту содержания вольфрама в покрытии, хотя характер кривой изменяется слабо. Особенно интересен интервал плотности тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>, в котором состав покрытия не зависит от плотности тока и составляет 40 мас. %. Выход по току сплава при температуре электролита 50 °С проходит через максимум при повышении плотности тока, достигая максимума при 3 А/дм<sup>2</sup>, после чего снижается. Несмотря на незначительное влияние температуры электролита на выход по току, осаждение покрытия Ni-W при температуре 50 °С является предпочтительным, поскольку позволяет получать богатые вольфрамом сплавы.

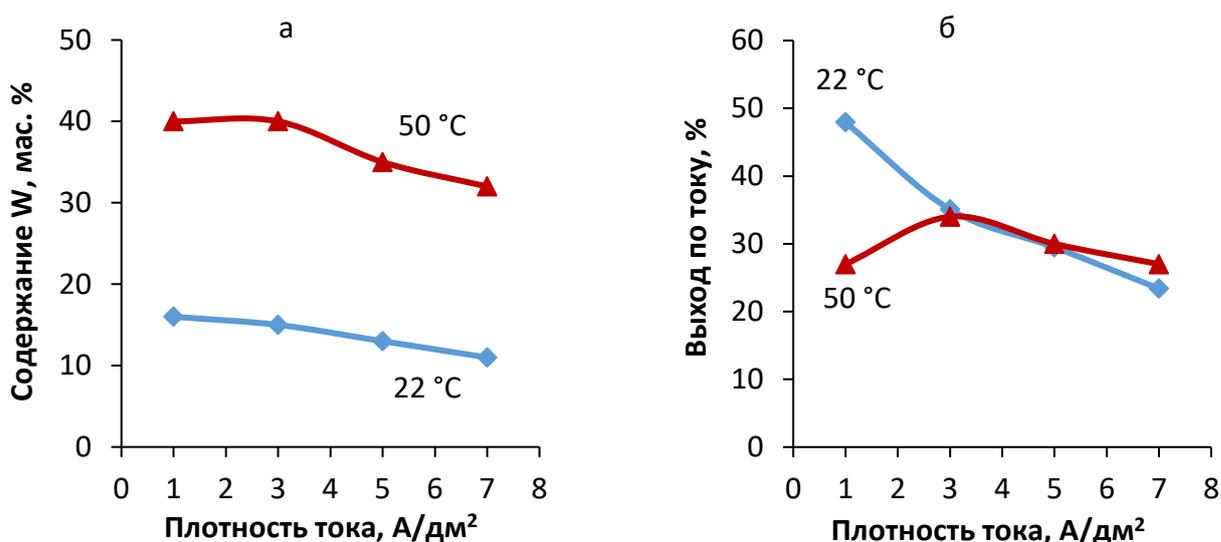


Рисунок 3.6 – Зависимости содержания вольфрама (а) и выхода по току (б) при осаждении покрытия Ni-W от плотности тока при различной температуре

Одним из важнейших параметров, определяющих технологичность любого электролита при нанесении покрытий, является продолжительность его работы без корректировки. В цитратном электролите с нерастворимыми анодами, где ситуация осложнена накоплением продуктов окисления цитрат-ионов, этот параметр является важнейшим и определяет время жизни электролита. На электродах в данном электролите протекает несколько параллельных электрохимических и химических процессов, главными из которых являются восстановление ионов никеля, восстановление ионов вольфрама, выделение водорода и окисление цитрата. Последняя реакция приводит к

целому ряду химических превращений ее продуктов [344], что отражается на скорости всех катодных процессов. Экспериментально определяемым критерием, отражающим эти изменения, является величина выхода по току.

На основании полученных данных для определения продолжительности эксплуатации электролита выбран режим осаждения с температурой 50 °С и плотностью тока 3 А/дм<sup>2</sup>, при котором формируются покрытия, содержавшие около 40 мас. % W.

Продолжительность эксплуатации электролита, приведенная к плотности тока, площади анодов и объему ванны, выражается как объемное количество электричества, пропущенного через электролизер. Его определяли, проводя серию электролизов различной продолжительности при фиксированной катодной и анодной плотности тока с параллельным определением выхода по току. При этом формировалась зависимость выхода по току (Вт, %) от объемного количества электричества (Q, кКл/л). Во избежание влияния изменения рН от опыта к опыту этот параметр контролировали и корректировали после каждого эксперимента.

Зависимость выхода по току от количества электричества, пропущенного через электролизер для рассматриваемого электролита, представлена на рисунке 3.7. Как видно из рисунка, график этой зависимости можно условно разбить на три участка. На первом участке происходит некоторое падение Вт, обусловленное накоплением продуктов окисления и изменением концентраций ионов никеля и вольфрама. При достижении Q примерно 13 кКл/л происходит изменение наклона кривой, и, по-видимому, процесс окисления цитрат-ионов на данном этапе не приводит к значительному снижению Вт (участок 2). Однако на последнем, третьем участке картина резко изменяется, и Вт снижается практически до нуля, то есть электролит выходит из строя (участок 3). Такое быстрое падение скорости осаждения сплава вряд ли можно объяснить истощением электролита по восстанавливающимся ионам никеля и вольфрама. Как было отмечено выше, наиболее вероятной причиной выхода из строя цитратного электролита является полимеризация продуктов окисления цитрат-ионов, наблюдаемая в работах [345, 346].

Исходя из полученных результатов, для данного электролита возможна безопасная эксплуатация до Q = 23 кКл/л, или 6,4 А·ч/л. Это крайне малый срок эксплуатации, что значительно удорожает технологию. При использовании найденного технологического режима и базовой загрузке деталей 1 дм<sup>2</sup>/л возможно обеспечить качественное покрытие

только на первых трех загрузках, после чего электролит необходимо сменить. Для устранения влияния продуктов анодного процесса на протекание катодных реакций необходимо разделить анодные и катодные пространства ионообменными мембранами, что позволит продлить срок эксплуатации ванны.

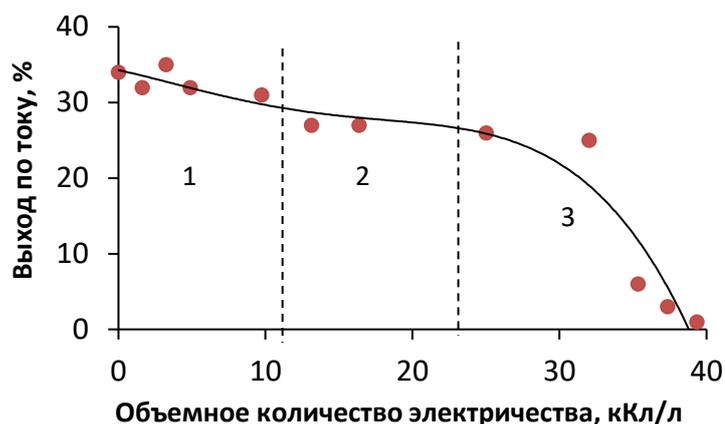


Рисунок 3.7 – Зависимость выхода по току при осаждении сплава Ni-W от количества электричества, пропущенного через ванну без применения мембранного электролизера при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$

Несмотря на то что полученную зависимость нужно использовать с осторожностью для электролитов другого состава, она позволяет установить общую тенденцию. Результаты, полученные в данном опыте, однозначно обосновывают необходимость применения мембранных электролизеров при осаждении покрытий из цитратных электролитов, в том числе покрытий никель-вольфрам. Такие электролизеры для дальнейших лабораторных исследований были разработаны и изготовлены в рамках данной работы. Конструкция подробно описана в разделе 2.5.

### **3.3 Разработка технологии синтеза покрытий Ni-W, упрочненных за счет термообработки**

#### **3.3.1 Оптимизация режима электроосаждения неравновесных покрытий системы Ni-W в мембранном электролизере**

Как было показано выше (раздел 3.2), продолжительная эксплуатация цитратных электролитов с нерастворимыми анодами возможна только при использовании мембранного электролиза. Поэтому дальнейшие исследования процесса электроосаждения прекурсорных покрытий, оптимизация их химического состава для обеспечения кристаллизации упрочняющих частиц интерметаллидов в объеме, то есть синтеза кристаллизационных КЭП, проводились на мембранной ванне. В использованной лабораторной установке катодное пространство было отделено от анодных ионоселективными мембранами, что предотвращало диффузию продуктов анодного окисления цитрат-ионов к катоду.

На основании многочисленных исследований, например [21, 49], рН цитратного электролита и его температура оказывают значительное влияние на состав никель-вольфрамовых покрытий. Для исследования влияния рН был использован модельный электролит, содержащий концентрации ионов никеля 0,2 моль/л и вольфрама 0,3 моль/л при их суммарной концентрации 0,5 моль/л. Избыток свободного цитрата составлял 0,3 моль/л. Температура была выбрана средней между комнатными условиями и наиболее высокой, успешно примененной для осаждения сплава Ni-W (75 °С [16]), то есть 50 °С. Результаты этого эксперимента опубликованы в [317]. Влияние рН и плотности тока отражены на рисунке 3.8.

Повышение плотности тока при осаждении покрытия Ni-W приводит к снижению содержания вольфрама в сплаве, причем в щелочных электролитах эта тенденция выражена слабее, чем в нейтральном, рисунок 3.8а. С одной стороны, это несколько расходится с общими представлениями об электроосаждении сплавов вольфрама из цитратных электролитов, в соответствии с которыми повышение плотности тока обеспечивает обогащение сплава по вольфраму [16], с другой стороны, это объясняется

наложением диффузионных ограничений при восстановлении вольфрама. Повышение pH снижает содержание вольфрама в покрытии.

Зависимости выхода по току сплава весьма необычны, рисунок 3.8б. Для всех исследованных величин pH ход кривой имеет различный характер, что, на первый взгляд, странно. Особенно выделяется кривая для pH 9,0, на которой наблюдается резкое снижение выхода по току при плотностях тока 5–7 А/дм<sup>2</sup>. Такое необычное поведение системы объясняется сложными ионными равновесиями в электролите (раздел 3.1). Так, при pH 7,0 вольфрамат-ион существует в двух формах  $[\text{WO}_4\text{CitH}_2]^{3-}$  и  $[\text{WO}_4\text{CitH}]^{4-}$ , при pH 8,0 только в виде  $[\text{WO}_4\text{CitH}]^{4-}$ , а при pH 9,0 наряду с  $[\text{WO}_4\text{CitH}]^{4-}$  примерно одна десятая всех ионов вольфрама существует в виде свободных вольфраматов [21, 323]. Очевидно, что все перечисленные комплексы имеют некоторые различия в скорости восстановления из-за различий в константе нестойкости.

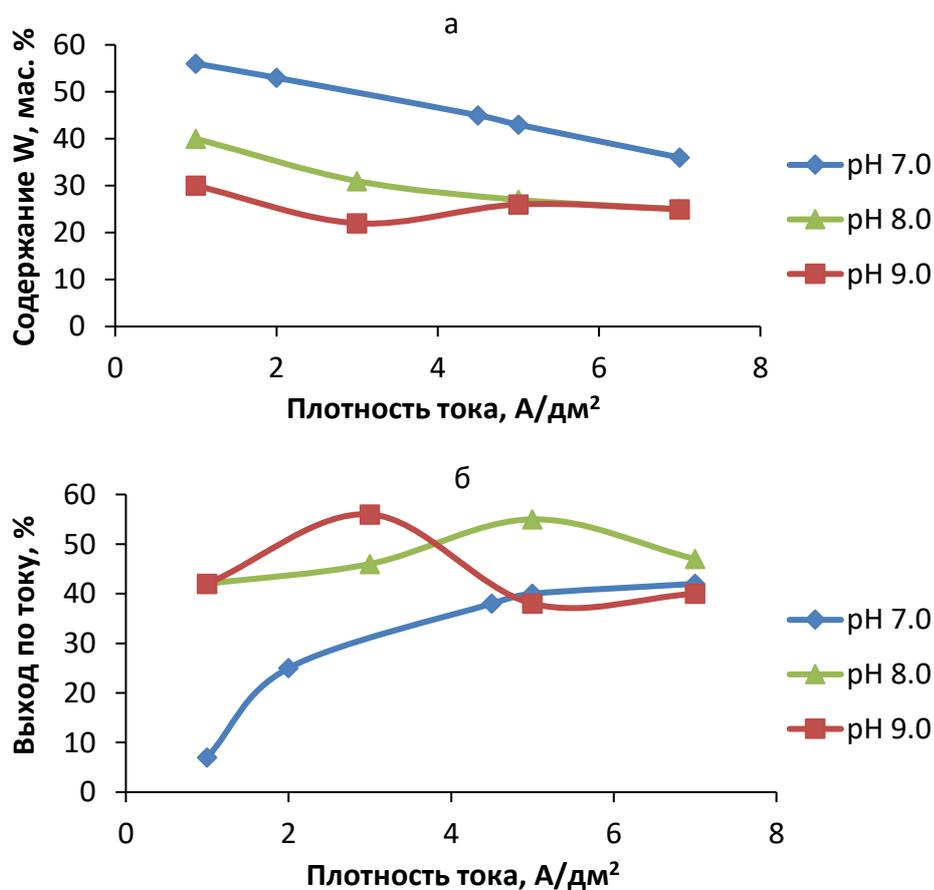


Рисунок 3.8 – Влияние величины pH на состав сплава (а) и выход по току(б) при осаждении из модельного электролита 0,2 М NiSO<sub>4</sub>, 0,8 М Na<sub>3</sub>Cit, 0,3 М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,25 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, температура 50 °С.

Вероятно, аналогичная ситуация складывается и с ионами никеля, однако равновесия осложняются образованием различных цитратно-аммиачных комплексов типа  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{NH}_3)_2]^{4-}$  и  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{NH}_3)_2]^{4-}$ . В работе [331] определено, что при pH 8,5 основная форма существования комплекса –  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{NH}_3)_2]^{4-}$ . К сожалению, информации о константах нестойкости таких комплексов в литературе обнаружить не удалось. Также нет достаточно четкого подтверждения образования в объеме электролита смешанных гетерополиядерных комплексов, содержащих никель, вольфрам и цитрат, хотя их существование представляется весьма вероятным. В дополнение к вышесказанному: смещение pH из-за выделения водорода тоже может сказываться на ходе кривых, поскольку pH влияет на форму комплексных ионов.

Следует отметить, что зависимость выхода по току от плотности тока для pH 9,0 согласуется с составом полученного в этих условиях сплава. Известно [15, 303], что повышение содержания вольфрама повышает плотность тока обмена выделения водорода на сплаве, что также приводит к снижению выхода по току, который минимален для наиболее богатых по вольфраму покрытий. Исходя из полученных данных, оптимальной величиной pH является значение 8,0, поскольку оно позволяет получать покрытия с относительно высоким выходом по току и с содержанием вольфрама выше 30 мас. %. К аналогичному выводу пришли авторы работы [21].

Очевидно, что при электроосаждении сплавов на их состав оказывает влияние соотношение концентраций соосаждающихся металлов. Как было показано в обзоре литературы, в случае сплава Ni-W это влияние весьма выражено. При прочих равных условиях при снижении соотношения концентрации ионов никеля и вольфрама с 0,25/0,25 до 0,10/0,40 сплав значительно обогащается тугоплавким металлом, рисунок 3.9а, и при низкой плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> достигается значение 43 мас. %. При больших плотностях тока осаждаются покрытия с меньшим содержанием вольфрама, но в целом тенденция сохраняется. Использование наименьшего соотношения концентраций ионов никеля и вольфрама позволяет получать покрытия Ni-W, содержащие 40 мас. % тугоплавкого компонента.

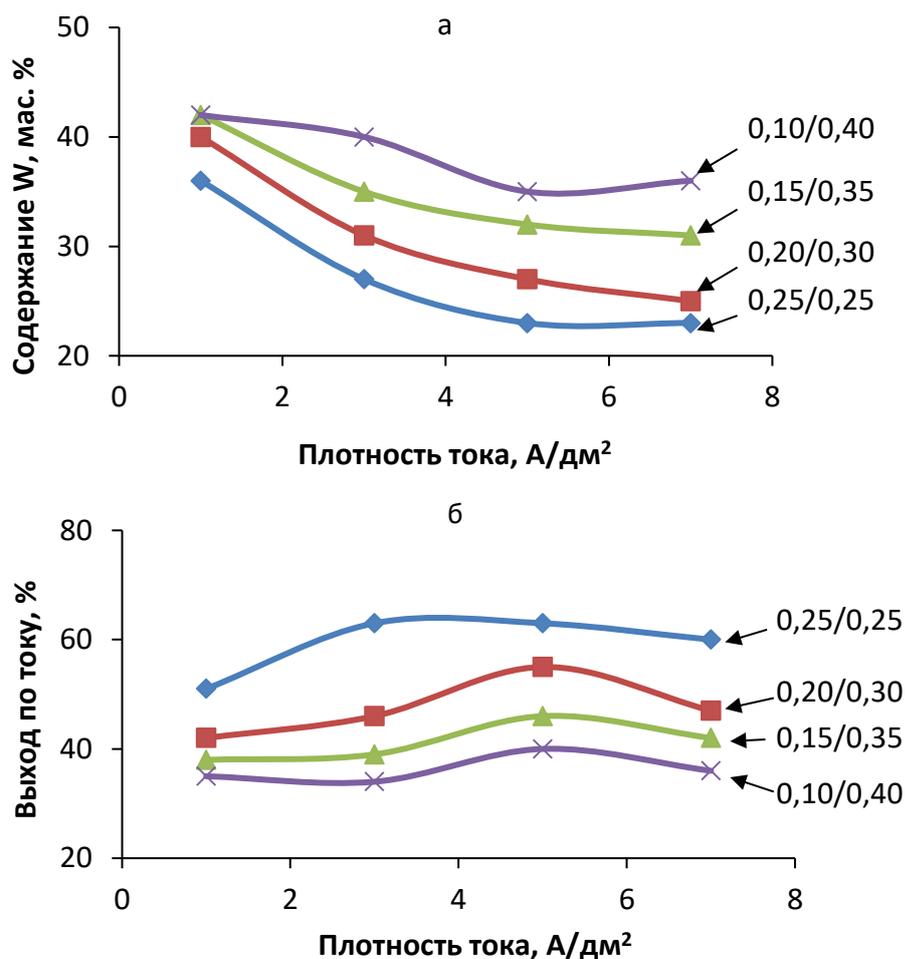


Рисунок 3.9 – Влияние соотношения концентраций ионов никеля и вольфрама на состав покрытия (а) и выход по току (б) при суммарной концентрации ионов никеля и вольфрама 0,5 моль/л, избытке цитрат-ионов 0,3 моль/л и рН 8,0 температура электролита 50 °С

У смещения соотношения концентраций ионов осаждаемых металлов в пользу вольфрама есть отрицательная сторона. Выход по току сплава в этом случае значительно снижается, рисунок 3.9б что может быть объяснено влиянием сразу двух факторов. Во-первых, это снижение концентрации металла-осадителя (никель), промежуточные продукты восстановления которого в виде частицы  $\text{NiOH}_{\text{адс}}$  [335, 336] обеспечивают возможность вольфрама восстановиться до металла. Поскольку скорость восстановления вольфрама во многом определяется скоростью образования  $\text{NiOH}_{\text{адс}}$ , снижение концентрации ионов никеля приводит к снижению скорости осаждения сплава в целом. Во-вторых, сказывается повышение плотности тока обмена выделения водорода с ростом содержания вольфрама в покрытии, что смещает баланс скоростей катодных процессов в сторону этой побочной реакции.

Дальнейшее обогащение покрытий вольфрамом возможно за счет повышения температуры электролита [134]. Для исследования зависимости содержания вольфрама в покрытии был выбран электролит с соотношением концентраций ионов никели и вольфрама 0,15/0,35 моль/л, рН 8,0. Из рисунка 3.10 видно, что повышение температуры значительно увеличивает содержание вольфрама, что особенно выражено в интервале 25 °С – 65 °С. Дальнейшее повышение температуры на 10 °С приводит к изменению содержания вольфрама в покрытии лишь на 3 мас. %. Соответственно, за оптимальное значение можно взять интервал 65 °С – 70 °С.

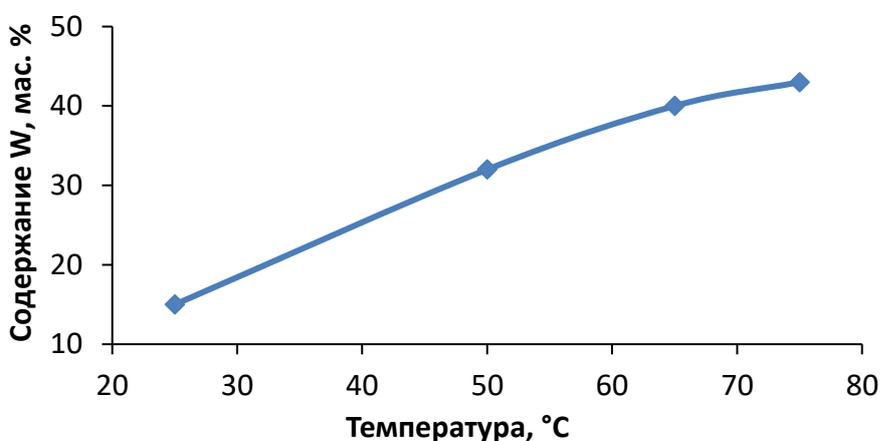


Рисунок 3.10 – Влияние температуры на состав покрытия Ni-W при осаждении из электролита 0,15 М NiSO<sub>4</sub>, 0,80М Na<sub>3</sub>Cit, 0,35М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,25 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, рН 8,0, плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>

Скорость роста покрытия при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 65С составляет примерно 22–24 мкм/ч, сплав содержит 40 % вольфрама, что является положительным результатом. Увеличение плотности тока в 2 раза позволяет получать покрытие того же состава, но при более высокой скорости осаждения около 45 мкм/ч, что сопоставимо со скоростью роста промышленных хромовых покрытий, применяемых в машиностроении.

Как было показано ранее, при соотношении концентраций ионов никеля и вольфрама 0,1/0,4 априори получают покрытия с большим содержанием тугоплавкого металла. Применяя установленную выше закономерность по влиянию температуры на состав покрытия, следовало заключить, что в электролите с таким соотношением восстанавливаемых металлов и температуре 65 °С, возможно получить еще более богатый по вольфраму сплав. Результаты исследования этого электролита приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Влияние температуры и плотности тока на состав покрытия и выход по току для электролита 0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 0,8 М Na<sub>3</sub>Cit, 0,3 М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 0,25 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8,0

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Содержание вольфрама при температуре, мас. %		Выход по току при температуре, %	
	50 °С	65 °С	50 °С	65 °С
1	40	–	32	–
3	40	45	34	34
5	36	46	40	30
7	35	45	36	31
10	–	45	–	30

Как видно из представленных данных, повышение температуры с 50 °С до 65 °С приводит к повышению содержания вольфрама на 10 мас. %, что весьма существенно. Кроме того, состав сплава при осаждении из указанного электролита становится нечувствительным к плотности тока. Это обстоятельство позволяет говорить о перспективности применения данного электролита для нанесения покрытий на детали сложной геометрии. Выход по току при повышении температуры электролита несколько снижается, что, по-видимому, обусловлено обогащением сплава вольфрамом и повышением плотности тока обмена реакции выделения водорода, которая для данного состава покрытия примерно равна 21 мкА/см<sup>2</sup> [122]. Тем не менее эта величина при изменении плотности тока также остается практически постоянной. Это является крайне удачным обстоятельством для нанесения покрытия на изделия сложной геометрии.

Таким образом, для получения неравновесных покрытий Ni-W для последующего синтеза кристаллизационного КЭП с помощью термообработки необходимо использовать мембранный электролиз и электролит состава (моль/л): NiSO<sub>4</sub> 0,1, Na<sub>3</sub>Cit 0,8, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,4, NH<sub>4</sub>Cl 0,5. Температура электролита 65 °С, pH 8,0, плотность тока 10 А/дм<sup>2</sup>.

### 3.3.2 Фазовый состав покрытий Ni-W с различным содержанием вольфрама

Фазовый состав покрытий Ni-W исследовали на образцах, осажденных на медь. При рассмотрении дифрактограмм нетермообработанных сплавов различного химического состава видно, что они имеют близкую структуру, рисунок 3.11. Независимо от химического состава, покрытия состоят из одной фазы и имеют ГЦК кристаллическую

решетку. Подробный анализ дифрактограмм показывает, что с повышением содержания вольфрама в покрытии наблюдается смещение рефлексов ГЦК-решетки в сторону меньших углов, что говорит об увеличении ее параметра.

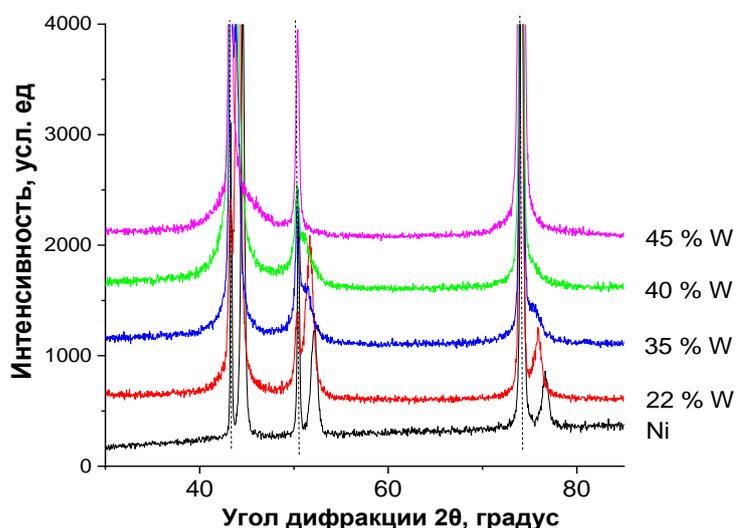


Рисунок 3.11 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ni-W с различным содержанием вольфрама, мас. %. Пунктиром обозначено положение рефлексов медной основы

Рассчитанные по дифрактограммам параметры решетки покрытий приведены в таблице 3.5. Расчеты подтверждают, что параметр решетки превосходит таковой для никеля и увеличивается с повышением содержания вольфрама в сплаве, то есть независимо от химического состава покрытие представляет собой твердый раствор. По диаграмме равновесия сплавы с содержанием вольфрама 29,5 и более массовых процента должны быть двухфазными системами [10], и при 45 мас. % W представляет собой чистый интерметаллид  $Ni_4W$ . Однако ни один из электроосажденных сплавов не имеет в своем составе других фаз, кроме твердого раствора вольфрама в никеле с ГЦК-решеткой, что хорошо согласуется с литературными данными. Наблюдаемая структура объясняется гипотезой о формировании структуры покрытий из сплавов тугоплавких металлов, предложенной в разделе 3.1.

Исходя из представленных данных, сплавы с содержанием вольфрама 35 и более весовых процентов являются неравновесными твердыми растворами. Несмотря на их стремление к равновесному состоянию, скорость фазовых переходов мала и определяется диффузией. Однако при соответствующей термической обработке таких сплавов

существует термодинамическая возможность выделения интерметаллидной фазы заданного размера и формирования композиционного покрытия.

Таблица 3.5 – Параметр кристаллической решетки полученных покрытий

Содержание W, мас. %	Равновесные фазы, отвечающие составу	Фазы, фактически присутствующие в покрытии	Параметр решетки, Å
0	Ni	Ni	3,52
22	Твердый раствор W в Ni	ГЦК твердый раствор W в Ni	3,54
35	Твердый раствор W в Ni + Ni <sub>4</sub> W	ГЦК твердый раствор W в Ni	3,57
40	Твердый раствор W в Ni + Ni <sub>4</sub> W	ГЦК твердый раствор W в Ni	3,58
45	Ni <sub>4</sub> W	ГЦК твердый раствор W в Ni	3,59

Как часто отмечается в литературе, размер зерна покрытий Ni-W во многом зависит от химического состава, но все они являются нанокристаллическими материалами. Покрытия, полученные в данном эксперименте, не исключение и обладают очень малым размером зерна. С помощью математического анализа с использованием функции Лоренца удалось разделить пересекающиеся дифракционные максимумы и вычлнить параметры пиков для твердого раствора, отбросив таковые для пиков медного субстрата. Как показал анализ дифрактограмм, размер зерен для покрытий Ni-W очень мал и составляет от 16,2 до 9,3 нм в зависимости от состава сплава. С повышением содержания вольфрама в диапазоне 22–40 мас. % происходит практически линейное уменьшение размера зерна, рисунок 3.12. Сплав с 45 мас. % вольфрама имеет квазиаморфное строение. Математический анализ дифрактограммы покрытия этого состава показал, что дифракционные максимумы никеля имеют вид, свойственный квазиаморфным материалам, а рассчитанный по Шерреру размер зерна составляет примерно 1,9 нм.

Результаты анализа дифрактограмм и расчета размера зерна были верифицированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Так, для сплава Ni-22 мас. % W расчетный размер зерна составил примерно 16 нм. Измерения, проведенные при прямом наблюдении структуры, показали, что размер кристаллитов в покрытии колеблется в диапазоне 10–20 нм, рисунок 3.13. Таким образом, метод расчета ОКР по Шерреру справедлив для приблизительной оценки размеров кристаллитов в гальванических сплавах Ni-W и его аналогов.

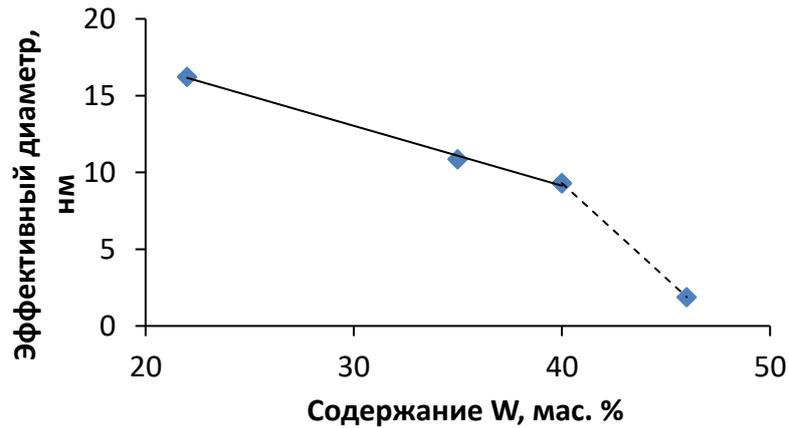


Рисунок 3.12 – Результаты расчета эффективного диаметра кристаллитов по Шерреру для сплавов Ni-W различного химического состава

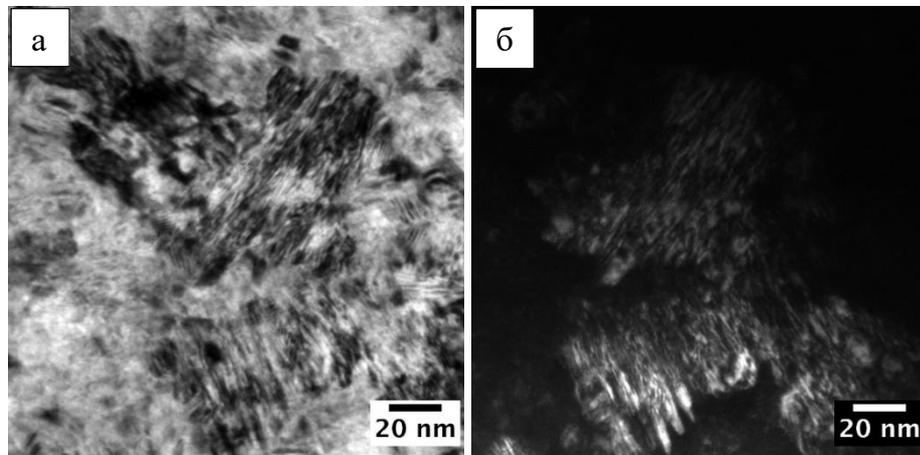


Рисунок 3.13 – Проверка результатов анализа дифрактограмм с помощью просвечивающей электронной микроскопии на образце, содержащем 22 мас. % вольфрама: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение

Важно отметить, что переход покрытия Ni-W в квазиаморфное состояние наблюдается при достижении содержания вольфрама, близкого к 20 ат. % (44 мас. %), то есть к условию, когда по диаграмме состояния при температуре ниже 970 °С [10] образуется гомогенный интерметаллид Ni<sub>4</sub>W, что совпадает с наблюдениями авторов [17, 110, 134] и др. Однако для того, чтобы ответить на вопрос, является ли граница образования интерметаллида достаточным условием для аморфизации сплава, необходимо рассмотреть и другие системы, например, Co-W.

### 3.3.3 Коррозионное поведение неравновесных покрытий Ni-W

Из литературных данных известно, что коррозионная стойкость покрытий из сплавов тугоплавких металлов, осажденных электрохимическим способом, существенно отличается от стойкости металлургических сплавов (раздел 1.2.4.4), и результаты, полученные разными научными группами, расходятся. Это объясняется тем, что данные получены экспресс-методами анализа поляризационных кривых либо измерения электрохимического импеданса в различных условиях проведения экспериментов. Эти методы не позволяют отследить развитие коррозионного процесса во времени и дать обоснованную оценку применимости покрытия для эксплуатации в той или иной среде. Следовательно, важно устранить имеющийся недостаток данных о коррозионной стойкости и провести исследования прямым гравиметрическим методом при испытаниях погружением в хлоридные растворы.

Для исследований были использованы образцы покрытий, нанесенные на поверхность пластин из стали 20. Перед испытаниями для того, чтобы избежать методических ошибок, покрытия проверили на пористость методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302, которые показали, что все испытуемые на коррозию покрытия были беспористыми. Основные результаты коррозионных исследований покрытий Ni-W, полученные в ходе выполнения данной работы, опубликованы в [321].

Зависимости изменения массы образцов с покрытием Ni-W различных составов от времени экспозиции в 3,5 %-ном растворе NaCl приведены на рисунке 3.14. Покрытия с различным химическим составом проявляют разную коррозионную стойкость. Увеличение содержания вольфрама приводит к некоторому снижению коррозионной стойкости материала. Средняя (за период 324 ч) скорость коррозии никель-вольфрамовых покрытий приведена в таблице 3.6.

На первый взгляд, полученные результаты расходятся с имеющимися общепринятыми представлениями, о том, что вольфрам способствует повышению коррозионной стойкости материалов. В соответствии с ними вольфрам в сплавах способствует формированию плотных пассивных пленок, а также ингибирует развитие питтингов за счет адсорбции продуктов растворения вольфрама – ионов  $WO_4^{2-}$ .

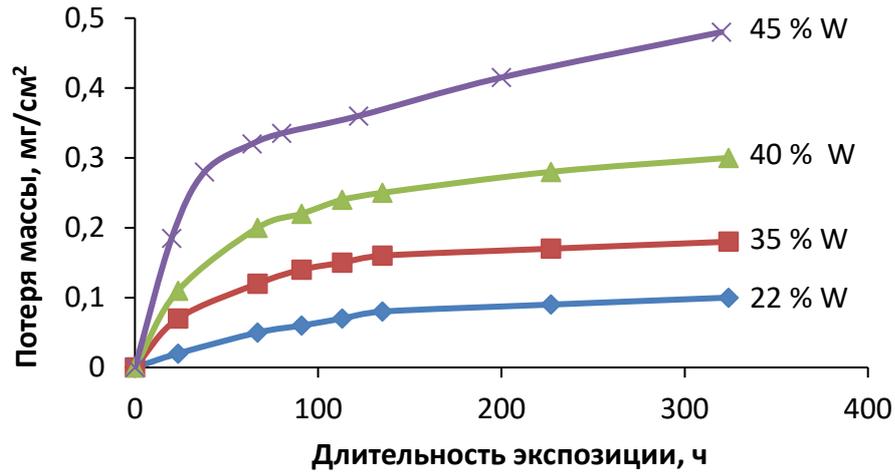


Рисунок 3.14 – Потеря массы образцов покрытий Ni-W с различным содержанием вольфрама (мас. %) во времени при коррозии в 3,5 %-ном растворе NaCl

Таблица 3.6 – Средняя скорость коррозии образцов покрытий Ni-W различного состава

Содержание вольфрама, мас. %	Средняя скорость коррозии за 324 ч, мг/(м²·ч)	Дифференциальная скорость коррозии по окончании испытания, мг/(м²·ч)
22	3	1
35	6	1
40	9	2
45	15	5

Тем не менее полученные данные частично согласуются с результатами [199]. Согласно исследованиям цитируемых авторов, плотность тока пассивного растворения минимальна для сплава с 3 ат. % вольфрама, при переходе к 10 ат. % возрастает до 5 мА/см<sup>2</sup>, снижается до 2,5 мА/см<sup>2</sup> при переходе к сплаву с 14 ат. % и снова повышается до 5 мА/см<sup>2</sup> для сплава с 19 ат. % W. Следует отметить, что сплав Ni-14 ат. % W наиболее близок по составу к равновесному твердому раствору (11,8 ат. %), что частично объясняет меньшую скорость растворения в пассивном режиме.

Слабую склонность к пассивации никель-вольфрамовых покрытий наблюдали в [200]. Испытаниям в 3 %-ном растворе NaCl с рН 3 и рН 10 подвергли покрытия, содержащие от 5 до 22 ат. % W. Пассивация исследованных покрытий происходила менее активно, чем у гальванического никеля, при этом плотность тока пассивной области возрастала с увеличением содержания вольфрама. В то же время в цитируемой работе показана связь скорости к коррозии Ni-W покрытий с размером зерна сплава и, соответственно, химическим составом. По мере увеличения доли межзеренных границ,

то есть уменьшения размера зерна, должно происходить увеличение количества активных центров, на которых возможна реализация электрохимических реакций, участвующих в коррозионном процессе. Сопоставление скорости коррозии с содержанием вольфрама и размером кристаллитов сплава, рисунок 3.15, подтверждает это предположение.

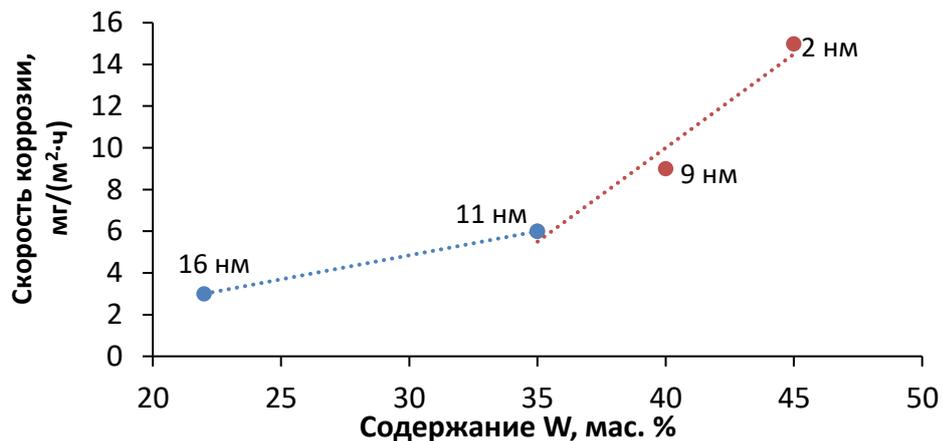


Рисунок 3.15 – Зависимость скорости коррозии сплава Ni-W от содержания вольфрама

По истечении срока экспозиции в соляном растворе образцы имели на поверхности плотные оксидные пленки, идентифицируемые по темно-синим и бурым цветам побежалости. При этом мгновенная скорость коррозии на момент окончания испытаний, рассчитанная из кривых рисунка 3.14, показала, что все покрытия являются стойкими к соленой воде. Характер кривых и приведенные расчеты говорят о том, что пассивация покрытий Ni-W в растворе NaCl протекает медленно, а сами пассивные пленки являются проницаемыми для коррозионной среды и уплотняются со временем. Из этого следует, что данные покрытия могут обеспечивать коррозионную защиту в условиях целостности пассивной пленки, и, по-видимому, они чувствительны к фреттинг-коррозии. В то же время, скорость коррозии покрытий Ni-W намного ниже скорости коррозии низколегированных сортов стали [19–].

Проведенный эксперимент в совокупности с результатами работ [199, 200] указывает на то, что развитие коррозии покрытий Ni-W в 3,5 %-ном растворе NaCl определяется как состоянием сплава и его удаленностью от термодинамически равновесного, так и скоростью формирования пассивной пленки, которая также определяется химическим составом покрытия и коррозионной средой. В условиях, провоцирующих быстрое формирование пассивной пленки, например, в окислительных

кислотах, никель-вольфрамовые покрытия с высоким содержанием W должны проявлять высокую стойкость. Это подтверждается тем, что вольфрам, как и его металлургические сплавы, обладает высокой устойчивостью к воздействию агрессивных окислительных сред [346]. Соответственно, целесообразно исследовать, как протекает процесс коррозии покрытий Ni-W, богатых тугоплавким металлом, в модельной окислительной среде – азотной кислоте.

Для этого были использованы медные образцы с покрытием Ni-44 мас. % W толщиной 3 мкм. Медь как металл, активно растворяющаяся в концентрированной азотной кислоте, была идеальным материалом для выявления коррозии покрытия. Образцы испытывали неполным погружением в кислоту так, чтобы непокрытая часть не контактировала с коррозионной средой. Результаты испытания представлены на рисунках 3.16 и 3.17.

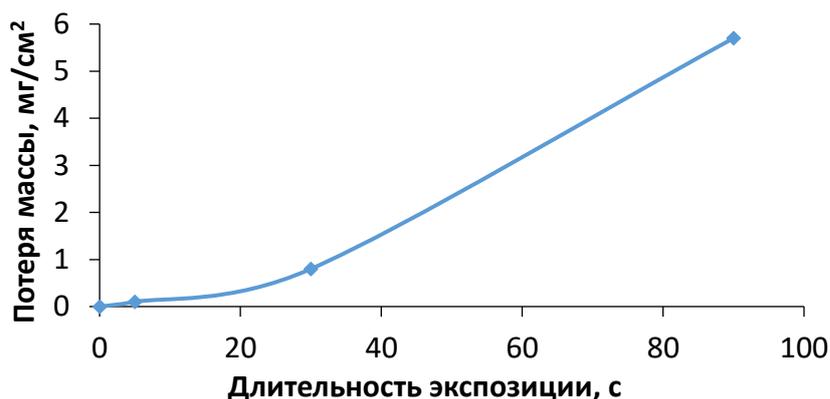


Рисунок 3.16 – Изменение массы во времени медного образца с покрытием Ni-45 мас. % W при выдержке в 70 %-ной азотной кислоте

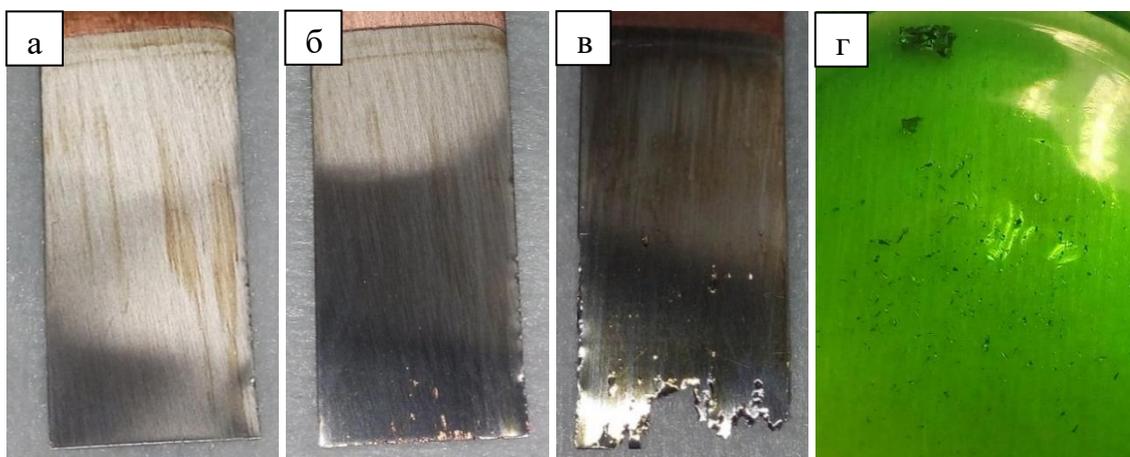


Рисунок 3.17 – Коррозия медных образцов с покрытием Ni-45 мас. % W толщиной 3 мкм 70 %  $\text{HNO}_3$  при различных временах экспозиции:  
а) 5 с; б) 90 с; в) 300 с; г) фрагменты покрытия в азотной кислоте

Как видно из представленной кривой изменения массы образца во времени, сначала коррозия протекает медленно, но начиная с 10 секунд экспозиции скорость коррозии возрастает. Осмотр образцов, выдержанных в азотной кислоте с различным временем экспозиции, выявляет, что коррозия сначала имеет общий характер, рисунок 3.17а, затем вскрываются наиболее слабые места в покрытии с образованием пор, рисунок 3.17б, после чего происходит активное растворение основного металла, приводящее к разрушению образца, рисунок 3.17в. При этом отслоившиеся фрагменты покрытия сохранялись в азотной кислоте, не подвергаясь растворению, рисунок 3.17г.

Поскольку коррозия в азотной кислоте протекала в основном через сквозные поры в покрытии, которые могут быть в местах так называемого водородного питтинга, эксперимент был повторен с покрытием Ni-44 мас. % W толщиной 10 мкм. Результаты испытаний показали, что покрытие не растворяется в азотной кислоте и может быть использовано в окислительных средах, рисунок 3.18. С практической точки зрения это означает, что разработанные покрытия могут найти применение для защиты материалов, реагирующих с сильными окислителями, например, медных сплавов от контакта с окислителями, применяемыми в реактивных двигателях и химическом оборудовании.

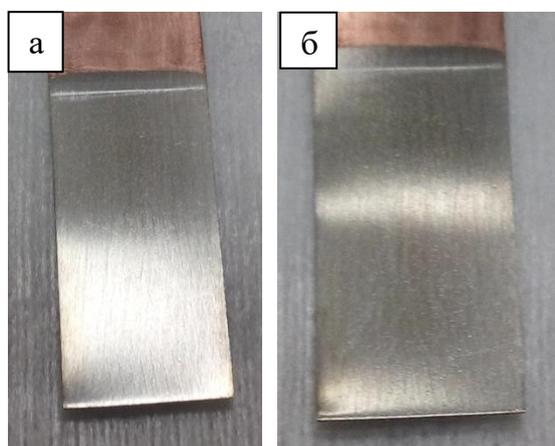


Рисунок 3.18 – медные образцы с покрытием Ni-44 мас. % W толщиной 10 мкм 70 % HNO<sub>3</sub>:  
а) до экспозиции; б) после экспозиции 300 с

Стойкость покрытий Ni-44 мас. % W в HNO<sub>3</sub> во многом обусловлена тем, что азотная кислота провоцирует окисление вольфрама до оксидов высшей степени окисления, а в кислых средах оксиды вольфрама переходят в нерастворимые формы. Так, оксид WO<sub>3</sub> переходит в нерастворимую вольфрамовую кислоту. В отсутствие

окислителей эти процессы невозможны и скорость пассивации мала. Это объясняет результаты [199], согласно которым с повышением содержания вольфрама происходит увеличение плотности тока пассивного растворения покрытий Ni-W.

Таким образом, скорость коррозии электрохимических покрытий Ni-W определяется двумя факторами: удаленностью от равновесного состояния и скоростью образования пассивной пленки в конкретной среде. В неокислительных средах, агрессивных по отношению к пассивной пленке на металлах, таких как растворы NaCl, скорость коррозии определяется в основном удалением состояния покрытия от термодинамического равновесия.

### **3.3.4 Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии**

Фазовые превращения в покрытиях Ni-W, богатых вольфрамом, интересны как с практической точки зрения ввиду возможности синтеза износостойких композиционных покрытий, так и с чисто научной. Как показано в литературном обзоре, в настоящее время исследованы далеко не все аспекты кристаллизации в изначально аморфных электрохимически осажденных сплавах вольфрама, а имеющиеся данные отрывочны.

В соответствии с диаграммой состояния сплавы системы «никель-вольфрам» [10] с содержанием вольфрама более 11,8 ат. %, то есть 30 мас. %, уже не должны быть гомогенным твердым раствором, а представлять собой твердый раствор с включениями кристаллов интерметаллидов. Нагрев до высоких температур должен позволить системе прийти к равновесному состоянию либо приблизиться к нему, благодаря чему должно сформироваться композиционное покрытие. При этом важно не допустить интенсивного роста зерна металла, приводящего к разупрочнению.

Для определения интервала кристаллизации искомым фаз использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Образцы покрытий подготавливали по разработанной ранее технологической схеме с учетом методики, приведенной в разделе 2.10. Измерения проводили со скоростью 5 °C/мин в атмосфере гелия. Составы покрытий для ДСК были выбраны по диаграмме состояния Ni-W таким образом, чтобы содержание вольфрама в исследуемых сплавах попадало как в область существования

механической смеси интерметаллида и твердого раствора, т. е. потенциального композиционного покрытия, так и в область образования интерметаллида  $Ni_4W$ . Таковыми составами выбраны покрытия с 35, 40 и 44 мас. % вольфрама.

Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов сплава Ni-W, содержащих 35 % W, не выявила каких-либо фазовых превращений, рисунок 3.19. То есть при данном составе сплава независимо от температуры формирование интерметаллического соединения либо не происходит, либо скорость его роста пренебрежимо мала. Приведенные на рисунке 3.19 кривые нагрева и последующего охлаждения практически идентичны, если не считать некоторые приборные погрешности, что подтверждает отсутствие фазовых переходов в сплаве с 35 мас. % W. Это согласуется с наблюдениями Т. Ямасаки [17] и М. Донтена [138], в которых показано, что фазовый переход в электрохимически осажденных покрытиях Ni-W протекает при содержании 40 мас. % и более, но не наблюдается при меньших концентрациях тугоплавкого металла в покрытии.

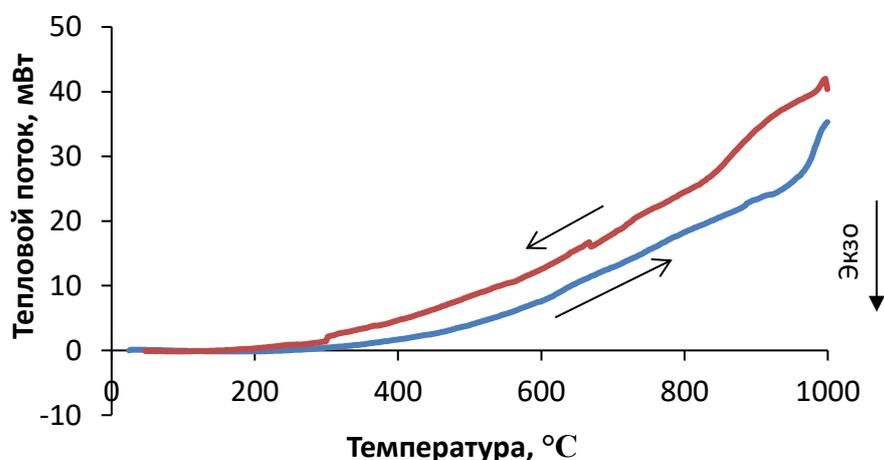


Рисунок 3.19 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образца покрытия Ni – 35 мас. % W

Такое поведение покрытия Ni – 35 мас. % W, а именно его стремление сохранить свой неравновесный фазовый состав, на первый взгляд, необычно. По-видимому, скорость диффузии атомов вольфрама и никеля в сплаве и их химический потенциал настолько малы, что формирование кристаллов новой фазы либо не происходит совсем, либо останавливается на уровне зародышей и предвыделений. Отсутствие фазовых превращения в сплавах близкого состава наблюдали и другие ученые – как при

исследовании калориметрическими методами [17], так и при анализе дифрактограмм отожженных образцов [138].

ДСК-анализ образца покрытия Ni – 40 % W выявляет несколько иную картину. Как и в предыдущем случае, на начальном этапе нагрева образца никаких перегибов и максимумов на кривых не наблюдается вплоть до температуры 800 °С, рисунок 3.20а. При достижении указанной величины обнаруживается некоторый минимум, характеризующий экзотермический процесс. Более подробный анализ позволил установить, что температура начала этого процесса составляет примерно 790 °С, рисунок 3.20б. Это означает, что при температуре 790 °С однозначно идет разложение пересыщенного твердого раствора и выделение интерметаллической фазы. На кривой обратного хода минимума не наблюдается.

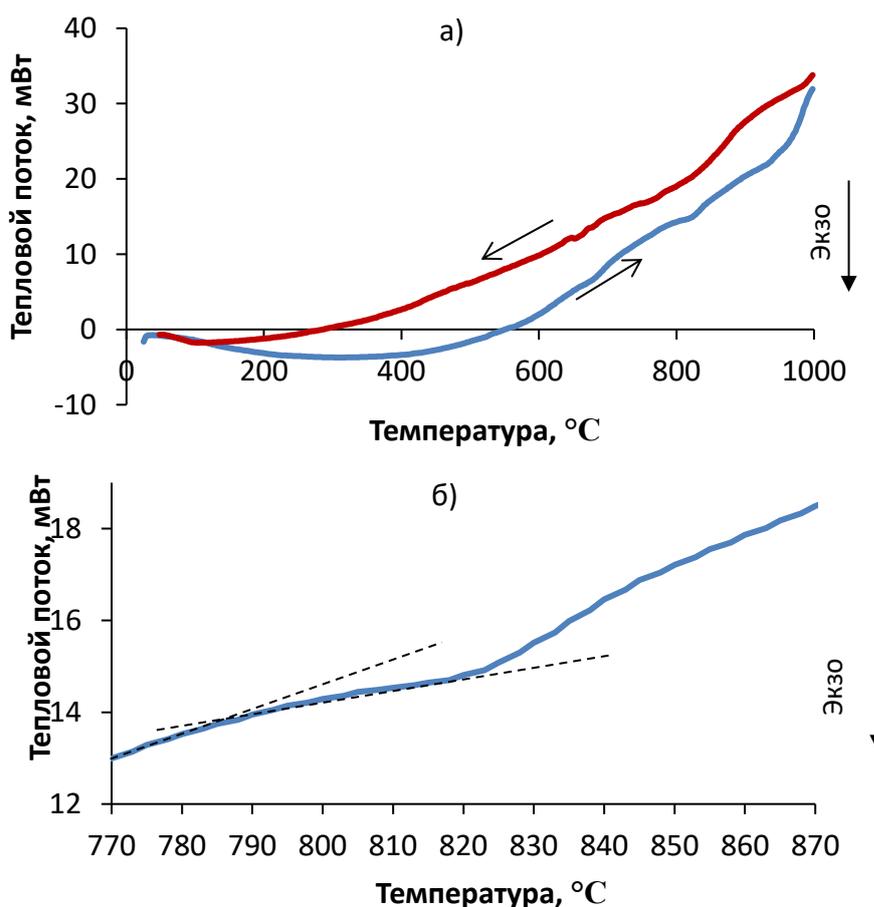


Рисунок 3.20 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образца Ni – 40 мас. % W: а) кривые прямого и обратного хода; б) экзотермический пик кристаллизации

Образец покрытия, содержащего 40 мас. % вольфрама, после снятия калориметрической кривой был детально изучен. На рисунке 3.21а приведено изображение поверхности образца данного сплава после снятия кривых ДСК нагрев-охлаждение от 25 °С до 1000 °С. В структуре поверхности наблюдаются равноосные кристаллы различной дисперсности наряду с игольчатыми кристаллами. Однако на сколе образца, полученного изгибом, обнаружить подобные элементы не удалось, рисунок 3.21б. Это говорит о том, что игольчатые структуры либо отсутствуют в объеме покрытия, либо хрупко разрушаются при изломе.

В электроосажденном (исходном) состоянии покрытие Ni – 40 мас. % W имеет микротвердость 6,47–6,67 ГПа. После кратковременного нагрева до 1000 °С микротвердость покрытия составила 10,79–11,77 ГПа. Столь существенное изменение механических свойств может быть объяснено выделением интерметаллидной фазы.

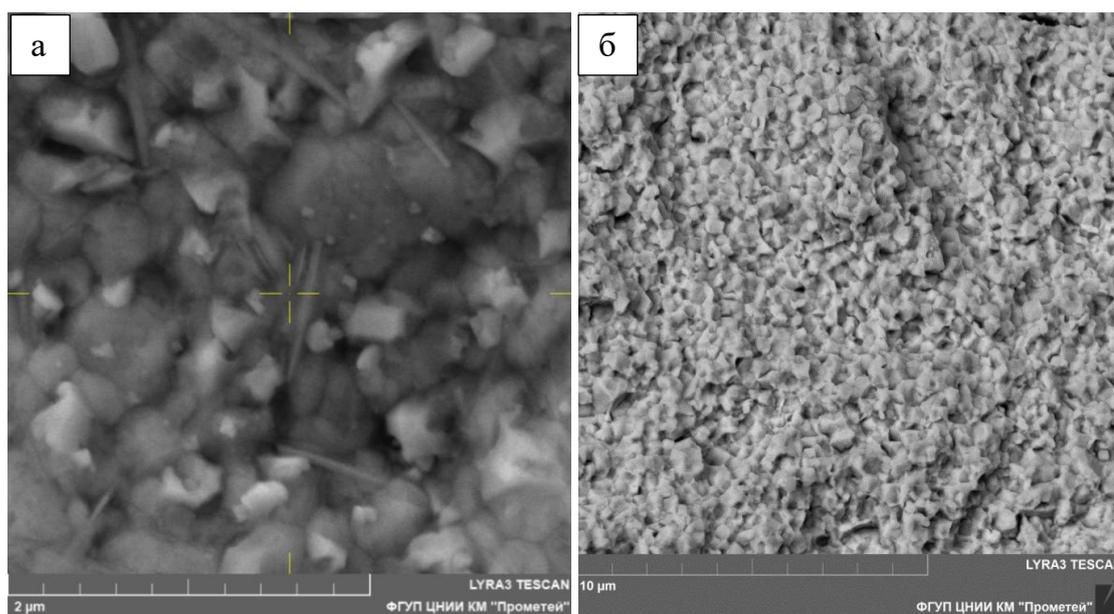


Рисунок 3.21 – Образец электроосажденного сплава Ni – 40 % W после снятия ДСК-кривой с разверткой температуры до 1000 °С: а) структура поверхности; б) структура излома

Рентгеноструктурный анализ образцов после снятия ДСК-кривых однозначно установил изменения в фазовом составе материала. Без термической обработки покрытие Ni-40 % W представляет собой неравновесный твердый раствор, но после снятия ДСК-кривой в покрытии образовался интерметаллид Ni<sub>4</sub>W, рисунок 3.22. Расчет по уравнению Шеррера показал, что средний размер частиц интерметаллида Ni<sub>4</sub>W составляет примерно 40 нм. Из рентгенограммы следует, что, помимо интерметаллической фазы, в

покрытии все еще присутствует значительное количество фазы твердого раствора, также обладающей очень малым размером зерна, в среднем около 20 нм.

В описанном ДСК-эксперименте с электроосажденным сплавом Ni - 40 мас. % W диапазон температур составлял 25 °С – 1000 °С. Поскольку никаких новых фаз, кроме интерметаллида Ni<sub>4</sub>W, не выделяется во всем интервале температур, представляло интерес перейти к исследованию образцов, более богатых вольфрамом и содержащих 44 – 45 % W. Этот химический состав соответствует верхней границе зоны гомогенности интерметаллида Ni<sub>4</sub>W, но в действительности можно предположить, что из-за флуктуаций химического состава покрытия при термообработке такого сплава могут образовываться частицы соединения NiW.

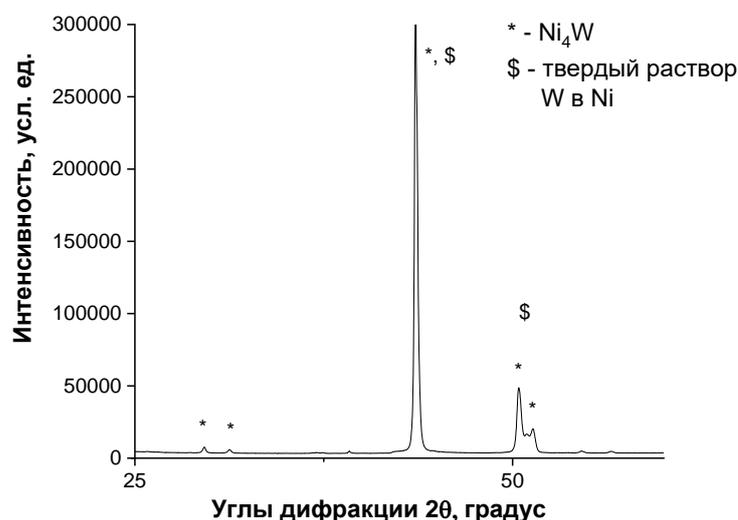


Рисунок 3.22 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ni-40 мас. % W после съемки ДСК-кривой с разверткой температуры до 1000 °С

Для электроосажденного сплава с содержанием вольфрама 44 мас. % характер калориметрической кривой сохраняется, но экзотермический пик становится более выраженным, рисунок 3.23. Точка перегиба на кривой, соответствующая началу экзотермического процесса, располагается при более низкой температуре 763 °С, чем для сплава с 40 мас. % W. Таким образом, ДСК-кривые показывают, что увеличение пересыщения неравновесного сплава по вольфраму приводит к некоторому снижению температуры начала фазовых превращений, что обусловлено большим химическим потенциалом компонентов сплава в неравновесной системе.

Полученные данные по температуре начала фазовых превращений в гальванопокрытиях Ni-W отличаются от приведенных в литературе. Так, в работе Т. Ямасаки с соавторами [17] калориметрическим методом показано, что в сплаве с 17,8 ат. % W, (40,3 мас. %) фазовых превращений не происходит во всем интервале исследованных температур вплоть до 927 °С. На калориметрических кривых для покрытий с содержанием вольфрама 22,5 ат. % (47,6 мас. %), изначально аморфных, авторы наблюдали два пика при температуре 707 °С, а затем при температуре 827 °С. Был сделан вывод, что при нагреве аморфного покрытия сначала происходит кристаллизация и рост зерна твердого раствора вольфрама в никеле при температуре 707 °С, а затем при температуре 827 °С происходит разложение твердого раствора с образованием интерметаллидов. Аналогичную картину авторы наблюдали и для более богатых по вольфраму сплавов Ni-25 ат. % W.

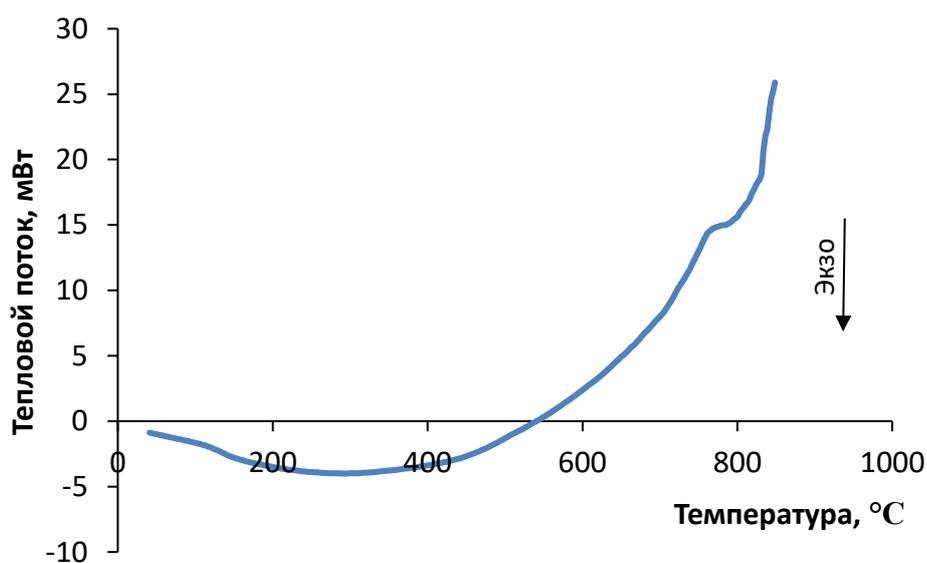


Рисунок 3.23 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образца покрытия Ni-44 мас. % W

В работе М. Донтена [138] при термообработке в печи покрытий Ni-23 ат. % W обнаружены фазовые изменения уже при температуре 650 °С. На приведенных автором рентгеновских дифрактограммах отчетливо видны максимумы, отвечающие положению рефлексов интерметаллида Ni<sub>4</sub>W, что находится в противоречии с выводами Т. Ямасаки [17].

Наблюдаемая разница в экспериментальных и литературных данных может быть объяснена разной чувствительностью приборов, использованных для калориметрических измерений. Следует также отметить, что ДСК – метод динамический, и при слишком высокой скорости нагрева, ограниченной приборными возможностями, происходит смещение экспериментально найденных температур фазовых превращений относительно истинных. Кроме того, медленные процессы данным методом может не зафиксировать вовсе. По всей видимости, скорость роста интерметаллических соединений в рассматриваемой системе мала, и приведенные калориметрические исследования мало информативны и позволяют определять лишь ориентировочную температуру фазовых превращений в исследуемой системе. Становится очевидным, что из-за того, что диффузионные процессы в электроосажденных сплавах вольфрама протекают весьма медленно, для подобных исследований калориметрические методы подходят мало. Поэтому дальнейшие исследования фазовых превращений в неравновесных покрытиях Ni-W проводили термообработкой образцов в вакуумной печи с последующим анализом фазового состава.

### **3.3.5 Разработка режима синтеза композиционных покрытий Ni-W**

Для разработки режимов термообработки и синтеза композиционного покрытия из исходного неравновесного слоя Ni-W выбран сплав, содержащий 44 мас. % вольфрама. Технология его электрохимического осаждения описана в разделе 3.3.1. Такое покрытие выгодно с технологической точки зрения, поскольку осаждается с приемлемым выходом по току. В то же время по диаграмме состояния системы Ni-W содержание вольфрама 44 мас. % соответствует верхней границе зоны гомогенности соединения Ni<sub>4</sub>W [10], что гарантирует кристаллизацию армирующих интерметаллидных фаз. В случае локальных отклонений состава в большую сторону становится возможным образование не только интерметаллида Ni<sub>4</sub>W, но и NiW, то есть появляется возможность получения композиционных покрытий, содержащих два интерметаллических соединения. Результаты этих исследований опубликованы в статьях [318, 320, 321].

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа нетермообработанные покрытия никель-вольфрам (44 мас. % W) представляют собой квазиаморфный материал,

таблица 3.5. По положению рентгеновских максимумов покрытия соответствуют параметру ГЦК-решетки 3,59 Å, что близко к параметру решетки никеля (3,52 Å). Увеличенный параметр решетки покрытия, содержание вольфрама в материале и отсутствие его в виде отдельных химических соединений четко показывают, что рассматриваемое покрытие в исходном состоянии является твердым раствором вольфрама в никеле. Размер зерна покрытия, рассчитанный по Шерреру, составляет примерно 5 нм, а микротвердость покрытия 7,7 ГПа.

Как и ожидалось, термическая обработка покрытия приводит к существенному увеличению микротвердости, рисунок 3.24, что говорит об изменении его фазового состава и структуры. По сравнению с исходным состоянием покрытия отожженные покрытия обладают более высокой микротвердостью до 12,8–13,0 ГПа. Это косвенно свидетельствует об образовании интерметаллидных соединений в покрытии. Следует отметить, что микротвердость покрытия Ni-W зависит от времени выдержки и проходит через максимум, что наблюдается при всех исследованных температурах отжига. Экстремальная зависимость микротвердости от продолжительности термообработки, с учетом существования взаимосвязи твердости и предела текучести [348, 349], может быть объяснена соотношением Холла – Петча

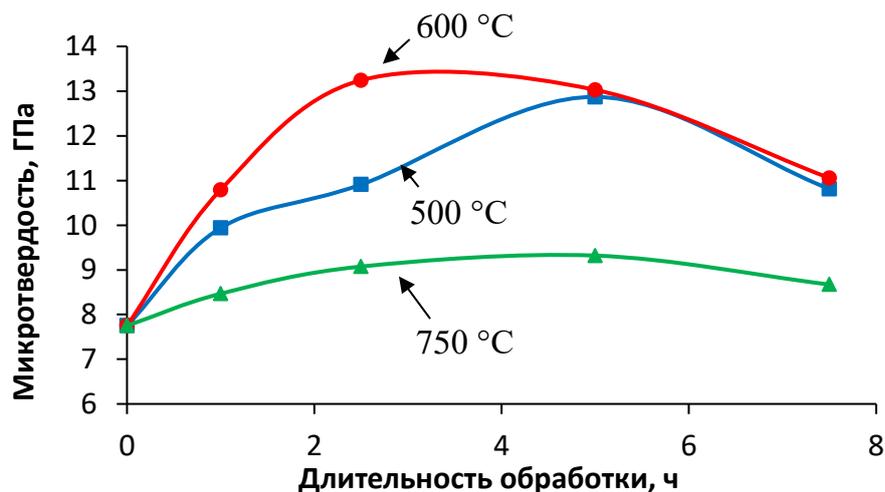


Рисунок 3.24 – Влияние продолжительности термообработки на микротвердость покрытия Ni-44 мас. % W при различных температурах

При небольшой продолжительности обработки происходит кристаллизация изначально аморфного материала, выделение интерметаллидов, затем рост зерна. В

соответствии с соотношением Холла – Петча уменьшение размера зерна материала приводит к увеличению его предела текучести, который связан с твердостью [350]. При уменьшении размера зерна материала ниже некой пороговой точки, лежащей в нанометровом диапазоне, материал начинает разупрочняться, что обусловлено сменой механизма деформации (обратный эффект Холла – Петча). В этом состоянии благодаря значительной объемной доле межзеренных границ деформация осуществляется за счет их скольжения, а не за счет движения дислокаций. Изначально квазиаморфное покрытие Ni-W находится в области действия обратного эффекта Холла – Петча. По мере увеличения размера кристаллитов материал упрочняется, приближаясь к пороговой точке, после которой вступает в силу прямое соотношение Холла – Петча, покрытие разупрочняется, и микротвердость покрытия начинает уменьшаться.

Значения микротвердости для покрытий, отожженных при температуре 500 °С и 600 °С и выдержке 5 и более часов, практически совпадают, тогда как при выдержке 2,5 часа микротвердость образцов, термообработанных при 600 °С, значительно выше, чем при других температурах. Максимум микротвердости при пятичасовом отжиге говорит о том, что в этих условиях формируется структура, наиболее способствующая упрочнению покрытия. Наименьшая микротвердость достигается при обработке при наиболее высокой температуре 750 °С. В целом ряд режимов термообработки, представленных на рисунке 3.24, позволяет получить покрытие с микротвердостью, соответствующей микротвердости покрытий «хром твердый», которая составляет 7,4–10,8 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ покрытий, термообработанных в течение 5 ч при различных температурах, показывает, что при 600 °С происходит выделение интерметаллида NiW, а соединение Ni<sub>4</sub>W не кристаллизуется, рисунок 3.24. Тем не менее известна работа [178], в которой при длительном отжиге при температуре 600 °С в течение 24 ч наблюдалась кристаллизация обеих интерметаллидных фаз. Это косвенно говорит о том, что первично при температуре 600 °С выделяется интерметаллид NiW, а формирование фазы Ni<sub>4</sub>W требует большего времени и в исследуемом покрытии объемная доля этой фазы мала. Термообработка покрытия Ni-44 мас. % W при 750 °С приводит к образованию уже обоих интерметаллидов: NiW и Ni<sub>4</sub>W, рисунок 3.25.

Более активная кристаллизация соединения NiW, чем Ni<sub>4</sub>W, зафиксированная в образце после отжига при 600 °С, выглядит необычно, поскольку по диаграмме состояния

Ni-W [10] равновесным при исследуемом химическом составе сплава является состояние, при котором покрытие полностью состоит из соединения Ni<sub>4</sub>W. И хотя исследуемый состав находится на верхней границе зоны гомогенности интерметаллида Ni<sub>4</sub>W, что предполагает возможность выделения некоторого количества NiW, ожидалось, что объемная доля соединения NiW должна быть очень малой, а основной равновесной фазой является Ni<sub>4</sub>W.

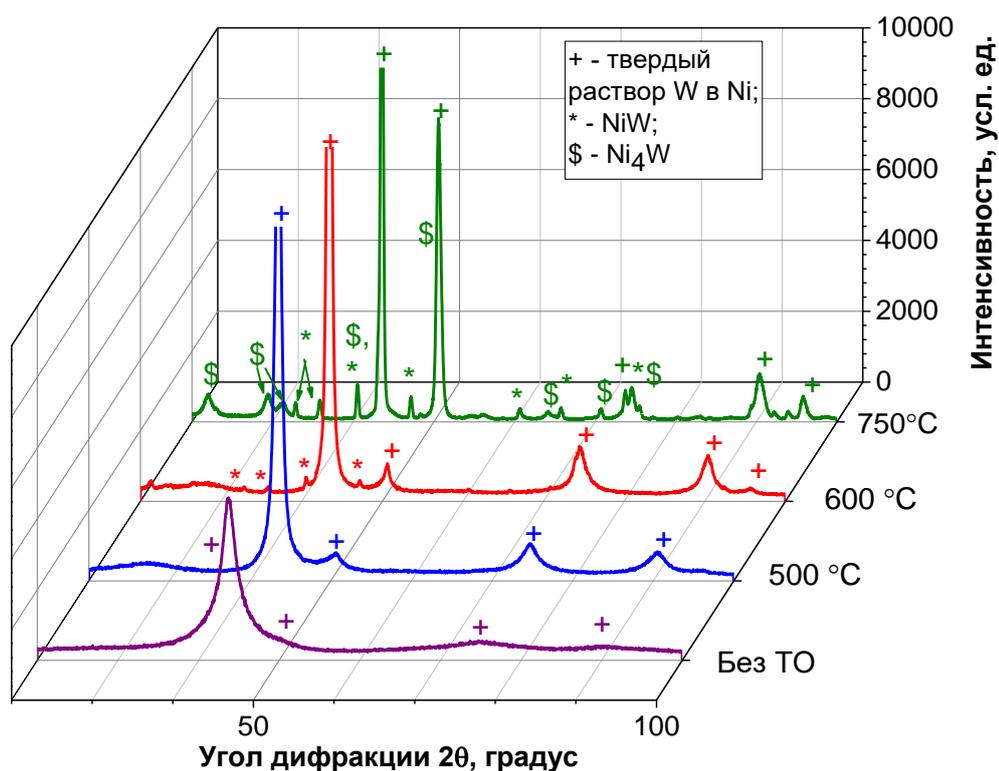


Рисунок 3.25 – Дифрактограммы покрытия Ni-44 мас. % W до (обозначено «без ТО») и после термообработки в вакууме в течение 5 ч при различных температурах

По данным [27], в области низких температур, ниже 447 К (174 °C), наблюдается зона, в которой одновременно могут существовать твердый раствор вольфрама в никеле и интерметаллид NiW, то есть при низких температурах соединение NiW является равновесной фазой. В соответствии с этим его кристаллизация может начаться раньше кристаллизации фазы Ni<sub>4</sub>W, вероятно, еще в процессе нагрева образца в печи, что согласуется со сделанным ранее заключением. При этом объемная доля соединения NiW должна быть крайне малой. С учетом того, что данное соединение все-таки обнаружено рентгеноструктурным анализом, можно заключить, что частицы NiW намного крупнее, чем зерна окружающего их твердого раствора, но редко расположены. Для проверки этого

предположения необходимо исследовать структуру отожженного сплава более локальным и точным методом просвечивающей электронной микроскопии.

Отжиг при 500 °С не приводит к появлению интерметаллических соединений, однако по характеру рентгенограммы можно сделать вывод о начале кристаллизации квазиаморфного покрытия Ni-44 мас. % W, рисунок 3.25. На рентгенограмме образца, отожженного при 500 °С, так же, как и для исходного состояния покрытия, наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие кубической гранцентрированной кристаллической решетке, однако они являются более выраженными. Это говорит о переходе покрытия от квазиаморфного к нанокристаллическому состоянию.

Образование интерметаллидов при температурах 600 °С и 750 °С объясняет рост микротвердости покрытия, однако увеличение микротвердости при отжиге при 500 °С таким образом объяснить нельзя. Причиной увеличения микротвердости могут быть как выделения интерметаллидной фазы со слишком малым размером частиц и малой объемной долей для обнаружения методом рентгеновской дифракции, либо обозначенный выше переход от аморфного состояния к нанокристаллическому. Подтвердить эти предположения возможно с применением более тонкого метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для исследований методом ПЭМ были выбраны те же образцы термообработанных покрытий из электролитического сплава Ni-44 мас. % W, что и для рентгеноструктурного исследования фазовых превращений.

Как видно из изображения, представленного на рисунке 3.26а, пятичасовая термообработка при температуре 500 °С приводит к образованию кристаллических частиц размером от 5 до 15 нм, равномерно расположенных в исследованном объеме материала. На электронограмме, представленной на рисунке 3.26б, отчетливо видны кольца, указывающие на наличие множества мелкодисперсных хаотически разориентированных кристаллов. Наличие более ярких областей на кольцах электронограммы говорит о существовании в области наблюдения текстуры. Анализ электронограммы показывает, что максимумы на электронограмме близки к рефлексам ГЦК-решетки с параметром около 3,52 Å, рисунок 3.27. Таким образом, полученные результаты говорят о том, что структура сплава Ni-44 мас. % W, термообработанного при

температуре 500 °С в течение 5 ч, кристаллическая мелкодисперсная, с тенденцией к формированию текстуры. Выделений интерметаллидов при этом не обнаружено.

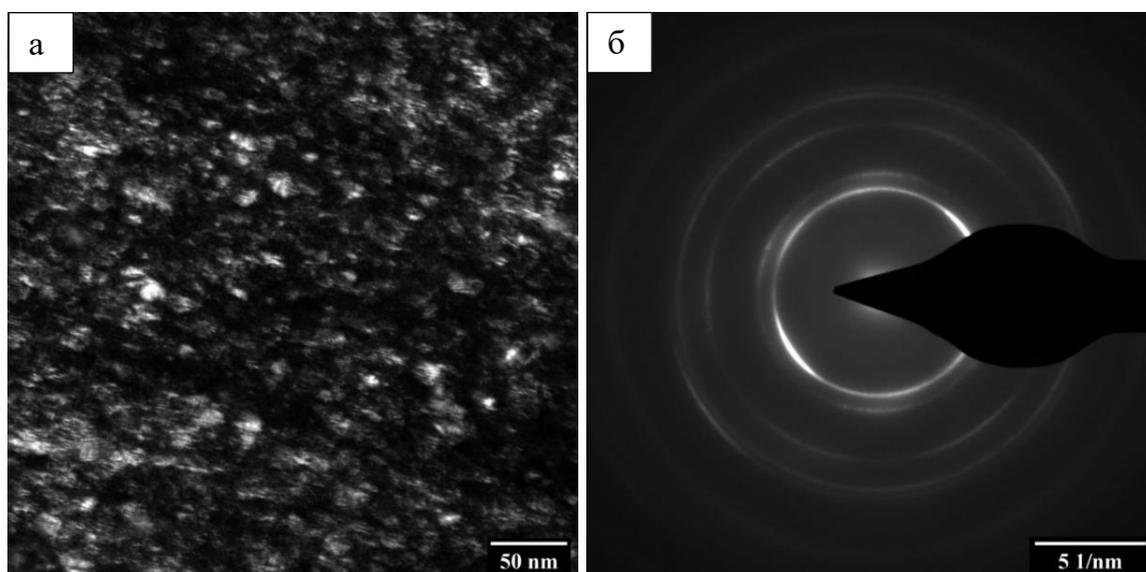


Рисунок 3.26 – Результаты ПЭМ-исследования покрытия Ni-44 мас. % W, термообработанного при 500°С в течение 5 ч: а) темнопольное изображение в рефлексе (1 1 1)<sub>Ni</sub>; б) электронограмма

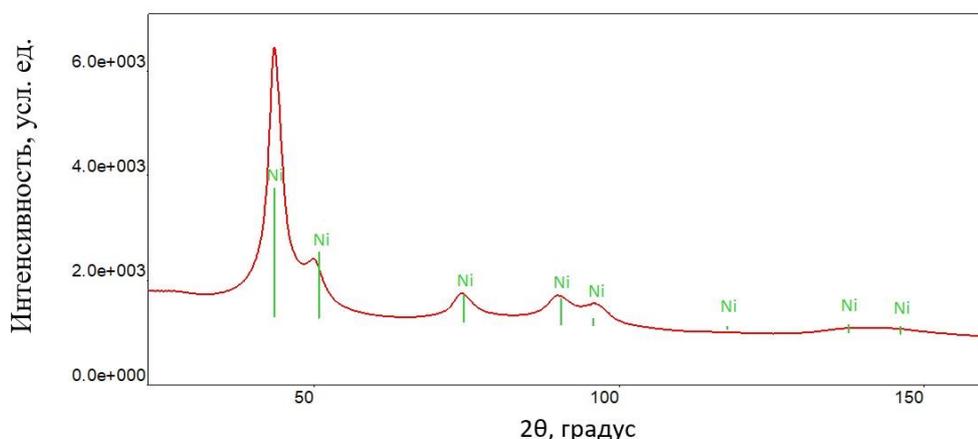


Рисунок 3.27 – Анализ электронограммы покрытия Ni-44 мас. % W, термообработанного при 500°С в течение 5 ч

Данные, полученные с помощью ПЭМ, подтверждают предположение о том, что рост микротвердости покрытия Ni-44 мас. % W при термообработке 500 °С в течение 5 ч, обусловлен процессом кристаллизации твердого раствора, а не предвыделением интерметаллидных соединений. С учетом размера кристаллитов повышение микротвердости в этом случае объясняется тем, что по размеру кристаллитов покрытие находится в области действия обратного эффекта Холла – Петча и его механизм

деформации так же, как и в нетермообработанном покрытии, определяется не перемещением дислокаций, а скольжением межзеренных границ.

Термообработка при 600 °С приводит росту кристаллитов в материале покрытия, что видно как из электронных изображений, полученных на ПЭМ, так и из электронограммы, рисунок 3.28. В образце покрытия, отожженном на указанном режиме, обнаружены кристаллические частицы размером от 15 до 30 нм, равномерно распределенные в исследованном объеме материала. Так же, как и после термообработки при 500 °С, в микроструктуре покрытия Ni-W, отожженного при 600 °С, наблюдается текстура.

На электронограмме, полученной с участка диаметром около 1 мкм, отчетливо видны кольца, указывающие на наличие множества мелкодисперсных хаотически разориентированных кристаллитов, попадающих в выбранную область наблюдения, рисунок 3.28б. Так же, как и после отжига при 500 °С, наличие более ярких областей на кольцах электронограммы (указано стрелкой) говорит о формировании текстуры.

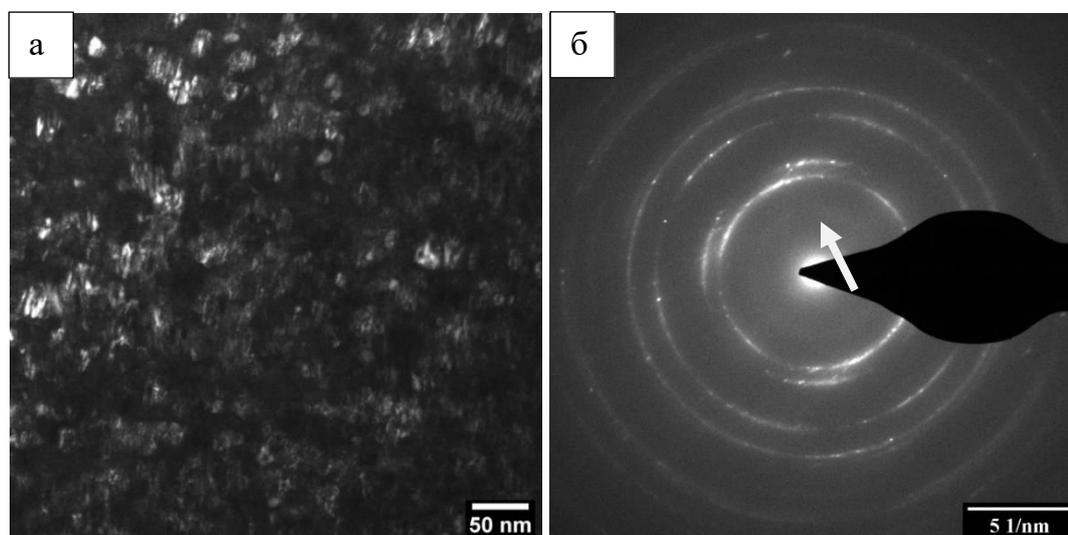


Рисунок 3.28 – Структура покрытия Ni – 44 % W, термообработанного при 600 °С в течение 5 ч: а) темнопольное изображение в рефлексе  $(1\ 1\ 1)_{Ni}$ ; б) электронограмма от места наблюдения

Аналогично предыдущему случаю анализ электронограммы покрытия Ni-44 мас. % W, обработанного при 600 °С показал, что она полностью соответствует твердому раствору вольфрама в никеле. Этот результат, на первый взгляд, находится в разногласии с результатами рентгеноструктурного анализа, где на рентгенограмме, помимо рефлексов твердого раствора, обнаружены рефлексы интерметаллида NiW. Тем

не менее с учетом ранее сделанного вывода о том, что частицы соединения NiW должны быть относительно крупными и редко расположенными, существует вероятность, что эта частица не попала в область исследования. Более детальное исследование того же образца (ламели размером около  $8 \times 10$  мкм) позволило обнаружить и изучить редко расположенные частицы NiW, рисунок 3.29.

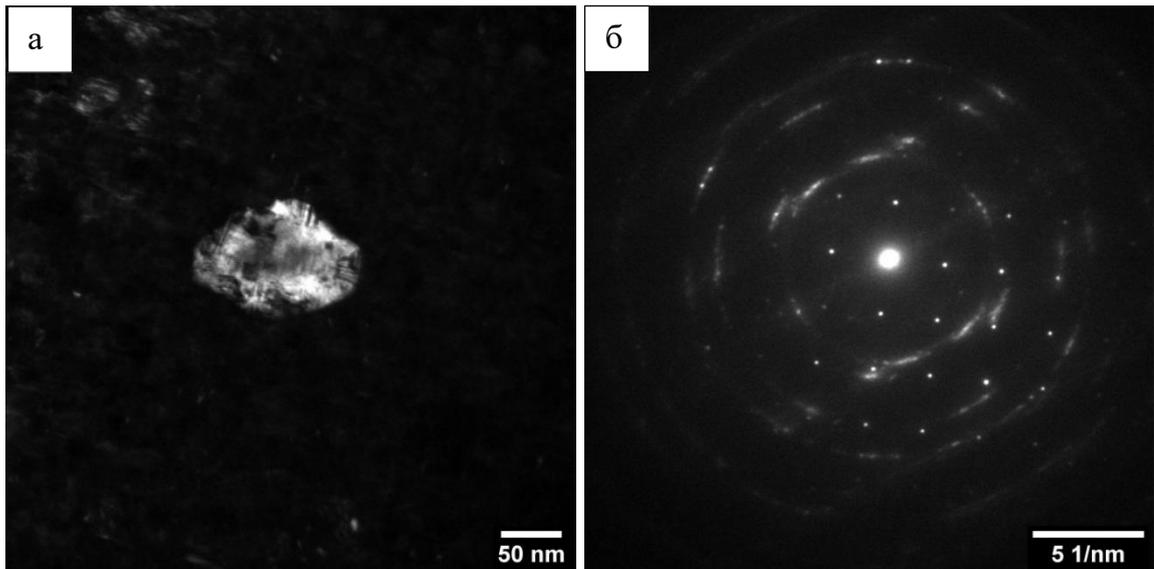


Рисунок 3.29 – Частица интерметаллида NiW в матрице из дисперсных кристаллов твердого раствора вольфрама в никеле: а) темнопольное изображение; б) электронограмма от частицы

На образце было обнаружено всего несколько частиц размером 100–150 нм, что говорит о низкой плотности их распределения в объеме покрытия и согласуется со сделанными ранее выводами. Методом одиночных рефлексов была проведена идентификация фазы, которая показала, что данные частицы имеют орторомбическую решетку ( $a = 6,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,71 \text{ \AA}$ ), соответствующую интерметаллиду NiW. Это подтверждает, что найденные частицы являются данным соединением. Таким образом, после термообработки при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч, покрытие представляет собой наноккомпозит с матрицей из нанодисперсного твердого раствора и интерметаллидных частиц субмикронного размера.

Для определения элементного состава в области расположения частиц интерметаллида NiW в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии было получено изображение, представленное на рисунке 4.30а. Вдоль линии, пересекающей видимые контуры частицы, был построен профиль распределения элементов с шагом

10 нм, рисунок 3.30б. В области расположения частицы NiW содержание вольфрама существенно выше, чем в окружающей матрице. Локальный элементный состав матрицы и частицы приведен в таблице 3.7. Полученные данные показывают, что исследуемые частицы содержат никель и вольфрам в равных атомных долях, то есть по химическому составу также соответствуют стехиометрическому составу соединения NiW.

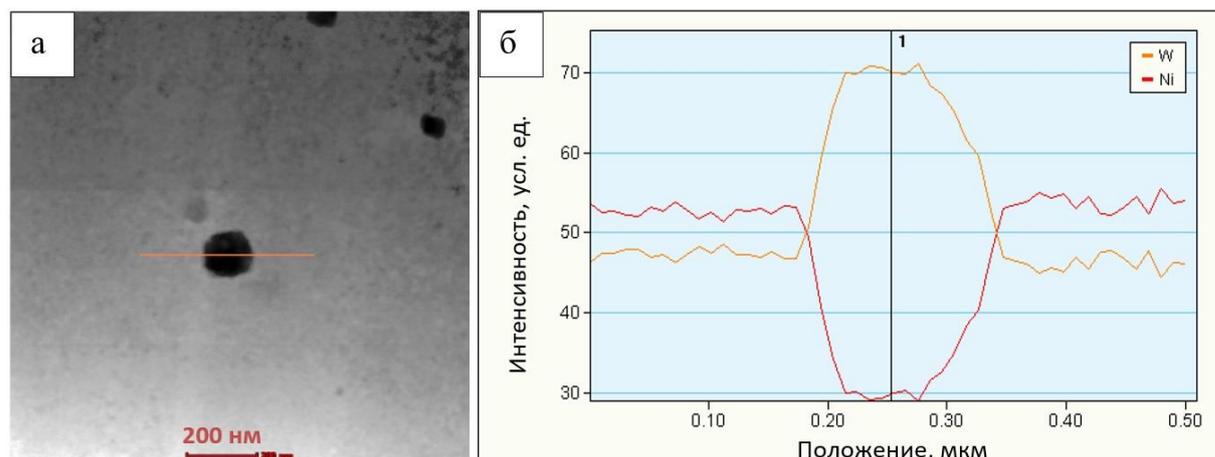


Рисунок 4.30 – Распределение элементов вдоль линии, пересекающей частицу NiW: а) изображение частицы; б) измерение химического состава

Таблица 3.7 – Элементный состав частицы NiW и матрицы в образце, отожженном при 600 °С в течение 5 ч

Элемент	Интерметаллид NiW		Твердый раствор вольфрама в никеле	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Ni(K)	23,93	49,63	50,64	76,26
W(L)	76,06	50,36	49,35	23,73

Кроме частиц интерметаллида NiW в образце покрытия Ni-44 мас. % W были обнаружены единичные кристаллические выделения размером около 200 нм, рисунок 3.31. По элементному составу они не отличаются от окружающей матрицы, состоящей из дисперсных кристаллов твердого раствора вольфрама в никеле, таблица 3.8. Методом одиночных рефлексов была проведена идентификация фазы одного из этих выделений. Результаты кристаллографического анализа показывают, что данное выделение имеет тетрагональную кристаллическую решетку ( $a = 5,73 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,55 \text{ \AA}$ ), соответствующую интерметаллическому соединению Ni<sub>4</sub>W.

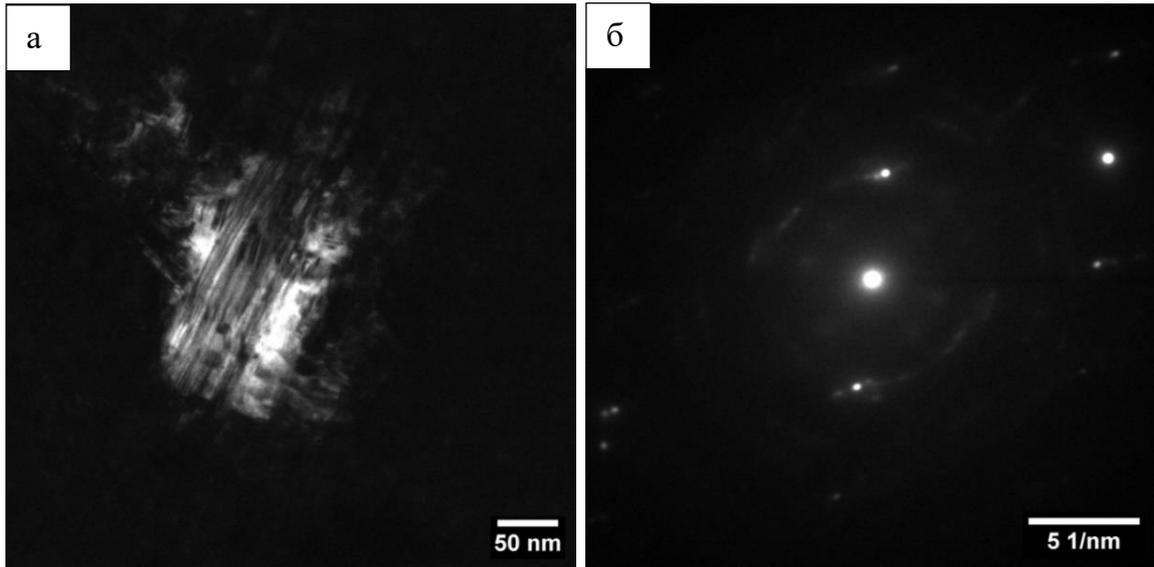


Рисунок 3.31 – Частица интерметаллида  $\text{Ni}_4\text{W}$  в образце Ni-44 мас. % W, термообработанного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч: а) темнопольное изображение; б) электронограмма от частицы

Таблица 3.8 – Элементный состав частицы  $\text{Ni}_4\text{W}$  и матрицы в образце, отожженном при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч

Элемент	Интерметаллид $\text{Ni}_4\text{W}$		Твердый раствор вольфрама в никеле	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Ni(K)	51,70	77,03	50,65	76,26
W(L)	48,30	22,97	49,35	23,74

Таким образом, структура образца покрытия Ni-44 мас. % W после отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч состоит из мелкодисперсных кристаллитов твердого раствора вольфрама в никеле размером 15–30 нм, преимущественно 16 нм. В нанокристаллической матрице обнаружены отдельные частицы интерметаллида NiW размером 100–150 нм и единичные выделения интерметаллида  $\text{Ni}_4\text{W}$  размером около 200 нм. Малая объемная доля частиц  $\text{Ni}_4\text{W}$  говорит о том, что при  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Ni}_4\text{W}$  образуется крайне медленно, скорость образования зародышей этой фазы мала, что согласуется со сделанными ранее выводами.

Повышение температуры отжига до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  при том же времени выдержки приводит к радикальным изменениям в микроструктуре и, видимо, в кинетике кристаллизации покрытия. После термообработки на данном режиме покрытие состоит из относительно крупных зерен, размер которых составляет 0,4–1,0 мкм. В их объеме

обнаруживаются многочисленные мелкодисперсные выделения, рисунок 3.32. В объеме зерен твердого раствора также наблюдается двойникование, что может вносить вклад в снижение микротвердости после отжига при температуре 750 °С. Соответственно, логично предположить, что матрицей в композиционных зернах является твердый раствор, а выделениями – интерметаллид Ni<sub>4</sub>W. Для проверки этих предположений проведено более детальное исследование.

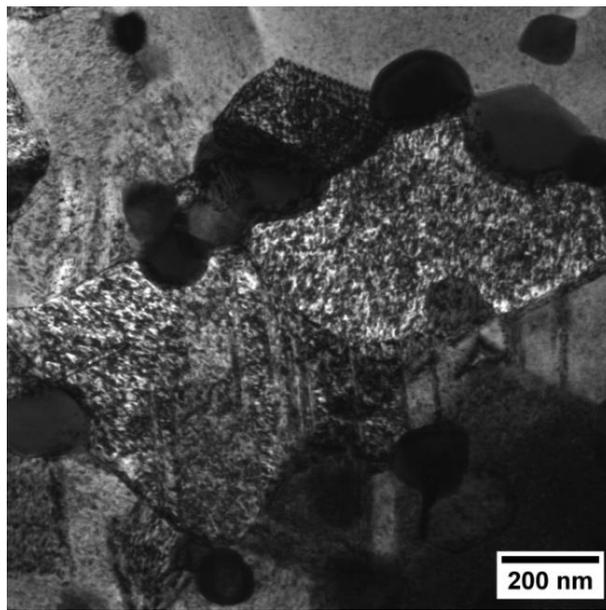


Рисунок 3.32 – Светлопольное изображение микроструктуры покрытия Ni-44 мас. % W, термообработанного при 750 °С в течение 5 ч

Идентификация матрицы в композиционных зернах, проведенная методом одиночных рефлексов, показала, что ее кристаллическая решетка имеет параметр  $3,64 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Это подтверждает, что материал матрицы внутри исследуемых зерен представляет собой твердый раствор вольфрама в никеле. На рисунке 3.33а представлено изображение твердого раствора рефлексом (1 3 1).

Дисперсные частицы, обнаруженные в зернах твердого раствора, имеют размеры  $8 \div 12 \text{ нм}$ , рисунок 3.34а. Среди кристаллографических плоскостей этой фазы одна имеет межплоскостное расстояние  $3,05 \text{ \AA}$ , нехарактерное для ГЦК-решетки твердого раствора вольфрама в никеле, формирующего основные зерна, рисунок 3.34б. Данная величина соответствует плоскости типа (0 1 1) соединения Ni<sub>4</sub>W, что подтверждает сделанное ранее предположение о композиционном строении зерен покрытия.

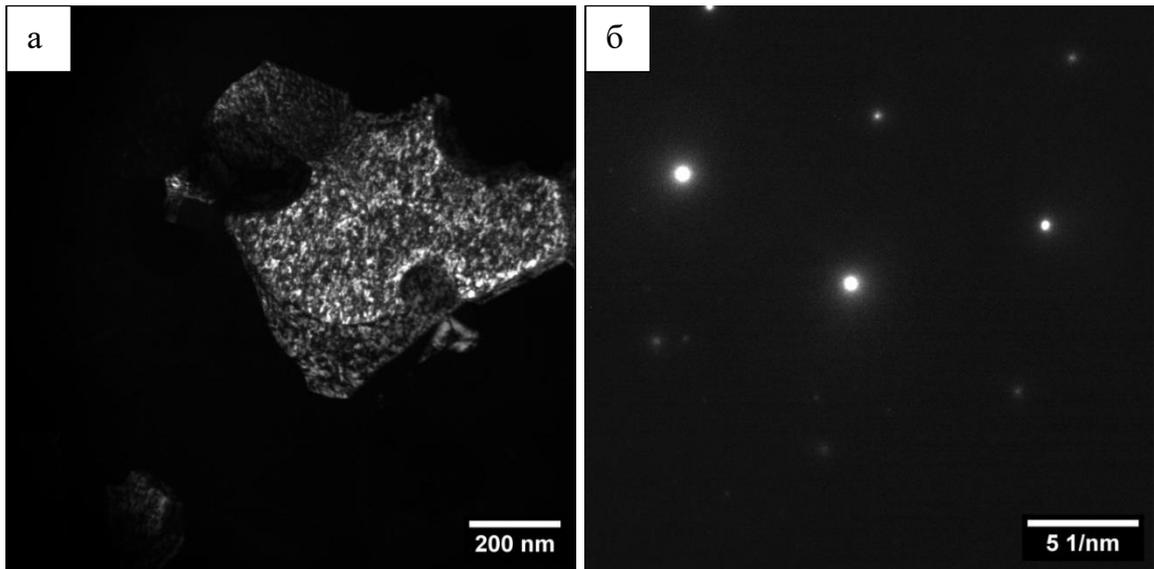


Рисунок 3.33 – Микроструктура матрицы покрытия Ni-44 мас. % W, термообработанного при 750 °С в течение 5 ч: а) темнопольное изображение; б) электронограмма от твердого раствора

Наряду с мелкодисперсными частицами  $\text{Ni}_4\text{W}$  присутствуют частицы размером 100–250 нм, имеющие преимущественно зернограничное расположение, рисунок 3.35а. Методом одиночных рефлексов эти частицы были идентифицированы как соединение  $\text{Ni}_4\text{W}$ . Сопоставление рисунков 3.29а и 3.35а показывает, что увеличение температуры отжига с 600 °С до 750 °С привело к увеличению плотности распределения частиц  $\text{Ni}_4\text{W}$  с  $2,4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$  до  $2,9 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$ .

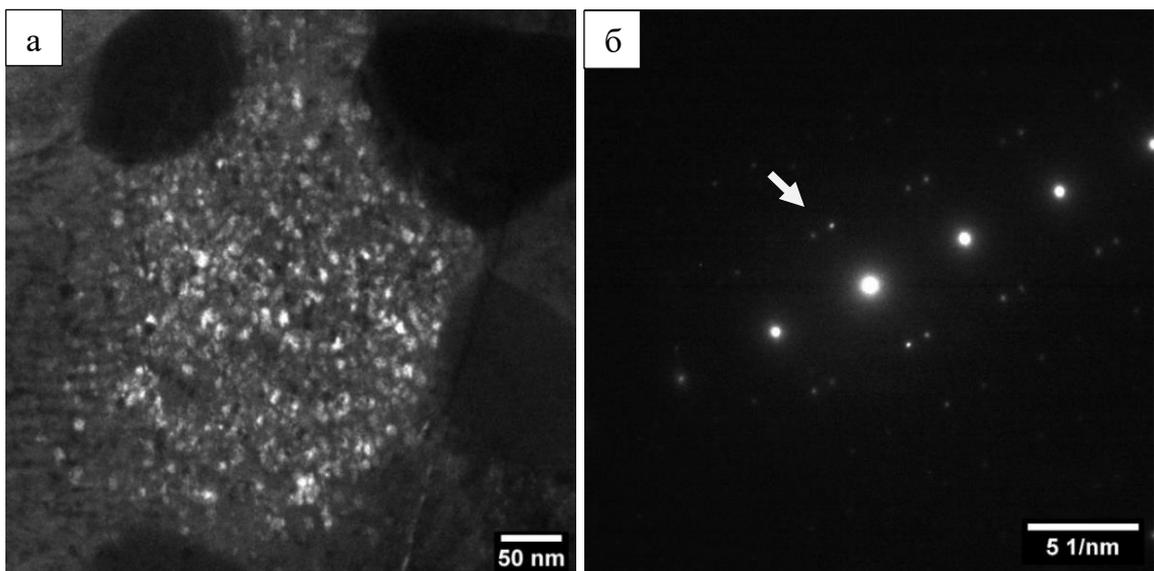


Рисунок 3.34 – Дисперсные частицы  $\text{Ni}_4\text{W}$  в зернах твердого раствора: а) темнопольное изображение; б) электронограмма. Стрелкой указан рефлекс (0 1 1)  $\text{Ni}_4\text{W}$

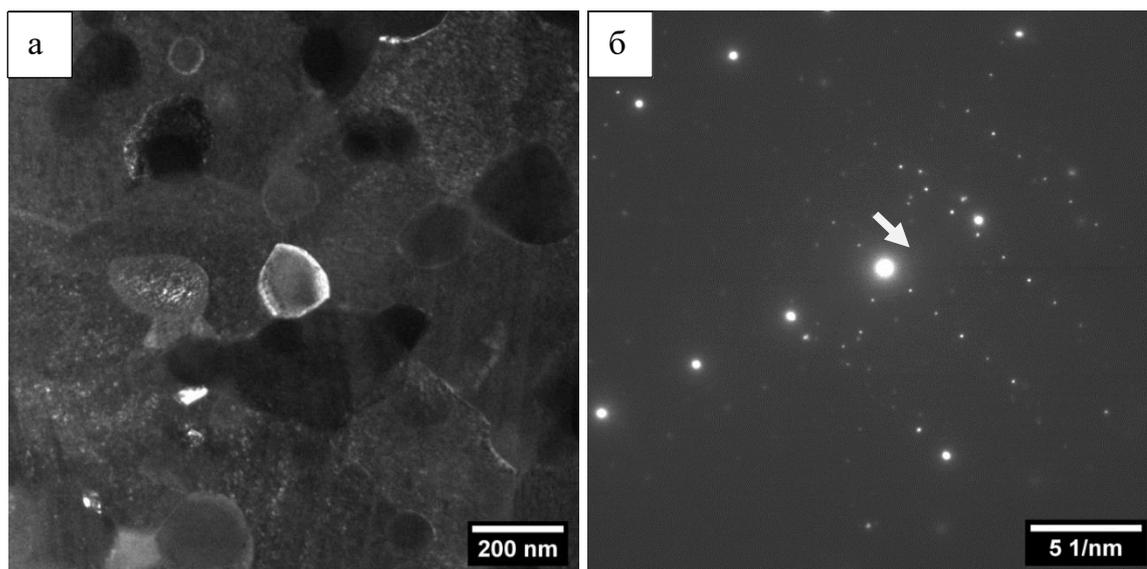


Рисунок 3.35 – Дисперсные частицы NiW в покрытии Ni-44 мас. % W после отжига при 750 °C в течение 5 ч: а) темнопольное изображение б) электронограмма от частиц. Стрелкой указан рефлекс (0 1 1) NiW

Таким образом, покрытие Ni-44 мас. % W после отжига при 750 °C в течение 5 ч является композиционным и состоит из основных зерен твердого раствора вольфрама в никеле размером  $0,4 \div 1,0$  мкм, внутри которых находятся дисперсные частицы интерметаллида Ni<sub>4</sub>W размером  $8 \div 12$  нм. По границам основных зерен располагаются частицы интерметаллида NiW размером 100–250 нм.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Процесс кристаллизации изначального квазиаморфного покрытия Ni-W может протекать различными путями, в зависимости от температуры. При относительно низкой температуре 500 °C происходит формирование кристаллитов твердого раствора. Несмотря на то что этот твердый раствор является пересыщенным, образования интерметаллических фаз не происходит, а упрочнение обеспечивается только за счет изменения размера кристаллитов. Более высокие температуры приводят к формированию интерметаллидов NiW и Ni<sub>4</sub>W, однако при 600 °C скорость образования зародышей новой фазы очень мала, в особенности для соединения Ni<sub>4</sub>W. При 750 °C скорость образования новой фазы Ni<sub>4</sub>W существенно возрастает и формируются многочисленные нанокристаллические частицы этой фазы. При этом зерна твердого раствора сливаются в более крупные, размером до 1 мкм. Также увеличивается плотность распределения фазы NiW, хотя размер этих частиц при увеличении температуры кристаллизации изменяется

слабо. Результаты исследований микроструктуры и сопоставление их с микротвердостью покрытий сведены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Сопоставление структуры покрытия Ni-44 мас. % W после отжига в течение 5 ч и его микротвердости

Температура, °С	Фазы в покрытии			Микротвердость, ГПа
	Твердый раствор W в Ni	Ni <sub>4</sub> W	NiW	
Без ТО	Квазиаморфный	–	–	7,7
500	дисперсные 5–15 нм $a^1 = 3,66 \pm 0,09 \text{ \AA}$	–	–	12,9
600	дисперсные 15–30 нм $a^1 = 3,70 \pm 0,04 \text{ \AA}$	единичные 200 нм	отдельные 100–150 нм	13,0
750	зерна 0,4–1,0 мкм $a^1 = 3,64 \pm 0,05 \text{ \AA}$	дисперсные внутризеренные 8–12 нм	зернограничные 100–250 нм	9,3

Обладая результатами прямого наблюдения геометрических параметров зерен различных фаз, целесообразно сопоставить с ними результаты расчетов размеров зерен нанокристаллических фаз. Для этого был проведен анализ рентгенограмм в программном обеспечении OriginPro, которое позволяет разделять и анализировать пересекающиеся пики на кривых. Результат анализа пиков был использован для расчета размера фаз по уравнению Шеррера.

Расчет по Шерреру показывает, что средний размер кристаллитов твердого раствора после отжига при 500 °С составляет примерно 9 нм, для 600 °С – 16 нм. При температуре 750 °С выделяется две интерметаллические фазы, некоторые дифракционные максимумы которых совпадают с положением пиков твердого раствора. По этой причине расчет по Шерреру в данном случае провести не удалось. Тем не менее возможно рассчитать средний размер кристаллитов для фазы Ni<sub>4</sub>W, образующейся при отжиге при температуре 750 °С. На рентгенограмме данная фаза имеет несколько самостоятельных пиков, расположенных на малых углах, не совпадающих с рефлексиями

<sup>1</sup> Измерения параметра решетки твердого раствора проводили на электронограммах.

других фаз, что позволяет провести необходимые вычисления. Экспериментально установленное значение размера частиц интерметаллида  $Ni_4W$  составляет примерно 12 нм. Полученные расчетом размеры фаз близки с результатами прямого наблюдения элементов структуры нанокристаллических покрытий Ni-W методом ПЭМ и составляют 13 нм. Это позволяет судить, что при анализе других нанокристаллических покрытий в данной работе возможно применение расчетного метода определения размеров фаз.

С учетом результатов исследований, проведенных с помощью ПЭМ, можно заключить, что основным фактором, обеспечивающим высокую микротвердость исследованных Ni-W покрытий, является размер зерна матрицы. Выделение интерметаллида  $Ni_4W$  в виде мелкодисперсных внутрезеренных частиц, по-видимому, оказывает не столь существенное влияние на микротвердость покрытия, таблица 3.9. Наибольший же эффект имеет совместное выделение относительно крупных частиц NiW и  $Ni_4W$  (100–150 нм) в нанокристаллической матрице твердого раствора, которые препятствуют скольжению межзеренных границ и приводят к упрочнению. Такая структура обеспечивает увеличение микротвердости покрытия в 1,8 раза по сравнению с исходным состоянием.

Снижение микротвердости для температуры отжига 750 °C со временем термообработки меньше, чем для 500 °C и 600 °C таблица 3.9. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что принципиально другая микроструктура материала, формирующаяся при 750 °C, имеет большую термическую устойчивость ввиду более близкого состояния к равновесному. Все исследованные образцы материала были далеки от термодинамически равновесного, и процессы, связанные с кристаллизацией интерметаллидов, прошли не полностью.

Полученные данные дополняют известные наблюдения структуры сплава Ni-44 мас. % W (20,7 ат. %), термообработанного при 800 °C в течение 24 ч [178], структуру которого можно считать финальной точкой кристаллизации. В цитируемой статье показано полное превращение зерен твердого раствора в равновесный интерметаллид  $Ni_4W$ , а также выделение некоторого количества частиц орторомбического NiW размером 150–250 нм, рисунок 3.36. При этом зерна  $Ni_4W$ , занимающие большую часть объема покрытия, имели размер 0,5–1,0 мкм, что близко к размеру зерен твердого раствора в покрытиях после отжига при 750 °C. Это говорит о

том, что при полном переходе зерна из состояния твердого раствора в интерметаллид его рост существенно замедляется. Важно отметить, что, несмотря на то что покрытие Ni-W состояло из двух интерметаллидов, его микротвердость была существенно ниже, чем у отожженного при более низкой температуре 600 °С, и составляла около 700 HV (6,9 ГПа) [178], что несколько ниже микротвердости покрытия в исходном состоянии, таблица 3.9. Это означает, что высокая микротвердость, наблюдаемая на рисунке 3.23, обеспечивается композиционной нанокристаллической структурой материала. Также в покрытии Ni-W, исследованном в [178], обнаружены выделения фазы, содержащей до 80 ат. % W, предположительно  $W_{1,3}Ni_{0,24}O_4$ , хотя причин образования этого соединения не приводится.



Рисунок 3.36 – Светлопольное изображение структуры покрытия Ni-W после термообработки при температуре 800 °С в течение 24 ч: А – зерно  $Ni_4W$ ; В – выделения NiW; С – богатая вольфрамом фаза (по данным [178])

В исходном квазиаморфном состоянии покрытия Ni-W механизм его деформации обусловлен скольжением межзеренных границ, и по размеру кристаллитов (2,5–3,0 нм) оно находится в зоне действия обратного эффекта Холла – Петча, который в соответствии с результатами работы [16] для сплава Ni-W с содержанием вольфрама 20,7 ат. % (44 мас. %) действует до размера зерен ~10 нм. Согласно модели Ямасаки [16], при размере зерна 2,5–3,0 нм толщина границ скольжения сопоставима с размером самого зерна, и при деформации происходит легкое скольжение межзеренных границ, что обуславливает высокую пластичность и относительно низкую микротвердость.

Поскольку при кристаллизации покрытия при 500 °С происходит образование кристаллитов твердого раствора размером 5–15 нм, согласно Ямасаки, толщина границ скольжения снижается. Это приводит к снижению пластичности и увеличению микротвердости покрытия.

Термообработка покрытия при 600 °С приводит к дальнейшему росту кристаллитов и еще большему осложнению – скольжению границ. Выделившиеся редко расположенные частицы интерметаллидов NiW и Ni<sub>4</sub>W, по-видимому, являются препятствием для скольжения межзеренных границ, что обеспечивает наибольшую микротвердость покрытия.

При термообработке 750 °С происходит смена механизма формирования структуры и кристаллизации соединения Ni<sub>4</sub>W. Сопоставление наблюдений [178] и электронных изображений, полученных в данной работе, демонстрирующих промежуточную структуру между результатами [178] и квазиаморфным исходным состоянием, показывает, что кристаллизация покрытий Ni-44 мас. % W протекает через стадию выделения наноразмерных зерен твердого раствора, часть которых при температуре 750 °С и выше превращается в интерметаллид Ni<sub>4</sub>W. Параллельно с этим происходит слияние оставшейся части твердого раствора в крупные зерна и выделение зернограничных частиц NiW. Покрытия, термообработанные при высокой температуре 800 °С в течение длительного периода времени (24 ч), имеют микротвердость близкую к их микротвердости в исходном состоянии (6,9 ГПа), и состоят из монолитных зерен Ni<sub>4</sub>W [178]. Это говорит о невысокой микротвердости интерметаллида Ni<sub>4</sub>W и о дислокационном механизме деформации. С практической же точки зрения это позволяет заключить, что приводить покрытие Ni-W к равновесному состоянию нецелесообразно.

Изменение процессов кристаллизации и микроструктуры покрытий, термообработанных при 750 °С, обуславливают смену механизма деформации. Наличие крупных зерен твердого раствора позволяет предположить дислокационный механизм деформирования покрытий, а наличие многочисленных мелкодисперсных внутризеренных выделений Ni<sub>4</sub>W говорит дисперсионном упрочнении. Покрытие с такой структурой имеет меньшую микротвердость, однако для выюбыда о возможности практического использования данного режима термообработки и формирования КЭП из

сплава Ni-W необходимо провести оценку износостойкости и коррозионной стойкости покрытия.

Полученные данные по фазовым переходам и изменению микротвердости в гальваническом покрытии Ni-44 мас. % W позволяют констатировать, что оптимальным режимом термообработки неравновесных покрытий Ni-W для получения высокотвердых КЭП является температура 600 °С и продолжительность 5 ч.

### 3.3.6 Влияние условий термообработки на эксплуатационные свойства композиционных покрытий системы Ni-W

Термическая обработка покрытий Ni-W обеспечивает не только структурные превращения, обуславливающие высокую микротвердость, но и существенно улучшает другие эксплуатационные свойства, что продемонстрировано в ряде испытаний и опубликовано в [322].

На серии образцов (12 шт.) в виде пластин из 08X18H10T 20×40 мм были проведены испытания прочности сцепления покрытий Ni-44 мас. % W методом изгиба по ГОСТ 9.302. Нержавеющая сталь была выбрана в качестве основного металла, поскольку сцепление гальванических покрытий с этим классом материалов мало и испытания наиболее показательны. Для исследований были выбраны образцы, отожженные в изученных ранее условиях, то есть при температуре 500 °С, 600 °С и 750 °С и продолжительности 5 ч, а также в исходном состоянии. На каждую температуру приходилось по 3 образца. Толщина испытуемых покрытий составляла 20 мкм. До термообработки покрытия имеют невысокую адгезию, испытания прошел 1 из 3 образцов, таблица 3.10. После термообработки все образцы прошли испытание и удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302.

Таблица 3.10 – Влияние температуры термообработки на прочность сцепления покрытий Ni-44 мас. % W со сталью 08X18H10T после 5-часового отжига

Температура отжига, °С	Без термообработки	500	600	750
Результат испытаний	1 из 3	3 из 3	3 из 3	3 из 3

Для оценки влияния температуры термообработки на износостойкость покрытий Ni-44 мас. % W была получена серия образцов в форме колец, на торцевую поверхность которых было нанесено покрытие. Трение проводили при контактном давлении 1 МПа и скорости вращения 60 об/мин. Испытанию подвергали образцы с покрытиями как в исходном состоянии, так и термообработанные при температурах 500 °С, 600 °С и 750 °С и продолжительности 5 ч. Результаты испытаний представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Влияние режима термообработки покрытия Ni-W на износостойкость

Температура, °С	Без термообработки	500	600	750
Потеря массы, мг/км	3,8	1,2	1,1	1,2

Как ожидалось, покрытие без термообработки проявляет минимальную устойчивость к износу. Покрытие, обработанное при температуре 500 °С, проявляет гораздо большую устойчивость к истиранию, которая несколько возрастает при температуре отжига 600 °С. Повышение же температуры отжига до 750 °С приводит к снижению микротвердости, рисунок 3.24, но практически не влияет на износостойкость, таблица 3.11.

Исследование коррозионного поведения покрытий Ni-W проводили на образцах из стали 20, погруженных в 3,5%-ный раствор NaCl. Выбор материала основы обусловлен тем, что низкоуглеродистые стали легко корродируют в растворе хлорида натрия, и продукты их коррозии визуализируют повреждения покрытия. За время экспонирования независимо от условий термообработки не наблюдалось образования продуктов коррозии стали, однако сами покрытия потемнели и приобрели синеватый оттенок, что говорит об образовании на поверхности оксидов вольфрама промежуточной степени окисления.

Зависимость изменения массы образцов во времени показана на рисунке 3.37. Коррозия покрытий, не подвергавшихся термообработке, протекает сначала весьма активно, но со временем замедляется. Скорость коррозии отожженных покрытий в целом ниже, чем для нетермообработанных. При этом скорость коррозии покрытия, в которых не произошло выделения новых фаз (термообработка при 500 °С), также ниже скорости коррозии покрытий в исходном состоянии. Вероятно, снижение скорости коррозии обусловлено снижением свободной энергии материала за счет кристаллизации твердого

раствора. Скорость коррозии термообработанных покрытий, в отличие от покрытий в исходном состоянии, со временем приходит к постоянной величине, что позволяет более надежно прогнозировать ресурс изделий. Массовая скорость коррозии, рассчитанная по изменению массы за время экспозиции 320 ч, приведена в таблице 3.12. Все полученные покрытия относятся к группе стойкости «Весьма стойкий» по пятибалльной шкале.

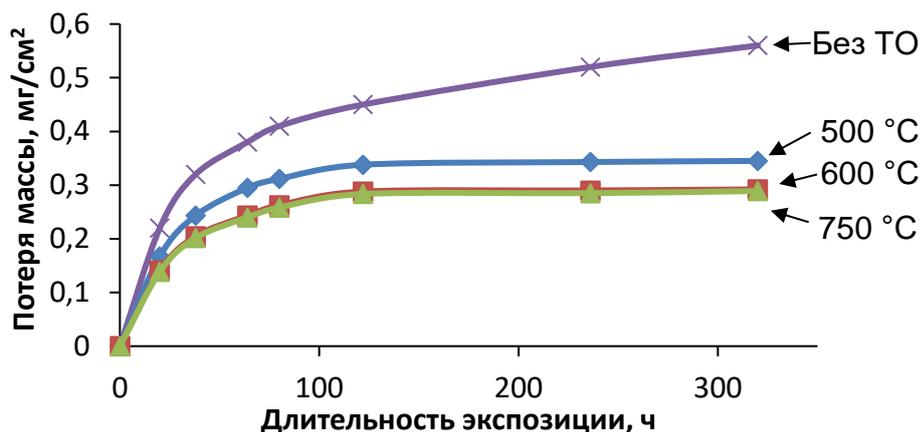


Рисунок 3.37 – Коррозионная потеря массы во времени образцов с покрытием Ni-W, термообработанных при различных температурах

Следует также отметить, что скорость коррозии покрытий, отожженных при более высоких температурах (600 °С и 750 °С), еще ниже, и кривые изменения массы во времени весьма близки. Вероятно, это обусловлено тем, что при термообработке при этих условиях в материале покрытия выделяются коррозионностойкие интерметаллиды и увеличивается зерно матрицы твердого раствора, что приводит к более равновесному состоянию, чем у исходного сплава. Это согласуется с результатами коррозионных испытаний нетермообработанных сплавов Ni-W различного состава, при которых было установлено, что при увеличении доли коррозионностойкого металла (вольфрама) в сплаве скорость коррозии возрастает, что было объяснено неравновесным состоянием металла и низкой скоростью пассивации в хлоридной среде.

В литературе известны случаи улучшения коррозионной стойкости сплавов после термообработки [203, 207, 209], а в промышленности термическая обработка рекомендована для улучшения коррозионных свойств покрытий Ni-P (ГОСТ 9.305). Улучшение коррозионной стойкости неравновесных сплавов при их термообработке может быть обусловлено двумя явлениями: во-первых, релаксацией напряжений [209],

во-вторых, кристаллизацией покрытия и снижению количества межзеренных границ за счет увеличения размера кристаллитов.

Таблица 3.12 – Скорость коррозии покрытий Ni-W, термообработанных при различных температурах в течение 5 ч.

Температура отжига, °С	Без термообработки	500	600	750
Средняя скорость коррозии за 300 ч, мг/м <sup>2</sup> ·ч	15	11	9	9
Скорость коррозии на момент окончания испытаний, мг/м <sup>2</sup> ·ч	5	0,4	0,2	0,5

В соответствии с наблюдениями [209], наиболее стойкими должны быть покрытия Ni-W после термообработки при 500 °С. Как показали проведенные ПЭМ-исследования, рисунок. 3.24, при этих условиях обработки покрытие является гомогенным и состоит из единственной фазы. Тем не менее образцы покрытия Ni-W обработанные при температуре 600 °С и 750 °С, имеют несколько более высокую стойкость. Поскольку зависимости потери массы от времени для образцов, отожженных при 600 °С и 750 °С, близки, термообработка при более высокой температуре нецелесообразна, в особенности с учетом значений микротвердости покрытий.

Таким образом, из полученных результатов следует вывод, что наиболее целесообразным режимом синтеза КЭП из неравновесных покрытий Ni-44 мас. % W является температура 600 °С при продолжительности термообработки 5 ч.

### **3.4 Разработка технологии синтеза покрытий Co-W, упрочненных за счет термообработки**

Как было показано в обзоре литературы, система кобальт-вольфрам является весьма перспективной с точки зрения электрохимического синтеза твердых пересыщенных растворов с существенным отклонением от равновесного состояния. Термическая обработка таких сплавов имеет значительные перспективы в плане синтеза

покрытий с высокой объемной долей интерметаллидов  $\text{Co}_3\text{W}$  и  $\text{Co}_6\text{W}_7$ , что должно обеспечить их микротвердость и износостойкость. Кроме того, данная система интересна с научной точки зрения, поскольку является родственной системе Ni-W и может служить объектом сравнения. Основные результаты исследований по этому направлению опубликованы в [318, 322].

### **3.4.1 Электроосаждение неравновесных покрытий из сплава Co-W в мембранном электролизере**

При отработке технологических режимов получения покрытий системы Co-W использовали те же принципы и подходы, что и при исследовании процесса нанесения покрытий Ni-W. В отличие от большинства аналогичных работ, электролиз проводили на лабораторном мембранном электролизере, что позволило избежать влияния на исследуемые закономерности продуктов анодного окисления цитрат-ионов и ионов Co(II) до Co(III). Основным отличием электролитов, использованных при разработке технологических режимов, было отсутствие ионов аммония, что обусловлено низкой устойчивостью аммиакатных комплексов Co(II) и высокой стабильностью тех же комплексов у Co(III). Из-за этого в среде с наличием молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  или растворенного аммиака существует риск окисления Co(II) до Co(III). В то же время, в отличие от восстановления ионов никеля, присутствие ионов аммония в электролите практически не влияет на скорость восстановления ионов кобальта [351]. Серия предварительных опытов подтвердила, что это правило работает и при осаждении сплава Co-W из цитратного электролита, таблица 3.13. По этой причине в дальнейших экспериментах по электроосаждению сплавов Co-W соли аммония в электролит не вводили.

Состояние комплексных ионов – как металлов подгруппы железа, так и тугоплавких металлов – сильно зависит от величины pH, и сплавы вольфрама с кобальтом не являются исключением. Изменение pH приводит к существенному изменению скоростей восстановления ионов соосаждаемых металлов и химического состава осаждаемых сплавов, что подтверждается результатами работ многих ученых [53, 119–121], исследовавших электроосаждение железа, кобальта и никеля с вольфрамом. Литературные данные о влиянии pH на выход по току и состав сплава

Co-W разнятся, авторы делают свои выводы о роли рН, которые противоречат друг другу. Это можно объяснить весьма сложными ионными равновесиями в цитратных электролитах, связанными с образованием и протонированием цитратных комплексов. Очевидно, что из-за разной структуры комплексов, в зависимости от того, каково соотношение концентраций компонентов электролита, одно и то же изменение рН будет оказывать различное влияние на состав сплава и скорость его осаждения.

Таблица 3.13 – Содержание вольфрама в покрытии Co-W и его выход по току для электролита, содержащего, моль/л:  $\text{CoSO}_4 - 0,2$ ;  $\text{NaWO}_4 - 0,3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 0,6$ . Температура  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , плотность тока  $3\text{ А/дм}^2$

рН	Без $\text{NH}_4\text{Cl}$		С $0,5$ моль/л $\text{NH}_4\text{Cl}$	
	W, мас. %	Вт, %	W, мас. %	Вт, %
6	45	63	45	68
8	53	18	52	19

Для изучения влияния рН электролита на параметры осаждения сплава Co-W использовался модельный цитратный электролит, содержащий, моль/л:  $\text{CoSO}_4 - 0,2$ ;  $\text{NaWO}_4 - 0,3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 0,6$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,5$ . В электролите в качестве дополнительного буферного агента присутствует борная кислота, выбранная на основе результатов работ [54, 129, 136].

Зависимости состава сплава и выхода по току от рН показаны на рисунке 3.38. Характер кривой содержания вольфрама от величины рН зависит от плотности тока. Так, при осаждении при плотности тока  $3\text{ А/дм}^2$  осаждаются сплавы Co-W, содержащие до 43 мас. % вольфрама. При большей плотности тока  $5\text{ А/дм}^2$  наблюдается резкий скачок содержания вольфрама, которое в электролите с рН выше 6 достигает 60 мас. % и более. Несмотря на кажущиеся преимущества слабокислых и щелочных электролитов, их применение нецелесообразно, поскольку при рН выше 6 наблюдается крайне низкий выход по току, рисунок 3.38б. Это приводит к значительному расходу электроэнергии и внедрению водорода как в покрытие, так и в основной металл.

Зависимости выхода по току от рН проходят через максимум, что согласуется с литературными данными. Положение максимума практически не зависит от плотности тока и для обоих исследованных случаев составляет рН 5. С увеличением рН выход по

току уменьшается, что согласуется с результатами работы [199]. Компромиссной величиной рН, которую целесообразно использовать для синтеза покрытий Co-W, является значение 5,5, обеспечивающее как приемлемый выход по току, так и относительно высокое содержание вольфрама в сплаве.

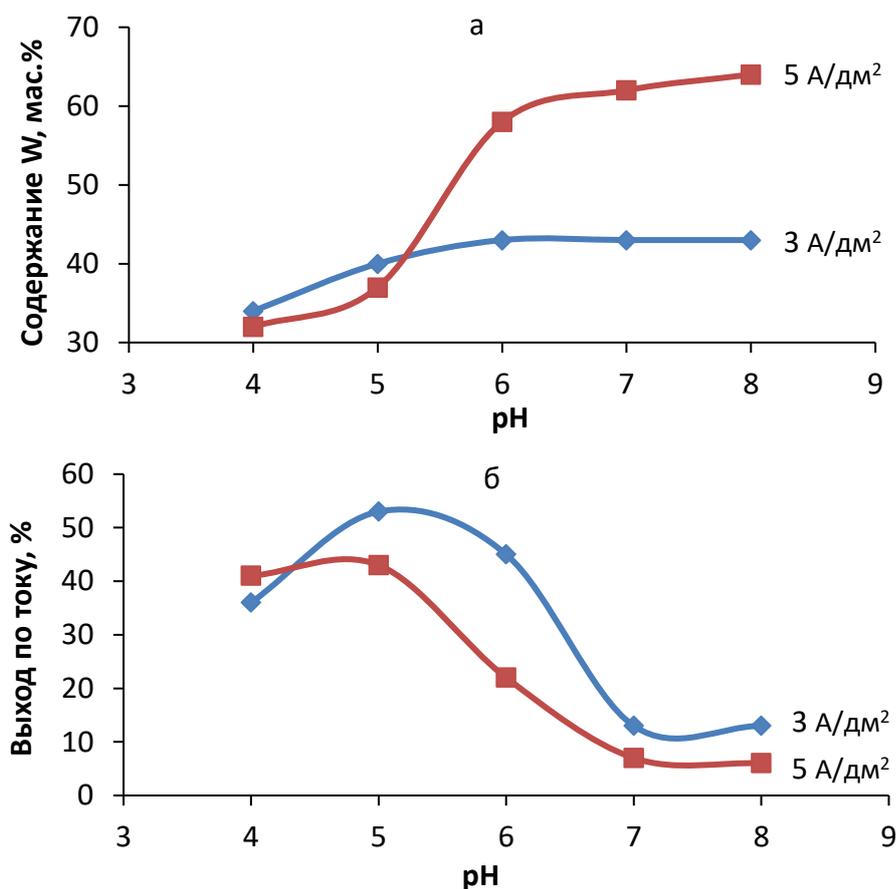


Рисунок 3.38 – Влияние рН на содержание вольфрама в покрытии Co-W (а) и выход по току (б), измеренные при осаждении покрытий при различной плотности тока

Снижение выхода по току при рН выше 6, как и крайне низкие его значения, согласуется с данными по химическому составу полученных покрытий. В этих условиях осаждаются покрытия с содержанием вольфрама более 60 мас. %. При столь высоком содержании вольфрама значительно увеличивается плотность тока обмена выделения водорода, то есть покрытие превращается в электрокатализатор синтеза этого газа [302]. Поскольку процесс коррозии сплавов вольфрама протекает с водородной депполяризацией [49], слишком активные покрытия могут оказаться нестойкими, а в случае нарушения целостности покрытия – представлять опасность для основного металла, провоцируя интенсивную контактную коррозию.

Помимо рН, как и при электроосаждении сплава Ni-W, содержание вольфрама в покрытии Co-W во многом определяется соотношением ионов соосаждающихся металлов в электролите. На рисунке 3.39 представлены зависимости выхода по току и содержания вольфрама от плотности тока для сплавов Co-W, осажденных из электролитов различного состава с постоянной суммарной концентрацией кобальта и вольфрама 0,5 моль/л, фиксированной концентрацией цитрат-ионов и рН 5,5. Температура составляла 25 °С.

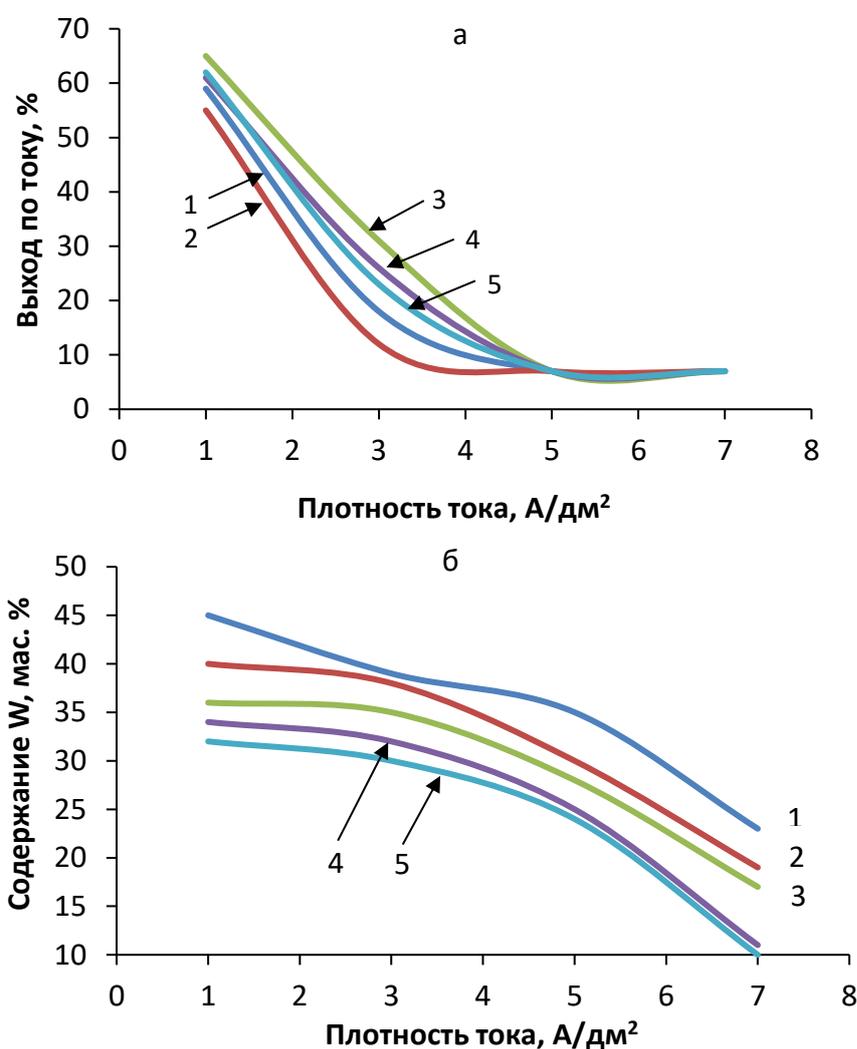


Рисунок 3.39 – Зависимость выхода по току (а) и содержания вольфрама в сплаве Co-W (б) от плотности тока для электролитов с различным соотношением концентраций ионов кобальта и вольфрама, в моль/л: 1) – 0,15/0,35; 2) – 0,2/0,3; 3) – 0,25/0,25; 4) – 0,3/0,2; 5) – 0,35/0,15

Увеличение плотности тока приводит к снижению и выхода по току, и количества вольфрама в сплаве. При плотности тока ниже 5 А/дм<sup>2</sup> образуются блестящие покрытия

без трещин. Повышение катодной плотности тока до  $7 \text{ А/дм}^2$  приводит к выделению большего количества водорода, приводящего к растрескиванию покрытия и образованию темных участков. Это объясняется тем, что при завышенных плотностях тока начинают проявляться диффузионные ограничения, защелачивание прикатодной зоны, образование и восстановление гидроксида кобальта. Как и ожидалось, при уменьшении концентрации вольфрамата в электролите содержание вольфрама в сплаве уменьшается, что соответствует литературным данным [352] и общепринятым представлениям об электроосаждении сплавов.

Наиболее высокие значения выхода по току были достигнуты в электролите с эквимолярным соотношением концентрации ионов кобальта и вольфрама: при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  выход по току составляет 65 %, а при  $3 \text{ А/дм}^2$  – 31%. Однако наиболее высокое содержание вольфрама в сплаве достигнуто в электролите с соотношением концентрации ионов реагирующих металлов 0,15/0,35: при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  – 45 мас. %,  $3 \text{ А/дм}^2$  – 39 мас. %. Поэтому, несмотря на то что выход по току сплава относительно низок, именно этот состав электролита был использован для дальнейших работ по электроосаждению покрытий Co-W.

Как показано в обзоре литературы, существует общая тенденция к положительному влиянию повышения температуры электролита на выход по току и содержание вольфрама в сплаве [142]. Однако в ряде случаев могут быть отклонения от этого правила, которые зависят от состава электролита и используемой плотности тока, поэтому для исследуемого электролита в условиях мембранного электролиза влияние температуры было верифицировано. Как видно из рисунка 3.40, повышение температуры электролита от 25 до 50 °С увеличивает и выход по току покрытия Co-W, и содержание в нем вольфрама.

Исходя из кинетики электроосаждения сплавов вольфрама, повышение температуры должно положительно влиять как на содержание тугоплавкого металла в покрытии, так и на выход по току. Для выбранного электролита повышение температуры ванны до 50 °С повлияло благоприятно, выход по току и содержание вольфрама в сплаве увеличились, а также с повышением плотности тока данные показатели снижались менее интенсивно, чем при температуре 25 °С.

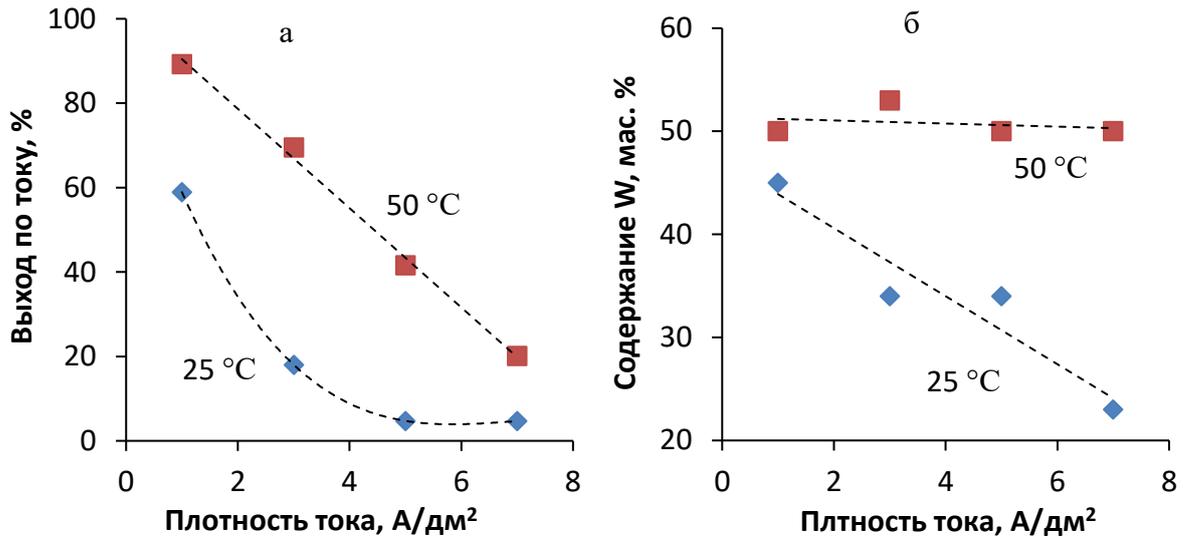


Рисунок 3.40 – Зависимости выхода по току (а) и содержания вольфрама в сплаве Co-W (б) от плотности тока для электролита с соотношением концентраций ионов кобальта и вольфрама (в моль/л) 0,15/0,35

В результате проведенных исследований для осаждения сплава Co-W выбран электролит с соотношением концентраций ионов кобальта и вольфрама 0,15/0,35. Из этого электролита при температуре 50 °C и плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> в течение часа был осажден слой сплава Co-W. При этом режиме осаждается покрытие, содержащее 53 мас. % W. Микроструктура поверхности полученного свежесосажденного покрытия представлена на рисунке 3.41а.

Важно отметить, что покрытие однородное и не имеет микротрещин. Однако при контроле химического состава в электронном микроскопе покрытие растрескивается, рисунок 3.41б. Единственным воздействием, оказанным на образец в электронном микроскопе, является высокий вакуум, способствующий быстрому удалению остаточного водорода, абсорбированного покрытием в процессе осаждения либо дегидратации кислородсодержащих примесей. Микротвердость покрытия Co-53 мас. % W оказалась ниже ожидаемой и составила примерно 2,8 ГПа. После вакуумирования микротвердость снизилась до величины 2,2 ГПа. Другим негативным явлением была потеря адгезии и отслаивание вакуумированного покрытия от основного металла. С учетом растрескивания такое поведение материала косвенно говорит о содержании значительного количества неметаллических примесей.

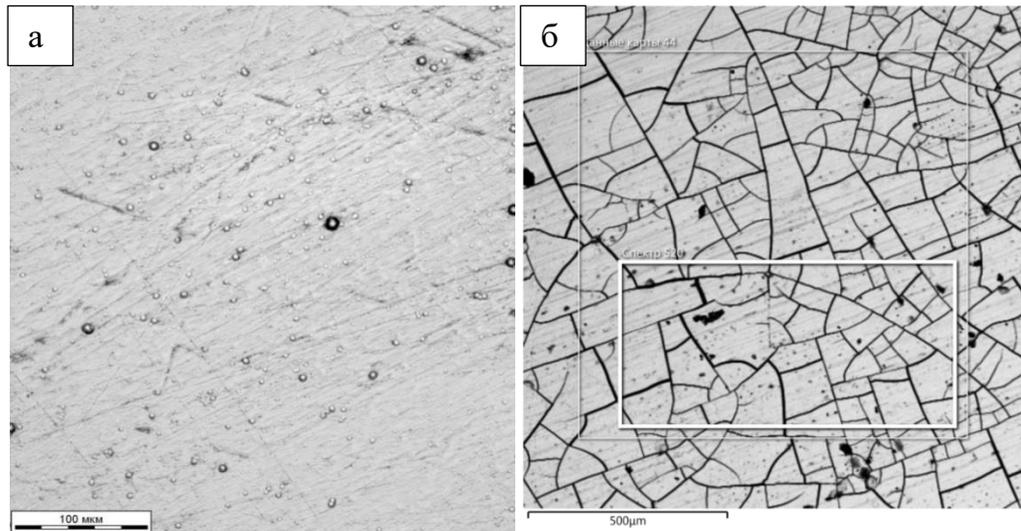


Рисунок 3.41 – Структура поверхности покрытия Co-53 мас. % W: а) свежесажненное покрытие, оптическое изображение; б) разрушение покрытия при вакуумировании в электронном микроскопе

Наличие неметаллических примесей в сплавах Co-W обнаруживалось многими исследователями. Так, в работах [43, 44] показано, что неметаллические кислородсодержащие примеси в сплаве кобальт-вольфрам располагаются по границам зерен, состоящих из твердого раствора вольфрама в кобальте, и содержат гидроксид кобальта. Существует также мнение, что в состав примесей, помимо соединений тугоплавкого металла, входит различным образом связанная вода [24]. Появление таких включений в покрытии может быть обусловлено избытком вольфрамата, поэтому целесообразно использовать электролит с более высоким соотношением концентраций ионов кобальта и вольфрама.

В электролите с содержанием ионов кобальта 0,20 моль/л и вольфрама 0,30 моль/л с рН 5,5 при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> осаждаются плотные покрытия с меньшим содержанием вольфрама, но с высоким выходом по току до 65–69 %. Покрытие, осажденное в течение часа при температуре 65°C на полированный образец из стали 20, содержало 45 мас. % вольфрама. Микротвердость такого покрытия составила 5,1 ГПа. Вакуумирование образцов с полученным покрытием не вызвало образования микротрещин и снижения микротвердости, поэтому данный состав электролита и режим осаждения можно считать оптимальным.

### 3.4.2 Фазовый состав покрытий Co-W с различным содержанием вольфрама

Основные результаты исследований фазового состава покрытий Co-W с различным химическим составом были опубликованы в [322]. Фазовый состав покрытий исследовали на образцах, осажденных на образцы из медной фольги, что позволяло четко идентифицировать рентгеновские максимумы от покрытия и от металла-основы. Рентгенограммы покрытий различного химического состава приведены на рисунке 3.42.

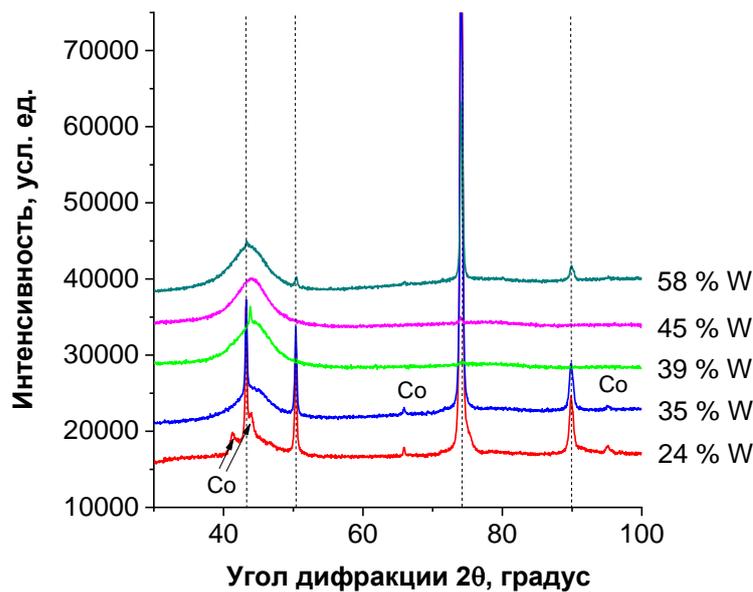


Рисунок 3.42 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий Co-W с различным содержанием вольфрама, мас. %. Штрихпунктирной линией обозначены рефлексы от медной основы образцов

Как видно из рентгеновских дифрактограмм, фазовый состав покрытий кобальт-вольфрам зависит от их химического состава. Установлено, что при содержании вольфрама 24 мас. % покрытие представляет собой нанокристаллический материал с ГПУ кристаллической решеткой, уширенным параметром решетки и размером кристаллитов (по Шерреру) 17 нм. Даже при содержании вольфрама 24 мас. % математический анализ дифрактограммы выявляет присутствие гало, что говорит о наличии в покрытии аморфной фазы. При содержании вольфрама 34 мас. % покрытие представляет собой двухфазную систему, состоящую преимущественно из аморфного твердого раствора и небольшого количества нанокристаллического раствора вольфрама в кобальте, которое идентифицируется по двум небольшим пикам, отмеченным на дифрактограмме.

Дальнейшее увеличение содержания вольфрама в электроосажденном сплаве Co-W приводит к его полной аморфизации.

Состав сплава Co-W, при котором он переходит в аморфное состояние, в отличие от системы Ni-W, не совпадает с равновесным составом, соответствующим образованию интерметаллических соединений. По разным данным, для сплава Co-W этот переход наблюдается при содержании вольфрама от 30 до 50 мас. % [106, 166, 167], в то время как область гомогенности  $Co_3W$  расположена в интервале составов 48,5–51,4 мас. %. Это говорит о том, что переход к аморфному состоянию электроосажденных сплавов определяется не близостью к зоне гомогенности интерметаллидных фаз, а удаленностью от равновесного фазового состава. В случае системы Ni-W это состав «твердый раствор –  $Ni_4W$ », а для Co-W «твердый раствор –  $Co_3W$ ». Значительное расхождение в литературных результатах различных исследователей относительно содержания вольфрама в твердом растворе, приводящего к аморфизации, обусловлено влиянием дополнительных параметров, таких как плотность тока или температура электролита, и присутствием кислородсодержащих соединений вольфрама, завышающим определяемое аналитическими методами интегральное содержание тугоплавкого металла относительно его количества в металлической фазе покрытия. По-видимому, система кобальт-вольфрам более чувствительна к воздействию технологических факторов, чем Ni-W. Это приводит к включению в покрытие кислородсодержащих соединений и разбросу пороговой концентрации вольфрама в сплаве Co-W, приводящей к аморфизации покрытия при ее определении различными авторами.

На рентгенограммах покрытий Co-W в исследованном диапазоне составов не обнаружено рефлексов оксидных соединений, что противоречит сделанному ранее заключению о причинах их растрескивания при вакуумировании. Следовательно, наиболее вероятной причиной разрушения кобальт-вольфрамовых покрытий является интенсивное наводороживание при осаждении, их хрупкость и высокая скорость удаления водорода под вакуумом.

### 3.4.3 Коррозионное поведение неравновесных покрытий Co-W

Как и в случае с покрытиями системы Ni-W, литературные данные по коррозионной стойкости электроосажденных сплавов Co-W весьма противоречивы. Одни источники утверждают, что с увеличением содержания тугоплавкого компонента коррозионная стойкость возрастает [13, 33]. В других [129] отмечается низкая склонность к пассивации покрытий, богатых тугоплавким компонентом, и связанная с этим пониженная стойкость. Причиной расхождений в выводах может быть как неверная методика экспериментов, так и отсутствие наблюдений при экспозиции образцов в коррозионной среде. Чаще всего коррозионные исследования покрытий проводятся поляризационным методом, что дает лишь косвенное представление о динамике развития процесса коррозии. Поэтому, как и для покрытий Ni-W, было проведено исследование динамики скорости коррозии покрытий кобальт-вольфрам различного состава методом экспонирования в 3,5 %-ном растворе NaCl.

Для исследования коррозионного поведения гальванических покрытий системы Co-W были подготовлены образцы из стали 20, покрытые сплавом, содержащим 25, 40, 45, 58 и 61 мас. % W. Предварительно был проведен контроль пористости покрытий методом наложения фильтровальной бумаги, пропитанной раствором гексацианоферрата калия по ГОСТ 9.302. Образцы с 58 и 61 мас. % W активно взаимодействовали с гексацианоферратом, а при погружении в 3,5 %-ный раствор NaCl активно растворялись с выделением водорода. По этой причине выборка испытанных образцов покрытия была сужена до интервала содержания вольфрама 25–45 мас. %. Основные результаты исследований коррозионной стойкости покрытий Co-W различного состава опубликованы в [322].

Результаты гравиметрии показали, что на начальном этапе испытания (первые 18 ч) скорость коррозии покрытий, богатых вольфрамом (40 и 45 мас. %), весьма мала, рисунок 3.43. Скорость коррозии покрытия с содержанием W 25 мас. % в этот период времени намного выше и превышает таковую для двух других исследованных сплавов в 8 раз. В пересчете на массовые единицы скорость коррозии в этот момент времени составляет 0,216 г/(м<sup>2</sup>·ч) для покрытия с 25 мас. % W и 0,028 г/(м<sup>2</sup>·ч) для сплава с 40 мас. % W. Эти результаты согласуются с наблюдениями авторов [13, 33].

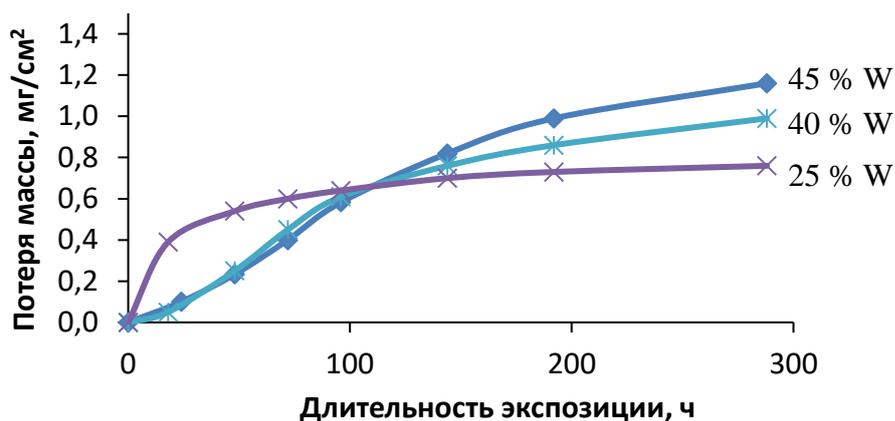


Рисунок 3.43 – Зависимость изменения массы образцов покрытий Co-W с различным содержанием вольфрама (мас. %) от времени выдержки в 3,5 %-ном растворе NaCl

По мере увеличения длительности экспозиции образцов с покрытием в коррозионной среде происходит изменение кинетики коррозионных процессов. Скорость коррозии покрытий с наименьшим содержанием вольфрама начинает снижаться, в то время как для богатых вольфрамом покрытий наблюдается обратная картина. При достижении времени экспозиции 96 ч значения изменения массы образцов практически уравниваются для всех трех исследуемых составов покрытия. При достижении 140 ч выдержки наблюдается четкая закономерность: чем выше содержание вольфрама, тем выше скорость коррозии. Данное наблюдение также находит подтверждение в литературе и согласуется с результатами работ [140, 198]. Скорости коррозии покрытий Co-W различного состава в 3,5 %-ном растворе NaCl в ключевые моменты времени приведены на рисунке 3.44. В то же время зависимости изменения массы от времени экспозиции стремятся к насыщению, что говорит об уплотнении пассивационной пленки на поверхности со временем. Вероятно, наблюдаемый ход кривых обусловлен тем, что состав и структура пассивационных пленок изменяются во времени и их окончательное формирование завершается примерно к 200-му часу экспозиции.

Снижение коррозионной стойкости с повышением содержания вольфрама, по-видимому, является закономерностью, которая работает в различных средах. Так, например, при повышении содержания вольфрама в сплаве Co-W с 16,4 по 24,6 ат. % плотность тока коррозии покрытия в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возрастала с  $0,8 \cdot 10^{-5}$  до  $15,1 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> [198]. В сульфатно-хлоридной среде (7 г/л NaCl) увеличение содержания вольфрама с 11 до 18 ат. % повысило скорость коррозии с  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до  $24 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> [140].

Такому поведению может быть два объяснения. Первое – возникновение неоднородностей в химическом составе покрытий, из-за чего при погружении его в электролит реализуются участки с различными значениями электрохимического потенциала, что приводит к своего рода контактной коррозии на микроуровне. Наряду с неоднородностями состава в металлической фазе в богатые по вольфраму покрытия могут включаться кислородсодержащие соединения вольфрама, также ускоряющие реакцию выделения водорода, что усиливает контактную коррозию.

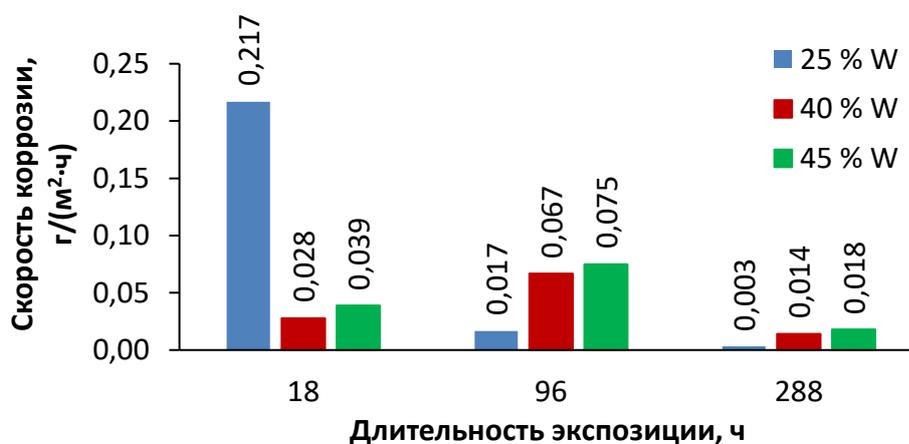


Рисунок 3.44 – Скорость коррозии (дифференциальное значение) покрытий Co-W в различные моменты времени

Второй причиной коррозионной нестойкости может быть, значительное количество межкристаллитных границ в покрытии, обусловленное малым размером кристаллитов, рисунок 3.45. Совместное действие обоих факторов и привело к активному растворению покрытий с содержанием вольфрама 58 и 61 мас. %.

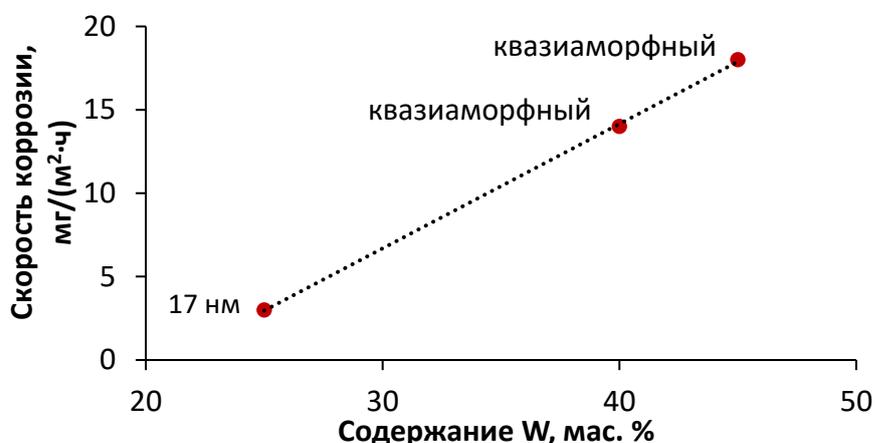


Рисунок 3.45 – Влияние содержания вольфрама на скорость коррозии Co-W в 3,5 %-ном растворе NaCl.

Отсюда следует, что для достижения высокой стойкости необходимо отсутствие кислородсодержащих включений, гомогенизация химического состава и оптимальный размер зерна. Последние два условия требуют применения термической обработки и в то же время обеспечивают кристаллизацию искомых упрочняющих фаз, превращая аморфный сплав Co-W в композиционное покрытие, снижая количество межзеренных границ.

### 3.4.4 Фазовые превращения и структура покрытий Co-W

Закономерности электроосаждения покрытий Co-W, уточненные для мембранного процесса их нанесения, позволяют обоснованно выбирать условия осаждения сплава заданного химического состава с известной изначальной структурой. Аморфные Co-W покрытия с содержанием вольфрама 45 мас. % одновременно обладают высоким пересыщением по вольфраму и лишены микротрещин, что делает их перспективными для синтеза целевых КЭП. Одновременно они являются объектом сравнения с аналогичной бинарной системой – Ni-W. Основные результаты исследования влияния условий термической обработки Co-W покрытий на их структуру и микротвердость приведены в [319].

На рентгеновской дифрактограмме выделяется гало, охватывающее положение рефлексов как ГПУ, так и ГЦК кристаллических решеток кобальта. С учетом сверхравновесного содержания вольфрама термообработка таких покрытий должна привести к кристаллизации интерметаллидов и их переход в форму композиционных слоев с матрицей и твердого раствора вольфрама в кобальте, однако нельзя исключать, что этот процесс будет аналогичен фазовым превращениям в системе Ni-W и проходить через кристаллизацию твердого раствора.

Как было показано ранее, кобальт-вольфрамовые покрытия подвергаются интенсивному наводороживанию в процессе осаждения. В промышленности применяется метод удаления водорода из металлических покрытий посредством отжига при низких температурах порядка 200 °С. При этом процессе возможен риск нарушения целостности покрытий, связанный с тем, что наводороженный сплав обладает менее плотной упаковкой атомов, чем металл без водорода. Отжиг стальных образцов с покрытием Co-45 мас. % W в вакууме в течение 5 ч при температуре 200 °С не приводит к изменениям в

структуре покрытия, рисунок 3.46. Оно, как и до термообработки, представляет собой аморфный пересыщенный твердых раствор вольфрама в кобальте, выделения каких-либо фаз не произошло. Кроме того, термообработка покрытия при 200 °С не вызывает растрескивания исследуемого покрытия.

При термообработке при 500 °С в течение 5 ч наблюдается картина, аналогичная таковой для термообработки покрытия Ni-W близкого химического состава. Подобно Ni-W, в сплаве Co-W происходит кристаллизации твердого раствора на основе кобальта без образования частиц интерметаллидов, но, поскольку исходное состояние сплава аморфное, после термообработки в покрытии Co-W сохранилось значительное количество аморфной фазы, рисунок 3.47.

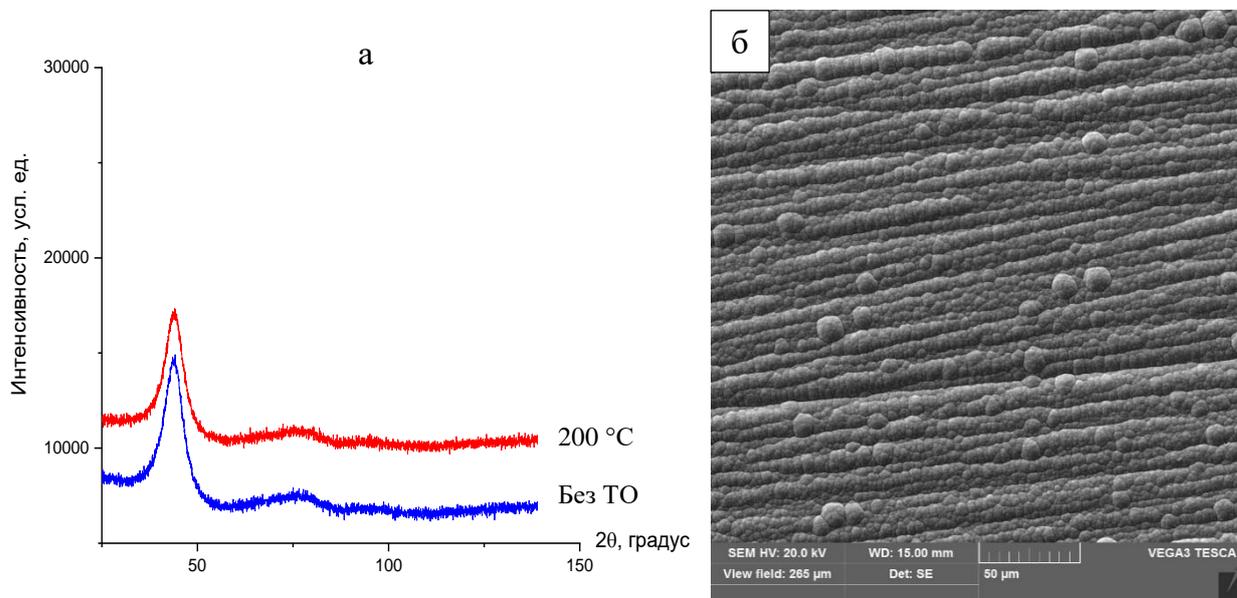


Рисунок 3.46 – Состояние образца с покрытием из сплава Co-45 мас. % W после отжига при 200 °С в течение 5 ч: дифрактограммы покрытий (а) и электронное изображение поверхности после отжига (б)

Детальный анализ дифрактограммы выявил, что пик, отвечающий кристаллическому твердому раствору, двойной, и за время термообработки при 500 °С произошла кристаллизация твердого раствора вольфрама в кобальте в двух аллотропных модификациях: с гексагональной и с кубической кристаллической решеткой, рисунок 3.47, врезка. При такой термообработке формируется композиционное покрытие с аморфной матрицей и наноразмерными кристаллами в качестве армирующей компоненты. Размер зерен, рассчитанный по уравнению Шеррера для ГПУ-модификации твердого раствора, составил 16 нм, а ГЦК – 32 нм.

Следует отметить, что кубическая модификация кобальта является термодинамически устойчивой при температурах выше  $427\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то есть при охлаждении образца должна происходить перестройка решетки сплава и переход его кристаллической части в ГПУ твердый раствор. Отсутствие этого перехода объясняется стабилизацией ГЦК кристаллической решетки кобальта вольфрамом. В то же время переход кубического твердого раствора в гексагональный за время охлаждения мог произойти неполностью, что и привело к формированию двух модификаций твердого раствора.

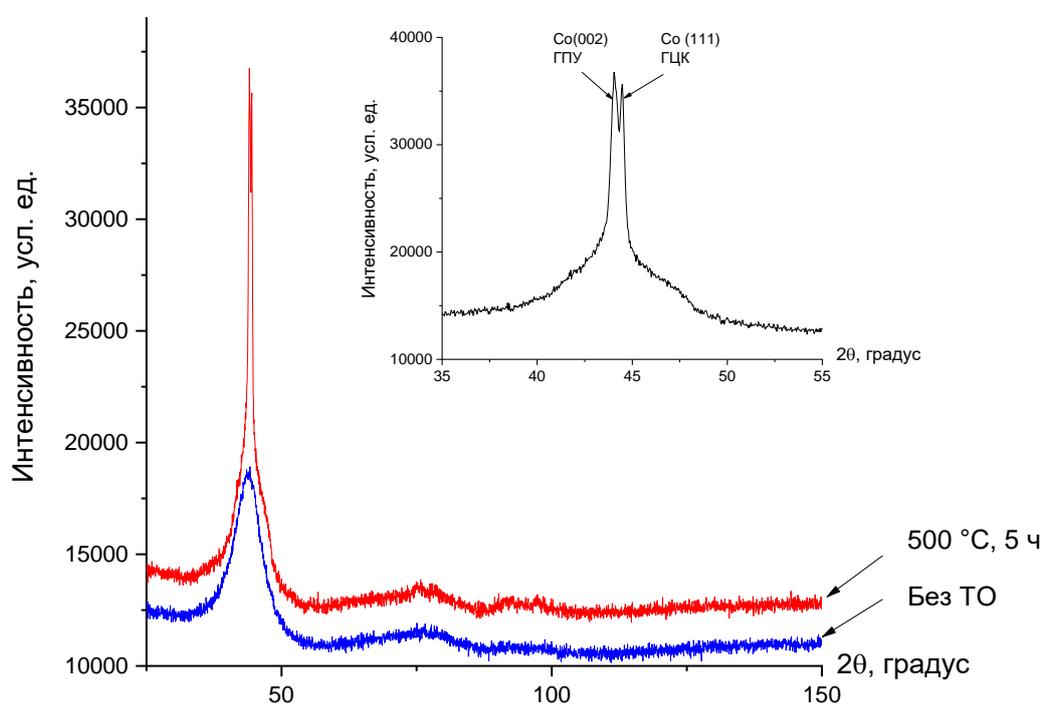


Рисунок 3.47 – Рентгеновские дифрактограммы покрытия Co-45 мас. % W, термообработанного в различных условиях. На врезке участок дифрактограммы для покрытия, отожженного при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Термообработка при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к полной кристаллизации покрытия, рисунок 3.48. На дифрактограмме выделяются рентгеновские максимумы искомого интерметаллида  $\text{Co}_3\text{W}$ , который является основной фазой покрытия. Наряду с рефлексами выделений  $\text{Co}_3\text{W}$  на дифрактограмме фиксируются пики, наиболее соответствующие соединению  $\text{Co}_7\text{W}_6$  и карбиду  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ , что несколько неожиданно. В соответствии с диаграммой состояния [25] при данном химическом составе сплава термодинамически образование данной фазы невозможно. Объяснением такого явления являются микрофлуктуации химического состава в исходном нетермообработанном покрытии и

формирование микроскопических зон с более высоким содержанием вольфрама, чем в остальном покрытии. Следует отметить, что максимумы пиков  $\text{Co}_7\text{W}_6$  сильно смещены относительно эталонного положения, а некоторые отсутствуют на своих характерных углах дифракции. Это вызывает вопрос о том, является ли данная фаза действительно  $\text{Co}_7\text{W}_6$  или же чем-то иным с близкой кристаллической решеткой.

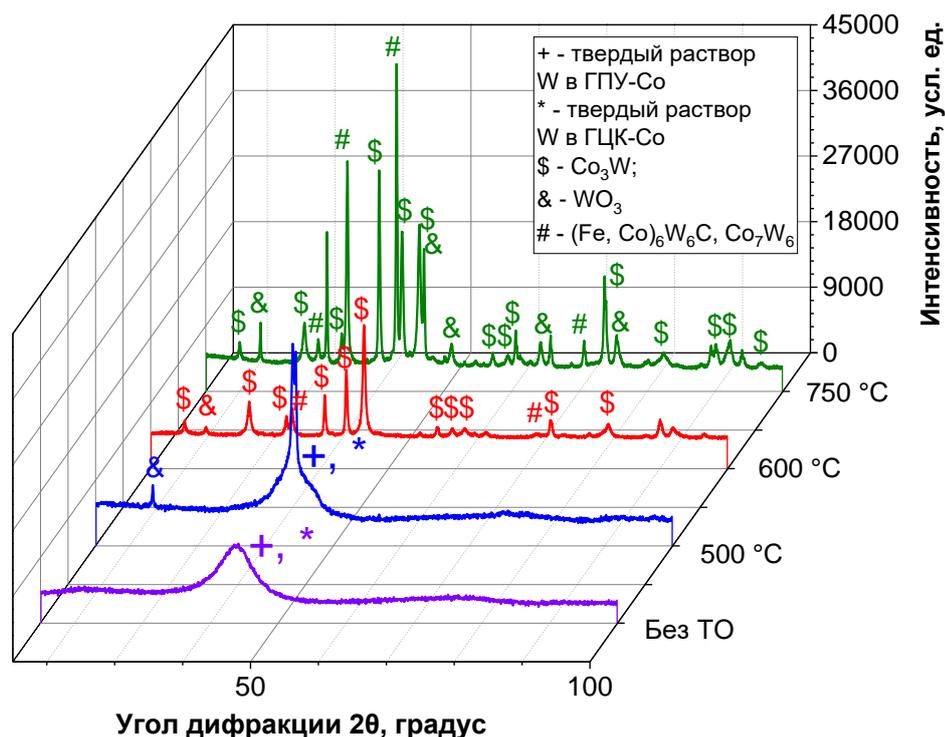


Рисунок 3.48 – Рентгеновские дифрактограммы образцов покрытия  $\text{Co-45}$  мас. %  $\text{W}$  после термообработки в течение 5 ч при различных температурах

Пятичасовой отжиг при более высокой температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к резкому изменению фазового состава, рисунок 3.48. Основной фазой является интерметаллид  $\text{Co}_3\text{W}$ . Максимумы от соединения  $\text{Co}_7\text{W}_6$  при повышении температуры стали более выраженными, что говорит об увеличении их объемной доли.

Важно отметить, что эталонное положение некоторых дифракционных максимумов соединений  $\text{Co}_3\text{W}$  совпадает с положением максимумов кобальта с ГПУ-решеткой, поэтому есть вероятность, что в покрытиях присутствует остаточный твердый раствор вольфрама на основе ГПУ-кобальта. На дифрактограммах термообработанных покрытий фиксируются максимумы оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ , что объясняется окислением поверхности образца при термообработке.

Влияние температуры термообработки покрытий Co-W на его микротвердость продемонстрировано на рисунке 3.49. Кристаллизация зерен твердого раствора после термообработки при температуре 500 °С, привела к радикальному увеличению микротвердости покрытия с 5,1 до 9,5 ГПа, что соответствует микротвердости покрытий типа «хром твердый», которая лежит в диапазоне 7,4–10,8 ГПа (ГОСТ 9.303). Наибольшее значение микротвердости, аналогично системе Ni-W, достигается при 600 °С. Пятичасовой отжиг при 750 °С, аналогично отжигу покрытий Ni-44 мас. % W, приводит к снижению микротвердости, что, вероятно, обусловлено ростом кристаллитов.

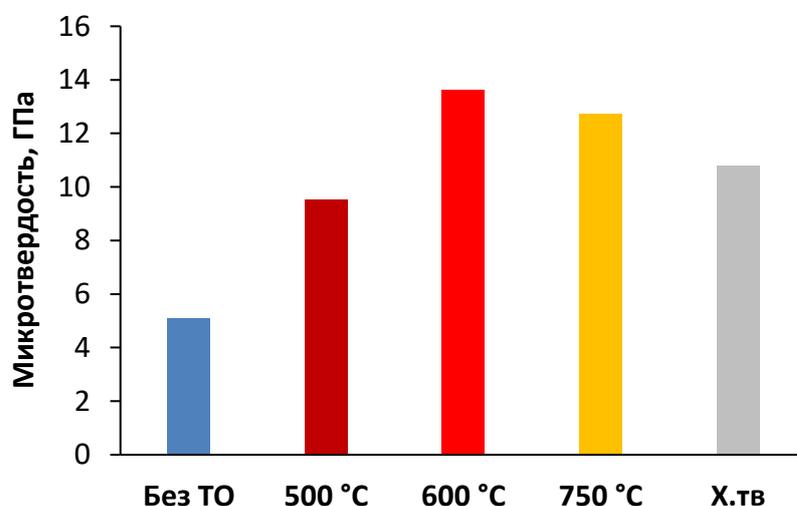


Рисунок 3.49 – Влияние температуры термообработки покрытий Co-45 мас. % W на микротвердость. Длительность термообработки 5 ч. Данные приведены в сравнении с покрытием «хром твердый» (Х.тв)

Изменение длительности термообработки с 5 до 7,5 ч не изменяет фазового состава покрытия даже при 750 °С, рисунок 3.50, но находит отражение на структурночувствительном свойстве – микротвердости. Так, после термообработки в течение 5 ч микротвердость покрытия Co-W составила 12,7 ГПа, а после 7,5 ч при той же температуре произошло снижение микротвердости до 10,3 ГПа. Единственной причиной этого может быть рост размера зерна со временем термообработки.

В целом характер влияния температуры отжига покрытия Co-W при фиксированной продолжительности процесса подобен влиянию температуры на микротвердость сплава Ni-W, что говорит о подобии кинетики кристаллизации фаз и формирования структуры в этих системах. Однако Co-W, несмотря на меньшее значение

микротвердости в исходном состоянии, в условиях кристаллизации интерметаллидов (600 °С) приобретает более высокую микротвердость и теряет ее менее интенсивно при переходе к более высоким температурам термообработки.

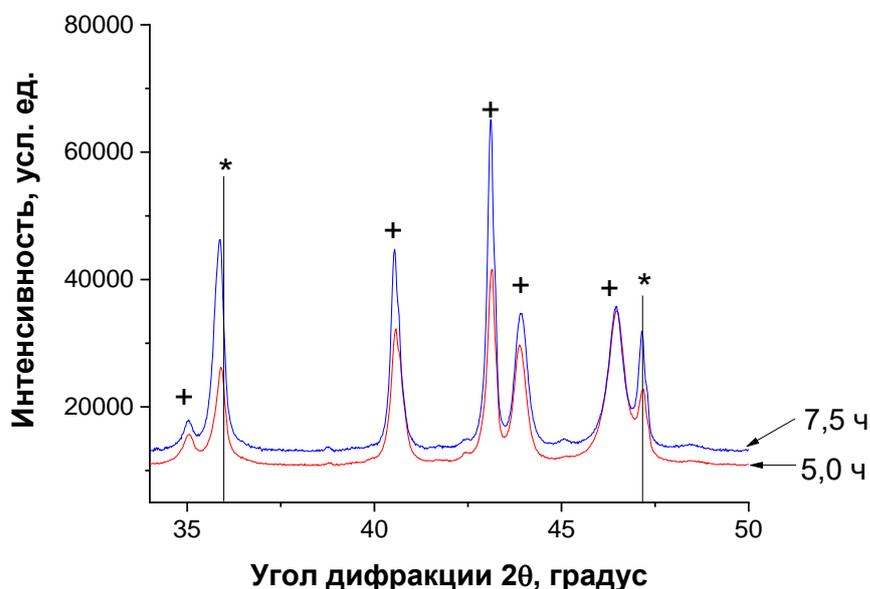


Рисунок 3.50 – Дифрактограммы покрытий Co-45 мас. % W, термообработанных при 750 °С

Исследование микроструктуры покрытия Co-W после термообработки проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Для исследования был выбран образец, термообработанный при температуре 750 °С и в течение 5 ч, поскольку при 500 °С формируется аморфно-кристаллическая структура, а фазовый состав покрытия после термообработки при 600 °С и 750 °С не имеет существенных различий, за исключением увеличения содержания  $Co_7W_6$ .

Как показано на темнопольном изображении, микроструктура покрытия является мелкодисперсной поликристаллической с характерным размером кристаллитов 40–60 нм, рисунок 3.51а. По виду кольцевой электронограммы, полученной от области диаметром около 1 мкм, центр которой находится на расстоянии 3 мкм от поверхности образца, рисунок 3.51б, признаков текстуры в структуре покрытия не наблюдается. Индикация кольцевой электронограммы, представленные на рисунке 3.52, показала, что мелкодисперсные частицы, из которых состоит покрытие, являются интерметаллидом  $Co_3W$  с ГПУ кристаллической решеткой.

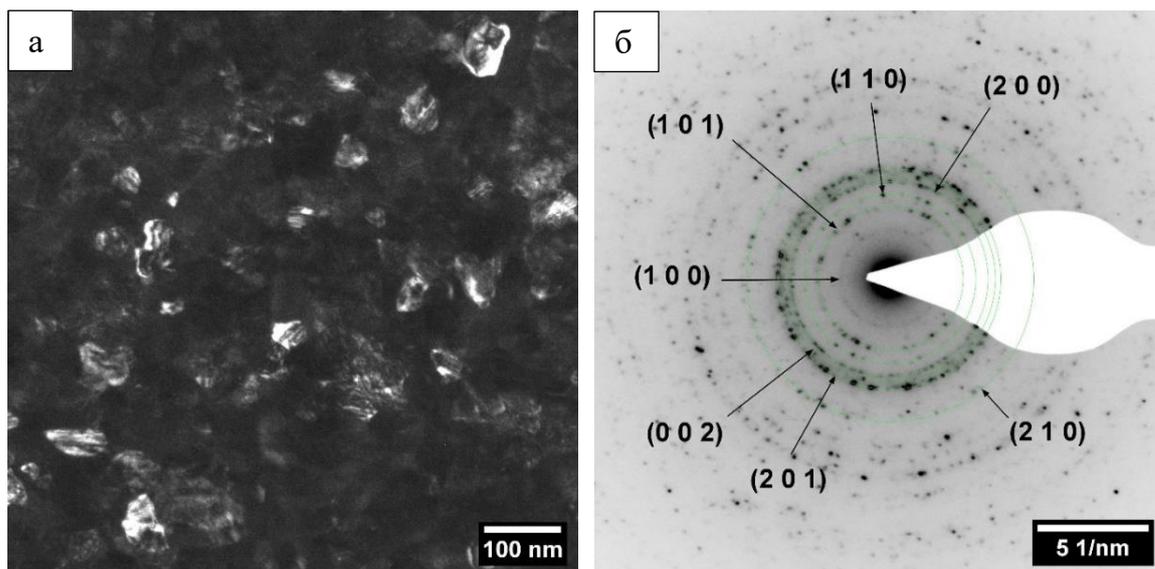


Рисунок 3.51 – Микроструктура покрытия Co-W после термообработки при 750 °С в течение 5 ч: а) темнопольное изображение; б) электронограмма

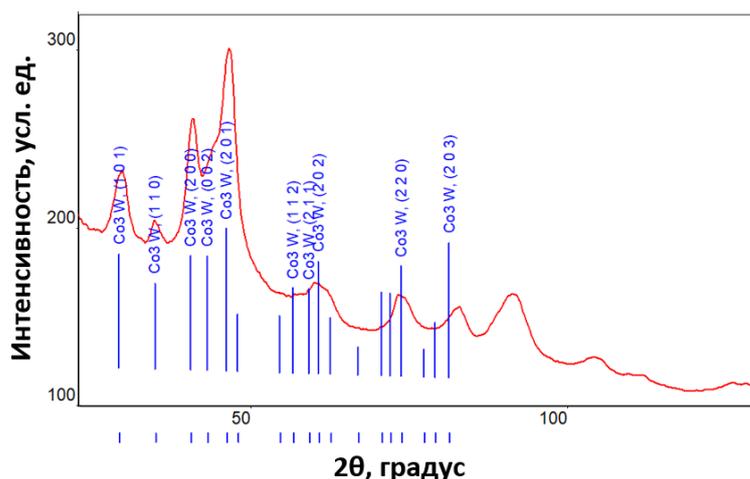


Рисунок 3.52 – Анализ электронограммы покрытия Co-W после термообработки при 750 °С в течение 5 ч

Представленные данные демонстрируют, что покрытие после термообработке при 750 °С не содержит каких-либо других фаз, кроме  $\text{Co}_3\text{W}$ , и является нанокристаллическим интерметаллидным покрытием, а не композиционным, как это предполагалось изначально. Это находится в разногласии с результатами рентгеноструктурного анализа, рисунки 4.47 и 3.49, который однозначно выявляет присутствие второй фазы. При исследовании того же образца методом ПЭМ вблизи границы раздела со сталью обнаружены частицы размером 300–400 нм, рисунок 3.53. Идентификация по двум рефлексам методом одиночных рефлексов показала, что кристаллическая решетка данных частиц имеет тип ГЦК и параметр  $a = 11,13 \pm 0,15 \text{ \AA}$ . Наиболее близкой по типу и

параметру решетки является фаза  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ . Содержание вольфрама и кобальта в этих частицах, судя по данным рентгеновского спектрального микроанализа в ПЭМ, составляет по 48 % ат., содержание железа – около 4 % ат. Вероятнее всего, частицы данного типа являются соединением  $(\text{Fe},\text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ . Ближе к границе раздела количество частиц в объеме увеличивается, что свидетельствует об образовании этой фазы из-за диффузии углерода и железа из основного металла.

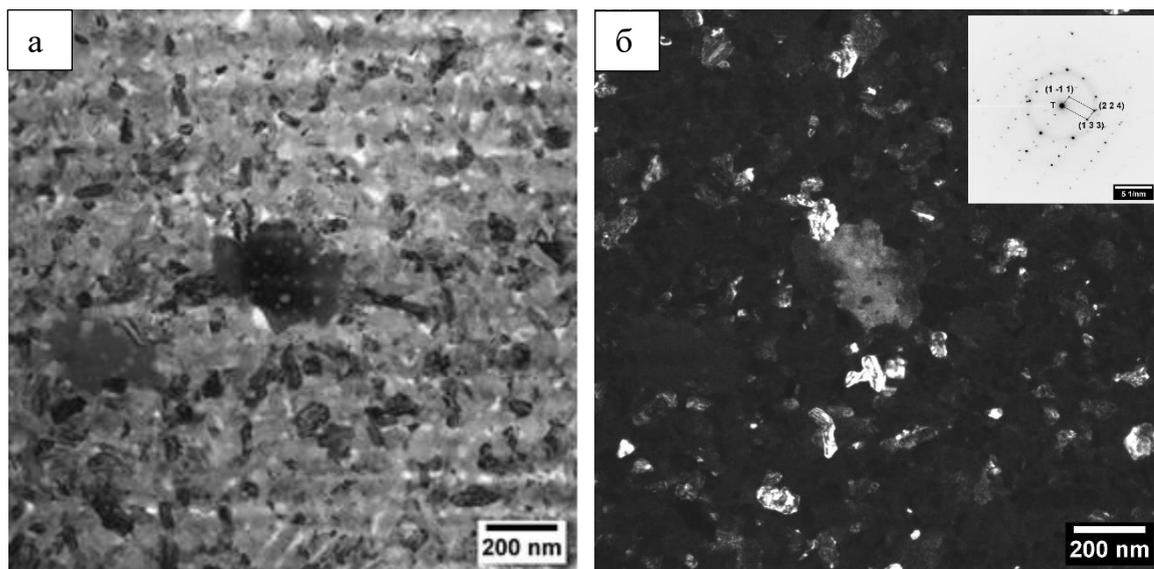


Рисунок 3.53 – Частица  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ : а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение в рефлексе (3 3 3)

Следует отметить, что в покрытии обнаружены поры размерами от 5 до 50 нм. Они обнаружены как в частицах  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ , рисунок 3.54а, так и по всей толщине покрытия в основной мелкодисперсной фазе  $\text{Co}_3\text{W}$ , рисунок 3.54б. Объемная доля пор при этом оценивается значением 0,83 % в частицах  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ , 0,80 % на расстоянии 2–3 мкм от поверхности и 0,68 % на глубине около 7 мкм. Параметры пор в различных участках покрытия приведены в таблице 3.14. Наиболее вероятной причиной образования пор в покрытии является захват водорода в процессе электролиза.

В разных участках образца средний диаметр пор находится в диапазоне 11–13 нм, а объемная плотность составляет  $(3-4) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Объемная плотность пор в частицах  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$  несколько выше –  $5,2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Это можно объяснить разницей в размерах частиц карбида (300–400 нм) и кристаллитов  $\text{Co}_3\text{W}$  (50–60 нм). В структуре мелкодисперсных частиц удельная поверхность границ выше, а границы являются

стоками точечных дефектов, которые при слиянии могут образовывать поры. Пористость при этом в разных участках образца находится на уровне менее 1 %.

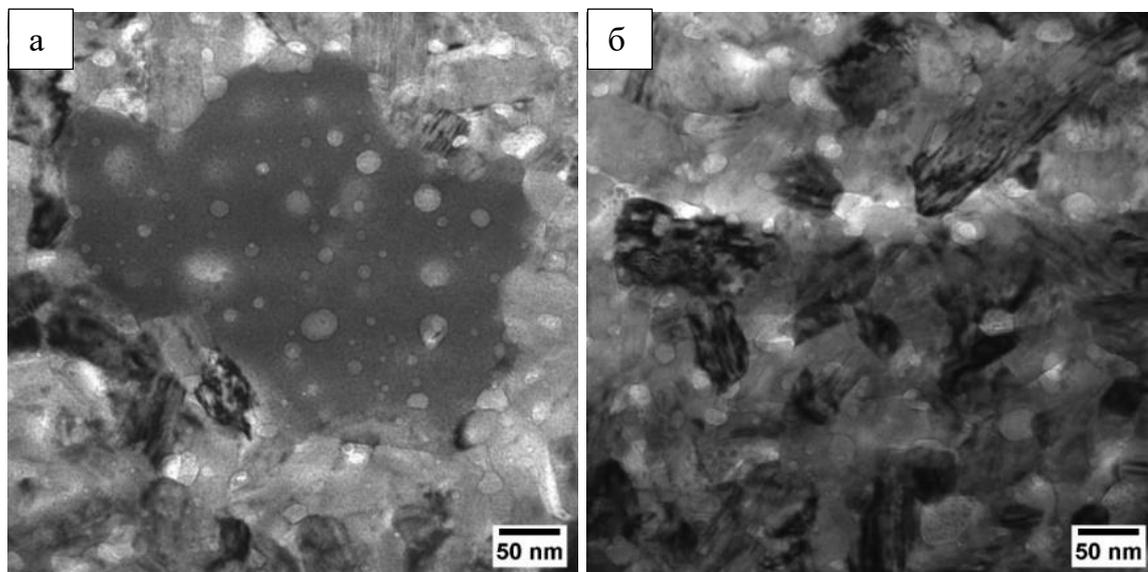


Рисунок 3.54 – Поры в покрытиях Co-W после термообработки при 750 °С в течение 5 ч: а) в частице  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ ; б) в интерметаллиде  $\text{Co}_3\text{W}$

Таблица 3.14 – Параметры пор в покрытиях Co-W после термообработки

Область	Диаметр, нм	Плотность распределения, $\text{м}^{-3}$	Пористость, %
2–3 мкм	13	$3,2 \cdot 10^{21}$	0,80
7 мкм	12	$3,9 \cdot 10^{21}$	0,68
$(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$	11	$5,2 \cdot 10^{21}$	0,83

Сопоставление результатов ПЭМ и рентгеноструктурного анализа показывает, что ранее найденное соединение  $\text{Co}_7\text{W}_6$  наиболее близко к фазе  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ , обнаруженной с помощью ПЭМ. Локализация этих частиц вблизи границы раздела с основным металлом и увеличение их содержания по мере приближения к ней говорит о том, что причиной образования этих частиц является диффузия железа и углерода из стали.

Проведенные исследования по получению и термообработке покрытий Co-W согласуются с результатами, полученными при изучении системы Ni-W. При относительно больших температурах отжига до 500 °С происходит кристаллизация неравновесного твердого раствора и лишь при температурах 600 °С и выше происходит формирование интерметаллидов. Начиная с этой температуры наблюдаются различия в кристаллизации покрытий Ni-W и Co-W. Несмотря на то что содержание

вольфрама 45 мас. % недостаточно для достижения зоны гомогенности интерметаллида  $\text{Co}_3\text{W}$ , в системе Co-W при 600 °C происходит его кристаллизация по всему объему покрытия, что не позволяет получать композиционные покрытия без введения дополнительных компонентов, стабилизирующих фазу твердого раствора.

Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к росту зерна  $\text{Co}_3\text{W}$ , из-за чего снижается микротвердость. Кроме того, при высокой температуре обработки 750 °C происходит активная диффузия компонентов основного металла (в данном эксперименте сталь 20) в покрытие, что с одной стороны, очевидно, способствует повышению адгезии, а с другой – вызывает образование значительного количества частиц соединения  $(\text{Fe}, \text{Co})_6\text{W}_6\text{C}$ , локализованных в зоне границы раздела покрытия с основой.

### 3.5 Сравнение эксплуатационных свойств кристаллизационных композиционных покрытий на основе систем Ni-W и Co-W

Для окончательного выбора наиболее перспективной системы покрытия и технологии его получения целесообразно провести сравнительную оценку их эксплуатационных свойств в зависимости от условий отжига, включая испытания на прочность сцепления с основным металлом и на износостойкость.

По результатам исследований процессов осаждения покрытий Ni-W и Co-W были выбраны электролиты оптимального состава, позволяющие получать прекурсорные слои с 44 и 45 мас. % вольфрама соответственно. Состав электролитов и режим осаждения сведены в таблицу 3.15.

Таблица 3.15 – Состав электролитов для получения прекурсорных слоев Ni-W и Co-W и режим их осаждения

Компонент / технологический параметр	Ni-W	Co-W
$\text{NiSO}_4$ , моль/л	0,1	–
$\text{CoSO}_4$ , моль/л	–	0,2
$\text{Na}_3\text{Cit}$ , моль/л	0,8	0,5
$\text{Na}_2\text{WO}_4$ , моль/л	0,4	0,3
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , моль/л	0,5	–
pH	8,0	5,5
Температура, °C	65	65
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	10	3

Влияние термообработки покрытий Ni-W и Co-W на прочность сцепления покрытий с металлом основы определяли на образцах из стали 08X18H10T как на одной из самых распространенных марок высоколегированных сталей, пассивные пленки на которых препятствуют адгезии гальванических покрытий. Для исследований были выбраны образцы, отожженные в изученных ранее условиях, то есть при температуре 500 °С, 600 °С и 750 °С и продолжительности 5 ч, а также в исходном состоянии. На каждую температуру приходилось по 3 образца. В таблице 3.16 приведено количество образцов, выдержавших испытание изгибом для каждого режима термообработки. До термообработки покрытия имеют неудовлетворительную адгезию, однако после отжига даже при минимальной температуре все образцы прошли испытание и удовлетворяют ГОСТ 9.302. Таким образом, отжиг электроосажденных прекурсорных покрытий Ni-W и Co-W не только обеспечивает кристаллизацию упрочняющих интерметаллидных фаз и формирование композиционного покрытия, но и способствует повышению адгезии покрытия к основному металлу.

Таблица 3.16 – Влияние температуры термообработки на прочности сцепления покрытий Ni-44 мас. % W со сталью 08X18H10T после отжига

Вид покрытия	Температура отжига, °С			
	Без термообработки	500	600	750
Ni-W	1 из 3	3 из 3	3 из 3	3 из 3
Co-W	2 из 3	3 из 3	3 из 3	3 из 3

Влияние режима термической обработки покрытий Ni-W и Co-W на их микротвердость детально рассмотрено в предыдущих главах, поэтому в данном разделе целесообразно только сравнить оптимальные значения покрытий, термообработанных при 600 °С. Как видно из рисунка 3.55, покрытия Co-W обладают наибольшей микротвердостью, что обусловлено кристаллизацией интерметаллида  $Co_3W$ . Композиционное покрытие системы Ni-W имеет несколько меньшую микротвердость. В обоих случаях полученные покрытия превосходят твердое хромирование, микротвердость которого составляет 10,8 ГПа.

Для оценки влияния температуры термообработки на износостойкость покрытий была получена серия образцов в форме колец, на торцевую поверхность которых было

нанесено покрытие. Испытанию подвергали образцы с покрытиями Ni-W и Co-W как в исходном состоянии, так и термообработанные при температуре 200 °С, 500 °С, 600 °С и 750 °С и продолжительности 5 ч. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.56.

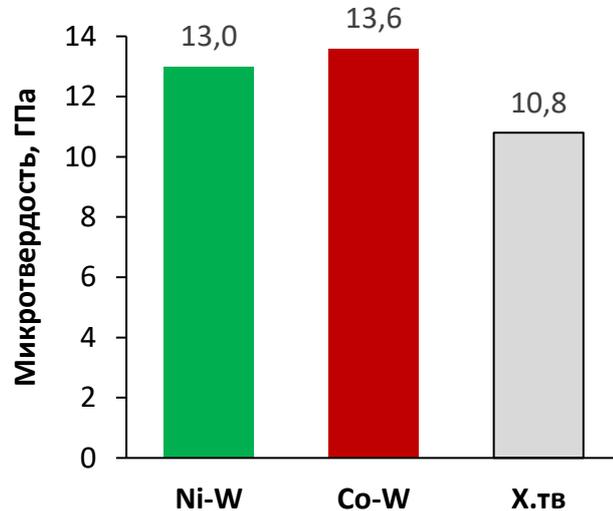


Рисунок 3.55 – Микротвердость композиционных покрытий Ni-W, Co-W, полученных термообработкой прекурсорных слоев, содержащих 45 % мас. W (температура отжига 600 °С) в сравнении с твердым хромовым покрытием (максимальное значение по ГОСТ 9.303)

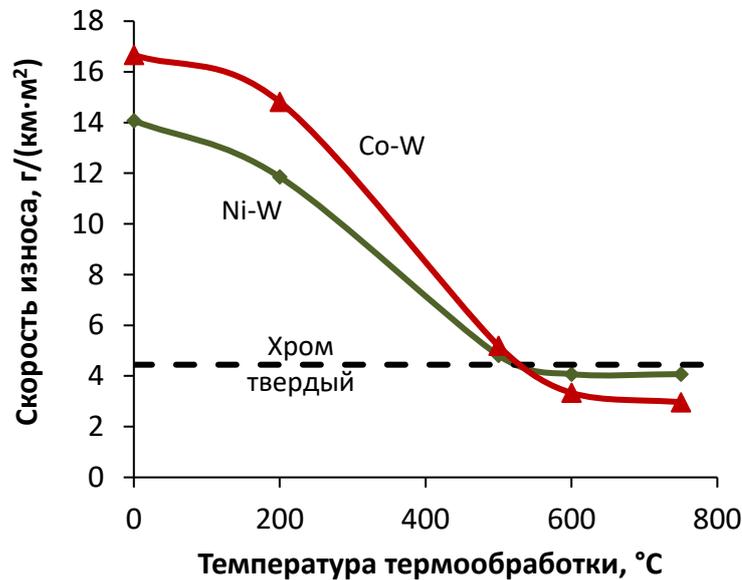


Рисунок 3.56 – Влияние температуры термообработки на скорость изнашивания покрытий Ni-W и Co-W в паре трения скольжения с корундом. Длительность термообработки 5 ч

Как ожидалось, без термообработки покрытия проявляют минимальную устойчивость к износу, причем покрытие Ni-W имеет более высокую износостойкость, чем Co-W рисунок 3.56. Данное наблюдение находится в соответствии со значениями микротвердости испытываемых покрытий. Низкотемпературный отжиг при 200 °С

несколько улучшает износостойкость покрытий, что объясняется удалением растворенного в них водорода, абсорбированного в процессе электролиза. Покрытия, обработанные при температуре 500 °С, проявляют гораздо большую устойчивость к истиранию, что обусловлено переходом к аморфно-кристаллическому состоянию и кристаллизацией наноразмерных зерен твердого раствора. При повышении температуры обработки до 600 °С износостойкость покрытий несколько возрастает, достигая значений, характерных для твердых хромовых покрытий. Повышение же температуры отжига до 750 °С практически не влияет на износостойкость.

Исследование коррозионного поведения КЭП Ni-W и интерметаллидного покрытия системы Co-W проводили на образцах из стали 20, погруженных в 3,5 %-ный раствор NaCl. Для испытаний были выбраны покрытия, термообработанные по разработанному режиму: температура 600 °С, длительность 5 ч. Выбор материала основы обусловлен тем, что низкоуглеродистые стали легко корродируют в растворе хлорида натрия и продукты их коррозии визуализируют повреждения покрытия.

За время экспонирования не наблюдалось образования продуктов коррозии стали, однако сами покрытия потемнели и приобрели синеватый оттенок, что говорит об образовании на поверхности оксидов вольфрама промежуточной степени окисления. Скорость коррозии, рассчитанная по изменению массы за время экспозиции 320 ч, приведена в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Средняя скорость коррозии ( $\text{мг/м}^2\cdot\text{ч}$ ) покрытий Ni-W, Co-W до и после термообработки в сравнении с коррозионностойким покрытием «хром молочный». Время экспозиции за 320 ч

Вид покрытия	Ni-W	Co-W	Хром молочный
До отжига	15	38	1
После отжига	9	11	–

Как следует из представленных данных, при термической обработке происходит повышение коррозионной стойкости рассмотренных вольфрамсодержащих покрытий. Скорость коррозии покрытия Ni-W снижается на 66 %, для покрытия Co-W наблюдается

снижение скорости коррозии более чем в 3 раза. Улучшение коррозионной стойкости неравновесных сплавов при их термообработке может быть обусловлено двумя явлениями: во-первых, релаксацией напряжений [209], во-вторых кристаллизацией покрытия и снижением свободной энергии системы при приближении его состояния к термодинамическому равновесию. При сопоставлении испытаний сплава нетермообработанного покрытия Ni-W в неокислительной и окислительной средах (раздел 3.3.3) было показано, что пассивация на данных покрытиях в растворе NaCl протекает медленно. Вероятно, в случае сплава Co-W работает тот же эффект.

Таким образом, переход к более равновесному состоянию покрытий в результате их термообработки позволяет не только кристаллизовать упрочняющие интерметаллидные фазы, но и приводит к улучшению коррозионной стойкости. По совокупности свойств для покрытий Ni-W и Co-W оптимальным режимом термообработки является температура 600 °С, что накладывает существенные ограничения по применению таких покрытий. Большинство материалов с низким и средним отпускком потеряют свои механические свойства при данном режиме, поэтому при назначении разработанных покрытий на основе Ni-W и Co-W следует ограничиться сталями и сплавами, подвергаемыми высокому отпуску, например, сталью 07X16H4Б.

### 3.6 Выводы по Главе 3

1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и структурой исходных неравновесных покрытий Ni-W. Рост покрытия происходит через стадию образования промежуточных короткоживущих соединений (интермедиатов), содержащих и никель, и вольфрам. При осаждении покрытия формируются биметаллические кластеры типа  $Ni_xW_y$ , структура которых не подчиняется термодинамике кристаллических материалов, что предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов. Восстановление интермедиатов происходит на поверхности этих кластеров. По мере осаждения покрытия кластеры стремятся вырасти до кристаллитов, сохраняя структуру твердого раствора, но этому росту препятствуют два фактора: кинетический и кристаллографический. Первый фактор связан с торможением поверхностной диффузии атомов металлов адсорбированными соединениями вольфрама, включая интермедиаты его восстановления. Второй фактор обусловлен тем, что перенасыщенные по вольфраму твердые растворы имеют значительные искажения в кристаллической решетке и образование новых кластеров становится более энергетически выгодным, чем рост уже имеющихся зерен. На основании анализа имеющихся литературных данных и полученных результатов сделан вывод о том, что эта схема электроосаждения может быть экстраполирована на сплавы W с Fe, Ni, Co.

2. Установлены закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W при использовании ванны с разделенными катодным и анодными пространствами. При осаждении покрытий системы никель-вольфрам показано, что применение цитратных электролитов хотя и позволяет получать богатые по вольфраму покрытия, все же имеет ограничения по сроку службы электролита. Установлено, что срок службы цитратных электролитов при работе с нерастворимыми анодами типа ОРТА составляет 6,4 А·ч/л. Для обеспечения работоспособности электролита применен мембранный электролиз, при котором катодное и анодные пространства разделены катионообменной мембраной. В условиях мембранного электролиза уточнены зависимости состава и выхода по току сплавов Ni-W и Co-W от плотности тока, температуры электролита, pH и концентраций сплавообразующих ионов. Установлено, что для электроосаждения сплавов Ni-44 мас. % W необходимо использовать электролит

с соотношением молярных концентраций ионов Ni и W 0,1/0,4, pH 8,0, плотность тока 10 А/дм<sup>2</sup>. При осаждении сплавов Co-W рекомендуется использовать более высокое соотношение концентраций ионов Co и W, равное 0,2/0,3, pH 5,5, плотность тока 3 А/дм<sup>2</sup>. В обоих случаях при температуре 65 °С осаждаются сплавы, содержащие 44–45 мас. % W.

3. Определена взаимосвязь коррозионной стойкости покрытий Ni-W и Co-W в исходном состоянии с их химическим и фазовым составом. В исходном состоянии коррозионная стойкость покрытий Ni-W и Co-W в растворе NaCl снижается по мере обогащения вольфрамом и определяется удаленностью фазового состава сплава от термодинамически равновесного, а также скоростью формирования оксидных пассивирующих пленок в данной конкретной среде. После термообработки, обеспечивающей формирование КЭП, происходит снижение скорости коррозии, что объясняется кристаллизацией твердого раствора и переходом системы к более равновесному состоянию.

4. Исследования термообработки неравновесных покрытий системы Ni-W, представляющих собой пересыщенный твердый раствор, доказывают действенность предложенного подхода к формированию композиционных электрохимических покрытий, основанного на кристаллизации упрочняющих фаз в объеме покрытия. Контролируя температуру и время термообработки, возможно управлять структурой, обеспечивая заданные значения свойств.

5. Установлено, что при термообработке неравновесных покрытий при температуре 500 °С, 5 ч происходит увеличение микротвердости с 7,7 до 12,8 ГПа для Ni-W и с 5,1 до 9,5 ГПа для Co-W. Показано, что упрочнение покрытий при данном режиме термообработки определяется ростом кристаллитов твердого раствора в соответствии с обратным правилом Холла – Петча. Показано, что в процессе термообработки при 500 °С в покрытии Co-W выделяются две фазы твердого раствора на основе кобальта: с гексагональной и с кубической кристаллической решеткой, а также сохраняется некоторое количество аморфной фазы, что и приводит к меньшей микротвердости покрытия по сравнению с практически полностью кристаллическим покрытием Ni-W с размером кристаллитов 5–15 нм.

6. Показано, что при температуре термообработки 600 °С и 750 °С в системе Ni-W помимо твердого раствора W в Ni кристаллизуются интерметаллиды Ni<sub>4</sub>W и NiW. После термообработки при 600 °С формируется микроструктура, характерная для классических КЭП, – в мелкодисперсной матрице твердого раствора расположены более крупные частицы NiW и редкорасположенные частицы Ni<sub>4</sub>W. При этом покрытие характеризуется микротвердостью 13,0 ГПа. Повышение температуры термообработки приводит к существенному снижению микротвердости до 9,3 ГПа, что обусловлено сменой механизма кристаллизации: покрытие состоит из крупных кристаллитов твердого раствора (до 1 мкм) с внутризеренными выделениями Ni<sub>4</sub>W и межзеренными частицами NiW.

7. Обнаружено, что, несмотря на то что содержание вольфрама в покрытии Co-45 мас. % W недостаточно для достижения зоны гомогенности интерметаллида Co<sub>3</sub>W, при термообработке 600 °С происходит кристаллизация указанного соединения по всему объему покрытия. Это не позволяет получать композиционные покрытия без введения дополнительных компонентов, стабилизирующих фазу твердого раствора, однако перспективно для синтеза гомогенных нанокристаллических интерметаллидных покрытий. В микроструктуре интерметаллидных покрытий системы Co-W обнаружены частицы (Fe, Co)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, образование которых спровоцировано диффузией железа и углерода из стального субстрата исследуемого образца. Также выявлено значительное количество пор, причиной образования которых является захвата покрытием водорода в процессе электроосаждения.

8. Разработаны кристаллизационные КЭП на основе вольфрамсодержащих сплавов и технология их получения для защиты крупногабаритных деталей машин. Исследования эксплуатационных свойств кристаллизационных КЭП системы Ni-W и интерметаллидного покрытия Co-W показали близкие значения по микротвердости и износостойкости, однако Co-W уступает по коррозионной стойкости как без, так и после термообработки. Кроме того, процесс электроосаждения покрытий Co-W менее стабилен, и покрытия склонны к захвату водорода и взаимодействию со стальным субстратом при термообработке. Показано, что термообработка покрытий Ni-W и Co-W повышает прочность сцепления с основным металлом. На основании совокупности экспериментальных данных для защиты от коррозии и износа более перспективными

являются покрытия Ni-W после термообработки при 600 °С в течение 5 ч. Покрытия, термообработанные в этих условиях, превосходят по микротвердости стандартное покрытие «хром твердый» и находятся с ним на одном уровне по износостойкости. Покрытия Co-W несмотря на наличие пор проявляют высокую износостойкость и могут быть рекомендованы для пар трения скольжения в неагрессивных средах.

9. Ввиду температуры отжига 600 °С, необходимой для обеспечения высокой микротвердости, покрытия на основе систем Ni-W и Co-W допустимы только для изделий из сталей и сплавов с высоким отпуском.

## ГЛАВА 4.

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P-W, ОСНОВАННАЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АРМИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ И ТВЕРДОРАСТВОРНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТРИЦЫ

В предыдущей главе показано, что при разложении биметаллических перенасыщенных твердых растворов, электрохимически осажденных на поверхность изделия, возможно регулировать фазовый состав и структуру, за счет чего существенно улучшать эксплуатационные свойства покрытий. К сожалению, высокие температуры термообработки, необходимые для получения композиционных покрытий на основе сплавов Ni-W и Co-W, неприменимы для широкого круга материалов. Для защиты материалов, для которых неприменим высокий отпуск, необходимо использовать другие пути получения кристаллизационных КЭП и выбрать базовую систему, в которой кристаллизация упрочняющих фаз протекает при существенно более низких температурах. Такой системой является покрытие Ni-P, термическая обработка которого проводится в интервале 200 °С – 400 °С, что применимо для сталей со средним отпуском.

Никель-фосфорные покрытия в свежесоажденном состоянии представляют собой аморфный твердый раствор [8, 343, 353]. По диаграмме состояния [10] система никель-фосфор твердых растворов не имеет, в области до 25 ат. % P (15 мас. %) состоит из двух фаз – фосфида никеля и никеля, рисунков 4.1. При нагреве происходит разложение аморфного раствора на Ni<sub>3</sub>P и никель.

Покрытия системы никель-фосфор применяются для упрочнения поверхности, повышения износостойкости и коррозионной стойкости. Они устойчивы к действию щелочей и органических кислот, повышенной стойкостью обладают покрытия с 10 % фосфора после термообработки. Покрытия Ni-P можно применять для повышения стойкости деталей в случае коррозии под напряжением [354]. Эти свойства делают никель-фосфорные покрытия перспективными для защиты различных изделий машиностроения, в том числе в судовых механизмах. Покрытия Ni-P с большим

содержанием фосфора позволяют достигать высоких значений микротвердости после термообработки, сопоставимых с микротвердостью твердого хромирования.

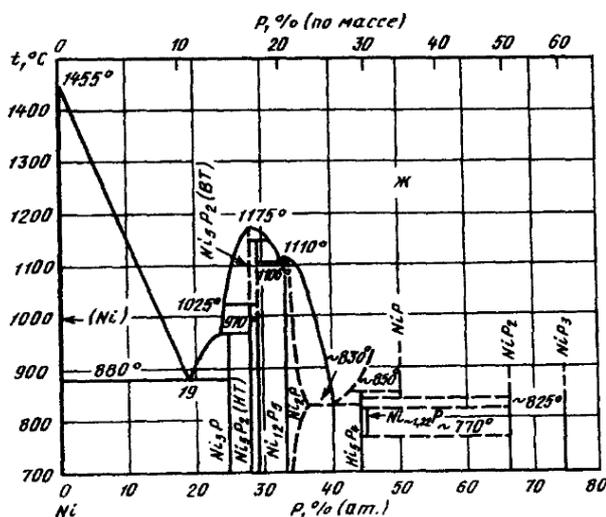


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы Ni-P

Единственным недостатком промышленных покрытий Ni-P является то, что их получают методом химико-каталитического восстановления (химическое никелирование выполняют без приложения внешнего тока), однако этот процесс весьма сложен в производстве и требует тщательного контроля. Раствор для химического никелирования имеет малый срок службы из-за накопления фосфидов и иных побочных продуктов, из-за чего покрытие имеет высокую себестоимость.

Применение электрохимического осаждения (то есть осаждения под током) является более контролируемым и экономически целесообразным техпроцессом. Его преимуществом является возможность легирования покрытия Ni-P другими металлами [337], получая трехкомпонентные сплавы. К сожалению, для электрохимических покрытий Ni-P с высоким содержанием фосфора характерна пористость [8], из-за чего они практически не используются. Из-за относительно низкого содержания фосфора становится невозможным достигнуть высокой микротвердости твердых хромовых покрытий даже с помощью термообработки.

Решение задачи по повышению микротвердости покрытия становится очевидным с применением предлагаемого в настоящей диссертации подхода к композиционным электрохимическим покрытиям, согласно которому термообработанные покрытия Ni-P также являются композиционными. При этом матрицей такого композита является

обедненный твердый раствор фосфора в никеле, а упрочняющей фазой – фосфид  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Улучшение свойств композита в этом случае может быть достигнуто тремя путями:

1. Изменение размера зерен, что затруднительно из-за высокой скорости кристаллизации  $\text{Ni}_3\text{P}$ .
2. Изменение состава армирующей фазы в системе  $\text{Ni-Ni}_3\text{P}$ , чему также препятствует высокая скорость кристаллизации армирующей фазы фосфида никеля.
3. Улучшение свойств матрицы за счет ее легирования.

Легирование покрытия  $\text{Ni-P}$  является наиболее перспективным. При правильном выборе легирующего элемента становится возможным улучшить свойства как термообработанных покрытий, так и неотожженных. Для этого необходимо ввести в покрытие  $\text{Ni-P}$  такой легирующий элемент, который не взаимодействует с фосфором, и при этом данный элемент при температуре кристаллизации  $\text{Ni}_3\text{P}$  гарантированно должен переходить в фазу остаточного твердого раствора, упрочняя его. С учетом результатов исследований кристаллизации интерметаллидов в покрытиях  $\text{Ni-W}$  таким элементом является вольфрам. Кроме того, на основании данных по размеру зерна покрытий  $\text{Ni-W}$  введение этого металла в матрицу покрытия является дополнительным фактором, способствующим получению мелкозернистой структуры. Учитывая литературные и экспериментальные данные по коррозионной стойкости покрытий  $\text{Ni-W}$ , для обеспечения стойкости к коррозии в хлоридной среде содержание вольфрама в матрице не должно быть высоким и после кристаллизации  $\text{Ni}_3\text{P}$  должно составлять около 20–22 мас. %. Соответственно, интегральное содержание  $\text{W}$  в покрытии не должно превышать 5–6 мас. %.

В данной главе диссертации разработана электрохимическая технология получения беспористых покрытий на основе системы  $\text{Ni-P-W}$ , обеспечивающая микротвердость, соответствующую твердым хромовым покрытиям, за счет осаждения из комплексного электролита и термообработки. Для этого были проведены следующие исследования:

- выбран тип электролита для получения покрытий базовой системы  $\text{Ni-P}$ ;
- исследована кристаллизация фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$  в полученных покрытиях;
- установлены закономерности электроосаждения покрытий тройной системы  $\text{Ni-P-W}$  в пирофосфатном и цитратном электролитах и достигнуто содержание вольфрама 5,0 мас. %;

- исследована термическая обработка полученного покрытия Ni-P-W, включая анализ структуры покрытия с помощью просвечивающей электронной микроскопии;
- исследованы эксплуатационные свойства покрытия.

Основные результаты по главе диссертации были опубликованы в статьях [323, 355–358].

#### **4.1 Выбор электролитов для получения тройных покрытий Ni-P-W**

Важным качеством электролита является обеспечение равномерности толщины покрытия, поэтому для защиты таких деталей необходимо использовать электролиты с высокой рассеивающей способностью. В особенности это важно при нанесении покрытий на изделия сложной геометрии, например, деталей трубопроводной арматуры, крышек или поршней. Вторым немаловажным аспектом является равномерное распределение по поверхности изделия всех компонентов покрытия. Наиболее равномерное распределение никеля и фосфора достигается при химическом никелировании, однако, как было отмечено ранее, этот процесс не отличается стабильностью и трудноуправляем.

Для обеспечения равномерного распределения никеля и фосфора по поверхности при электроосаждении на изделия сложной геометрии необходимо использовать электролиты с высокой рассеивающей способностью и выбрать технологические режимы, при которых локальные перепады плотности тока незначительно влияют на химический состав и свойства сплава. В работе рассмотрены два типа электролитов, перспективных для решения этой задачи, – пирофосфатные и цитратные.

Пирофосфатные электролиты имеют высокую рассеивающую способность и позволяют добиваться равномерного нанесения покрытия на поверхности изделий сложной формы [359, 360]. Несмотря на то что пирофосфатные электролиты были применены для осаждения никеля и его сплавов [40, 351, 361, 362], работ по нанесению покрытий Ni-P из этого электролита практически не проводится. Доводом в пользу выбора пирофосфатного электролита является то, что из него возможно осаждать сплавы тугоплавких металлов с никелем [40, 111], то есть этот тип электролитов может стать платформой для создания технологии получения покрытий тройных систем.

В то же время известно, что при осаждении тройных сплавов Ni-P-W происходит ингибирование восстановления вольфрама фосфором, что не позволяет получать покрытия с высоким содержанием W. Причины этого явления обсуждались в разделе 3.1. Цитратные электролиты способствуют осаждению сплавов с высоким содержанием вольфрама [18]. Поэтому, помимо пирофосфатного электролита, целесообразно рассмотреть процесс получения прекурсорных покрытий из цитратного электролита, обеспечивающего более высокое содержание вольфрама в сплаве.

## 4.2 Электроосаждение бинарных покрытий Ni-P

### 4.2.1 Осаждение покрытий Ni-P из пирофосфатного электролита

Первоначально для экспериментов был выбран пирофосфатный электролит, состав которого приведен в таблице 4.1. Для стабилизации pH электролита была введена соль аммония, что рекомендовано для пирофосфатных электролитов никелирования авторами как современных, так и работ, ставших классическими [359–361]. Основные результаты по электроосаждению покрытий Ni-P из пирофосфатного электролита опубликованы в работе [355].

Таблица 4.1 – Состав исследуемых пирофосфатных электролитов

Соль	NiSO <sub>4</sub>	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>
Концентрация, моль/л	0,20	0,60	0,15	0–0,20, шаг 0,05

Влияние концентрации гипофосфита натрия в электролите на процесс осаждения покрытий нелинейно. Введение в электролит никелирования даже небольшой концентрации гипофосфита натрия (0,05 моль/л) приводит к резкому снижению выхода по току на 18–24 %, рисунок 4.2. Повышение концентрации гипофосфита натрия в растворе вызывает дальнейшее снижение выхода по току сплава, но менее интенсивное. Также снижение выхода по току с ростом плотности тока наблюдалось при осаждении Ni-P покрытий из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита [363]. Этот эффект может быть обусловлен повышением активности материала покрытия по отношению к

реакции выделения водорода [364] или особенностями восстановления компонентов сплава и формирования его структуры.

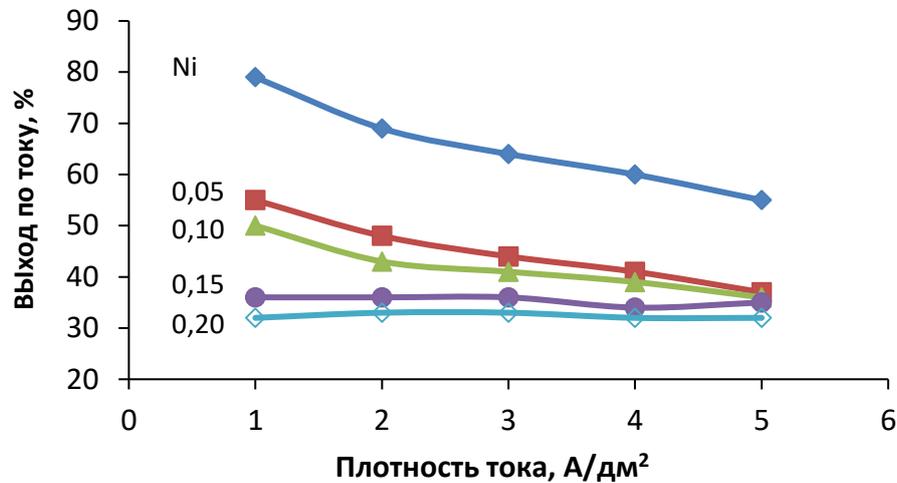


Рисунок 4.2 – Зависимость выхода по току покрытия от плотности тока из электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия, моль/л

Так, в работе [364] при рентгеноструктурном исследовании никель-фосфорного покрытия, осажденного из сульфатного электролита в течение различного времени, показано, что сначала образуются зародыши кристаллического никеля, а аморфная фаза, содержащая фосфор, появляется несколько позже. Авторы этой статьи объясняют это тем, что никель восстанавливается легче, чем фосфор, который, восстановившись, существует в виде атомарном состоянии и адсорбирован на поверхности. Аморфная фаза твердого раствора фосфора в никеле образуется лишь тогда, когда достигается определенная поверхностная концентрация фосфора. В соответствии с наблюдениями авторов, природа субстрата не влияет на очередность формирования зародышей: на стеклоуглеродных пленках, так же, как и на латунных, сначала образуется кристаллический никель, потом аморфный Ni-P. Вероятно, атомарный фосфор блокирует участки, энергетически выгодные для кристаллизации никеля, что тормозит его разряд, а также препятствует его нормальной кристаллизации, из-за чего и образуется аморфное покрытие.

Важно отметить, что повышение плотности тока практически линейно снижает выход по току как сплава, так и чистого никеля, однако увеличение концентрации гипофосфита натрия ослабляет это влияние, и при 0,15–0,20 моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  выход по току не превышает 35 % и плотность тока практически не влияет на выход по току Ni-P (рисунки 4.1, 4.2).

В работе [365] при снятии циклических поляризационных кривых на медном электроде обнаружено, что при повышении концентрации гипофосфита натрия снижается катодная поляризация. Вероятно, низкий выход по току при низких плотностях тока вызван суммарным действием ингибирования разряда никеля атомарным фосфором и снижения катодного потенциала.

Влияние плотности тока на содержание фосфора в покрытии при различных концентрациях гипофосфита натрия показано на рисунке 4.3. Видно, что содержание фосфора в покрытии повышается по мере роста концентрации гипофосфита. При малых плотностях тока существует область с повышенным содержанием фосфора в сплаве, но по мере повышения концентрации гипофосфита эта область расширяется, что объясняется смешанной (диффузионной и электрохимической) кинетикой восстановления фосфора. При этом в условиях проведенного эксперимента содержание фосфора выходит на насыщение при концентрации гипофосфита 0,15–0,20 моль/л. Выход на некое предельное содержание фосфора наблюдался в работе [353], где насыщение достигалось при 30 г/л (0,28 моль/л) гипофосфита натрия и концентрация фосфора в покрытии составляла 25 ат. % (15 мас. %). Постоянство химического состава покрытия в области плотностей токов 2–5 А/дм<sup>2</sup> может быть обусловлено пропорциональным изменением парциальных плотностей тока при изменении суммарной плотности тока либо восстановлением обоих компонентов покрытия на предельном токе.

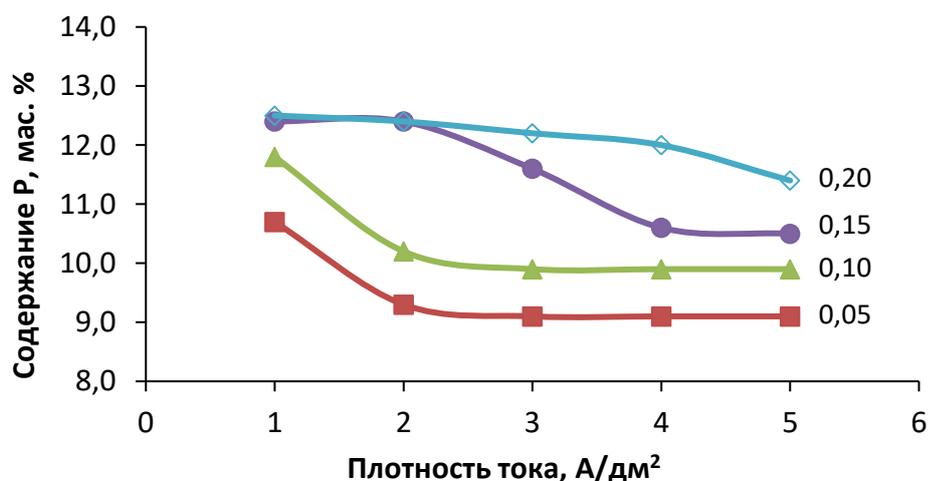


Рисунок 4.3 – Зависимость содержания фосфора в покрытии Ni-P от плотности тока при осаждении из электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия, моль/л

Из полученных данных следует, что для исследованных составов пирофосфатного электролита существуют два сочетания условий, при которых химический состав покрытия не зависит от плотности тока. Такие покрытия осаждаются либо из электролитов с большей концентрацией гипофосфита натрия при плотностях тока до  $3 \text{ А/дм}^2$ , либо из электролитов с пониженной концентрацией гипофосфита ( $0,05\text{--}0,10$  моль/л) плотности тока  $3\text{--}5 \text{ А/дм}^2$ . Это согласуется с тем, что восстановление фосфора осложнено наложением диффузионных ограничений, обусловленных низкой концентрацией и адсорбционными явлениями.

Несмотря на высокое содержание фосфора в покрытиях, осаждающихся из растворов с концентрацией гипофосфита  $0,15$  и  $0,20$  моль/л, они являются менее предпочтительными для практических целей из-за низкого выхода по току, который может привести к наводороживанию и охрупчиванию и покрытия, и детали. Кроме того, покрытие осаждается с низкой скоростью. Так, из электролита с  $0,20$  моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  скорость роста покрытия составляет  $4\text{--}5$  мкм/ч, что является весьма низким значением, даже по меркам химического никелирования. Важно отметить, что покрытия, полученные в описанных условиях, хрупки и даже в исходном состоянии (без термической обработки) имеют микротрещины рисунок 4.4. Трещиноватость покрытия объясняется низкой скоростью роста металла и высоким выходом по току побочной реакции выделения водорода, который частично диффундирует в покрытие при его осаждении.

Более перспективным представляется электролит с  $0,10$  моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , из которого при плотности тока  $3\text{--}5 \text{ А/дм}^2$  осаждаются плотные беспористые покрытия со скоростью  $14\text{--}15$  мкм/ч. Свойства и микроструктура поверхности покрытий Ni-P приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.4 соответственно.

Таблица 4.2 – Микротвердость и пористость никель-фосфорных покрытий с  $0,10$  моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , осажденных при различных плотностях тока

Плотность тока, $\text{А/дм}^2$	Содержание фосфора, мас. %	Микротвердость, ГПа	Пористость (ГОСТ 9.302) покрытия, %
1	11,8	5,2	1,1
2	10,2	5,2	0,4
3	9,9	5,1	0,0
4	9,9	5,1	0,0
5	9,9	5,2	0,1

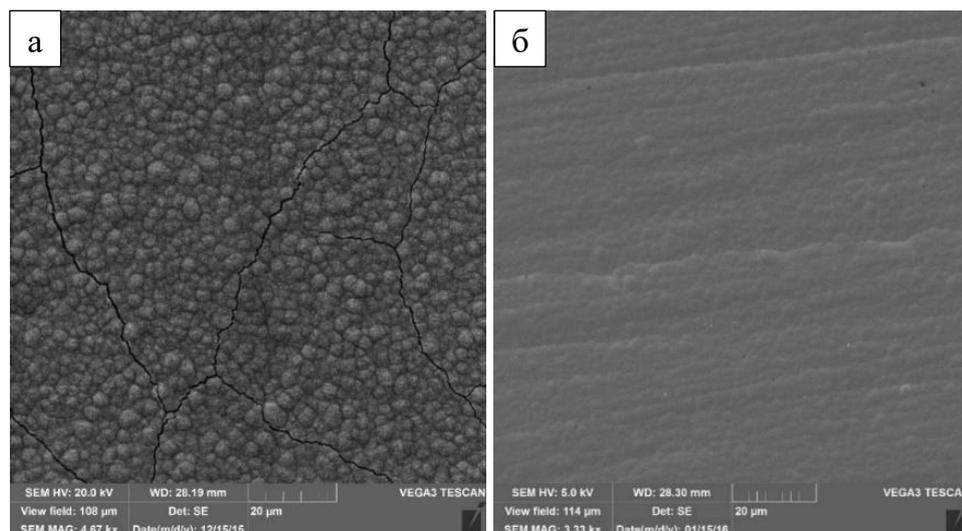


Рисунок 4.4 – Структура поверхности покрытия, осажденного из пиррофосфатного электролита с 0,20 моль/л (а) и 0,10 моль/л (б)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>. Содержание фосфора 12,0 и 9,9 % соответственно

Важно отметить, что микротвердость покрытий, осажденных из электролита с 0,10 моль/л гипофосфита натрия, слабо зависит от плотности тока в широком ее диапазоне от 3 до 5 А/дм<sup>2</sup>, что говорит об однородности структуры осажденного материала по поверхности изделий, таблица 4.2. Небольшое повышение микротвердости с ростом плотности тока может быть обусловлено усилением наводороживания вследствие снижения выхода по току.

#### 4.2.2 Осаждение покрытий Ni-P из цитратного электролита

Для исследования цитратного электролита для получения покрытий Ni-P использовали электролит близкого мольного состава к предыдущему эксперименту, но с учетом того, что в случае с цитратным электролитом образование комплекса с никелем происходит с одним цитрат-ионом, а не с двумя, как в случае с пиррофосфатным электролитом. Основные результаты исследований отражены в публикации [357]. Избыток свободного цитрата так же, как и в предыдущем опыте, составил 0,2 моль/л. Состав электролита приведен в таблице 4.3.

Как и в случае никель-вольфрамовых покрытий, весьма сложные кислотно-основные равновесия в растворах цитратных комплексов никеля делают цитратный электролит осаждения никель-фосфорных покрытий чувствительным к величине рН. При рН 7,0 осаждаются покрытия с высоким содержанием фосфора, но с низким выходом по

току. Повышение рН приводит к снижению содержания фосфора и увеличению выхода по току, рисунок 4.5. Это наблюдение хорошо согласуется с предположением об ингибировании роста кристаллов никеля атомарным фосфором [347].

Таблица 4.3 – Состав цитратного электролита для осаждения сплава Ni-P

Соль	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>
Концентрация, моль/л	0,20	0,40	0,50	0–0,20

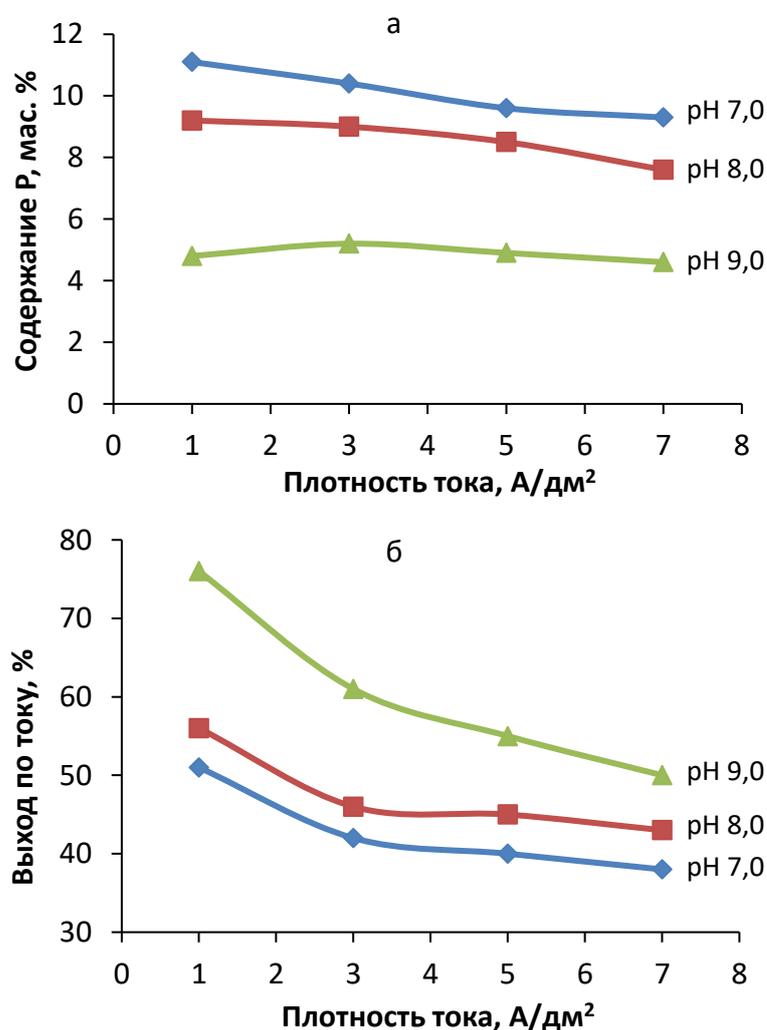


Рисунок 4.5 – Влияние рН цитратного электролита на содержание фосфора в покрытии Ni-P при концентрации гипофосфита натрия 0,05 моль/л

В цитратном электролите зависимость состава покрытия от плотности тока практически линейна. Содержание фосфора в сплаве, как и ожидалось, напрямую зависит от концентрации гипофосфита в электролите и имеет тенденцию снижаться при

повышении плотности тока, рисунок 4.6а. Выход по току сплава Ni-P также зависит от концентрации гипофосфита в электролите и снижается с ее увеличением, рисунок 4.6б. Это также объясняется торможением восстановления никеля атомарным фосфором, адсорбирующимся на поверхности растущих никелевых кристаллов.

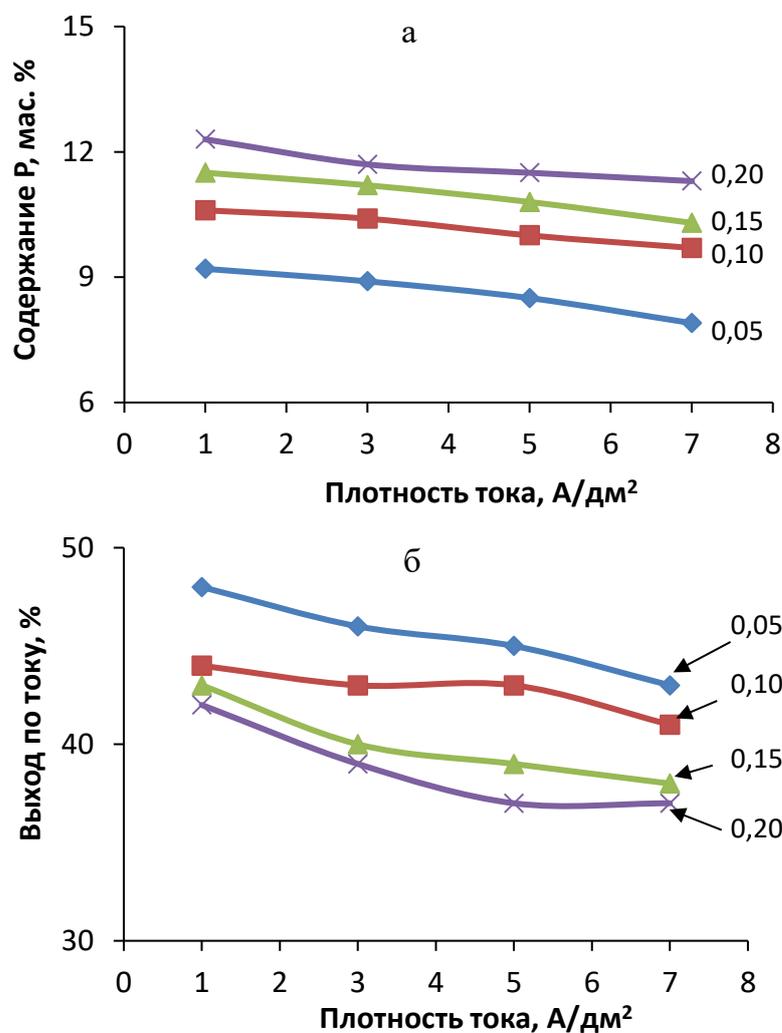


Рисунок 4.6 – Влияние концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в цитратном электролите на содержание фосфора в покрытии Ni-P (а) и его выход по току (б), моль/л

Из цитратных электролитов осаждаются сплошные беспористые покрытия без микротрещин, рисунок 4.7, что говорит о большем техническом потенциале, однако при работе с этими электролитами во избежание окисления цитрат-ионов на анодах необходимо использовать мембранные ванны. Как было показано в [316], в стандартной гальванической ванне цитратный электролит работает лишь ограниченное время, после чего выходит из строя.

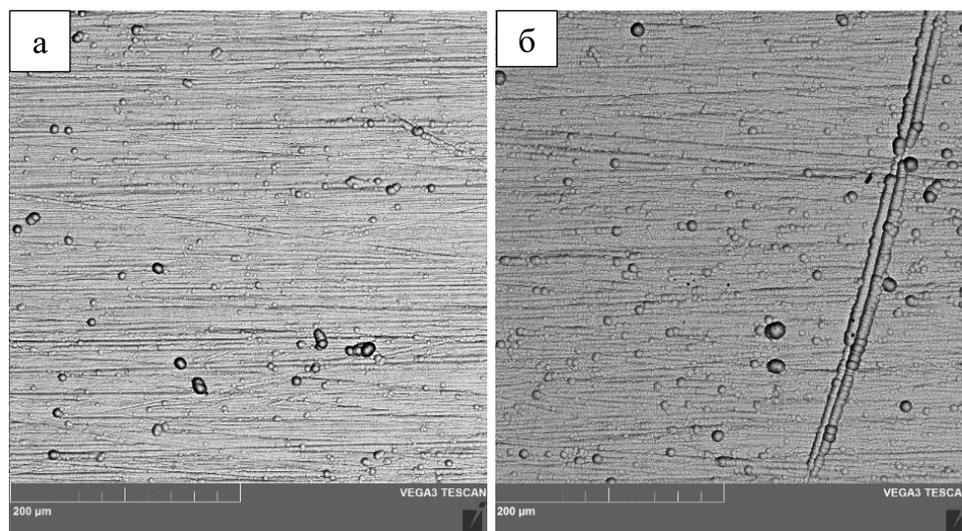


Рисунок 4.7 – Структура поверхности покрытия, осажденного из цитратного электролита с 0,20 моль/л (а) и 0,10 моль/л (б)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  при плотности тока  $3 \text{ A/дм}^2$ . Содержание фосфора 11,7 и 10,4 % соответственно

#### 4.2.3 Сравнение покрытий Ni-P, осажденных из пиррофосфатного и цитратного электролитов

Оба исследованных электролита позволяют получать никель-фосфорные покрытия с широким диапазоном содержания фосфора, однако наибольший практический интерес представляют покрытия с 10–12 мас. % P. Пиррофосфатный не позволяет получать беспористые покрытия с содержанием фосфора 12 и более процентов, что обусловлено высокими напряжениями, характерными для покрытий, осажденных из этого типа электролитов [361]. При осаждении из пиррофосфатного электролита существует диапазон технологических условий, в котором содержание фосфора не зависит от перепадов плотности тока, что выгодно для получения покрытий на сложнопрофильных изделиях; в цитратном электролите есть некоторая чувствительность состава покрытия к плотности тока.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что независимо от типа электролита и условий электролиза в исследованном диапазоне химического состава покрытия Ni-P представляют собой рентгеноаморфный твердый раствор фосфора в никеле и не содержит других фаз, рисунок 4.8. Это означает, что, несмотря на то что рН электролитов лежит в щелочной области, а также относительно низкий выход по току покрытий, в их структуру не происходит включение примесей. Соответственно, растрескивание покрытий Ni-P,

осажденных из пирофосфатного электролита, рисунок 4.4а, объясняется не захватом  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , а высокими напряжениями и дефектами роста покрытия, вызванными присутствием на поверхности катода адсорбционных пленок из дифосфатов [359, 360].

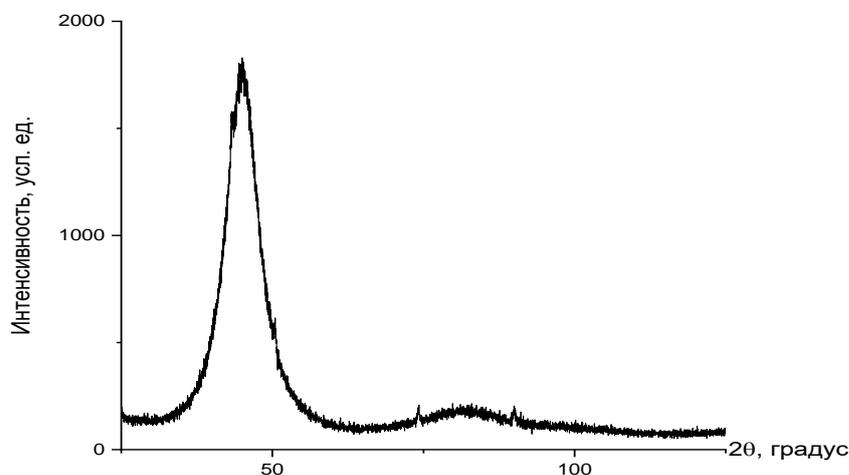


Рисунок 4.8 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ni-10 % P, полученного из пирофосфатного электролита

Микротвердость Ni-P, полученных из цитратного электролита, несколько ниже, чем у их аналогов, полученных из пирофосфатного, таблица 4.4, что согласуется с влиянием дифосфатных пленок на напряжения в покрытии. Цитратный электролит обеспечивает нанесение более пластичных покрытий, что позволяет исключить образование микротрещин даже при высоком содержании фосфора 12 мас. %. Поскольку рассматриваемый тип покрытий является катодным по отношению к стали, обеспечение их сплошности является важнейшей задачей для защиты деталей машиностроения от коррозии, поэтому с этой точки зрения использование цитратного электролита предпочтительно.

При работе с электролитами на основе солей лимонной кислоты необходимо учитывать анодный процесс. Окисление цитрат-ионов на анодах предполагает использование более сложных мембранных ванн. В то же время ввиду гидролиза дифосфатов нагрев пирофосфатных электролитов выше 50 °С нежелателен, в то время как цитратный электролит позволяет проводить электроосаждение при более высоких температурах. Это открывает возможности для получения сплавов Ni-P, легированных тугоплавкими металлами [16, 17].

Таблица 4.4 – Сравнение покрытий Ni-P, полученных из цитратного и пирофосфатного электролитов

Параметр	Пирофосфатный электролит	Цитратный электролит
Содержание P, мас. %	9,1–12,5	7,9–12,3
Микротвердость, ГПа	5,1–5,3	4,6–5,1
Выход по току сплава с 10 мас. % P, %	41	43
Чувствительность состава к плотности тока	Есть область нечувствительности	Слабая
Микротрещины	при 12 мас. % P	нет
Необходимость мембранного электролиза	нет	да

Исследования коррозионной стойкости покрытий Ni-P, нанесенных на образцы из стали 20, проводили методом погружения в 3,5 %-ный раствор NaCl. Поскольку при более высоком содержании фосфора покрытия, полученные из пирофосфатного электролита, растрескиваются и испытания будут заведомо некорректными, для сравнительных испытаний выбрали покрытия, содержащие 10 мас. % P. Как и ожидалось, покрытия имеют близкую скорость коррозии, однако покрытия, осажденные из пирофосфатного электролита, корродируют с меньшей скоростью, таблица 4.4.

Таким образом, пирофосфатные электролиты позволяют получать покрытия с более высокой микротвердостью, чем цитратные, а покрытия проявляют несколько большую стойкость к коррозии в соленой воде. Они могут быть рекомендованы для получения защитных беспористых покрытий Ni-10 мас. % P, однако высокие напряжения в покрытиях с большим содержанием фосфора ограничивают их применение. Из цитратных электролитов осаждаются более пластичные покрытия, а температура работы электролитов не ограничена 50 °С, что делает их перспективными для получения тройных сплавов, легированных вольфрамом.

### 4.3 Термическая обработка покрытий Ni-P

Термообработка покрытий никель-фосфор исследована весьма полно, и акцентировать на ней особое внимание нет необходимости. Однако стоит рассмотреть

кристаллизацию Ni-P-слоев как объект сравнения перед изучением более сложной тройной системы.

Рентгеноструктурный анализ образцов показывает, что покрытие Ni-P, независимо от того, из какого электролита оно получено, представляет собой аморфный материал и является твердым раствором фосфора в никеле, рисунок 4.9а.

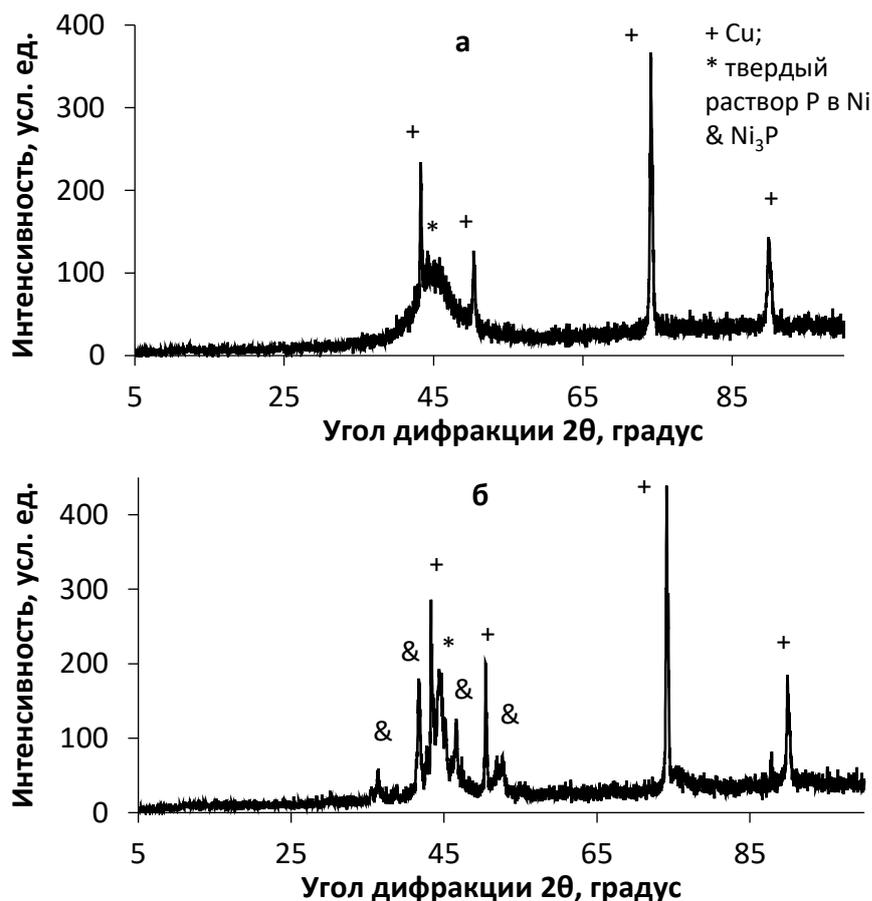


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма покрытия Ni-10 % P, осажденного из электролита с 0,10 моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>: а) покрытие в исходном состоянии; б) покрытие после термообработки 350 °С, 1 ч

В соответствии с диаграммой состояния Ni-P при 10 мас. % фосфора (17 ат. %) покрытие состоит из смеси кристаллов никеля и соединения  $\text{Ni}_3\text{P}$  [10]. Очевидно, что термообработка аморфного твердого раствора приведет к кристаллизации  $\text{Ni}_3\text{P}$  и значительному упрочнению покрытия. Рентгеноструктурный анализ покрытий, отожженных в течение 1 ч при температуре 350 °С, показал, что при термообработке они становятся двухфазными и состоят из обедненного твердого раствора на основе ГЦК-никеля и соединения  $\text{Ni}_3\text{P}$ , рисунок 4.9б. Покрытия Ni-P можно считать

композиционными, поскольку они состоят из нанокристаллической матрицы с ГЦК кристаллической решеткой никеля и армирующих частиц  $Ni_3P$ . Формирование такой структуры подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии [366].

Увеличение содержания фосфора в покрытиях Ni-P до 11,5 мас. % не приводит к изменению фазового состава покрытия после термической обработки, однако величина микротвердости несколько выше (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Сравнение микротвердости покрытий Ni-P с различным содержанием фосфора после термообработки

Содержание фосфора, мас. %	Микротвердость, ГПа	
	До термообработки	Термообработка 350 °С, 1 ч
10,0	5,1	7,7
11,5	5,3	7,9

Благодаря кристаллизации фосфидов микротвердость покрытия повысилась на 50–55 %, в зависимости от содержания фосфора. В целом полученное значение соответствует регламентированному для покрытий химическим никелем, однако не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к покрытию «хром твердый». Это подтверждает актуальность дальнейших исследований по легированию матрицы покрытия.

#### 4.4 Электроосаждение неравновесных покрытий тройной системы Ni-P-W

##### 4.4.1 Электроосаждение покрытия Ni-P-W из пирофосфатного электролита

Для эксперимента использовали электролит, предложенный ранее для электроосаждения покрытий Ni-W из пирофосфатного электролита, в который на основании результатов исследований электроосаждения сплава Ni-P введено 0,10 моль/л  $NaH_2PO_2$ . Состав электролита приведен в таблице 4.6. Покрытие наносили при pH 9,5, оптимальном для электроосаждения сплавов Ni-W из пирофосфатного электролита [367], и температуре 50 °С. При осаждении бинарного сплава в данных условиях формируются покрытия, содержащие 28–30 % W.

Таблица 4.6 – Состав электролита для осаждения сплава Ni-P-W

Соль	NiSO <sub>4</sub>	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	pH
Концентрация, моль/л	0,20	0,60	0,15	0,10	0,20	9,5

По сравнению с электроосаждением сплава никель-вольфрам при осаждении сплава тройной системы введение 0,10 моль/л гипофосфита натрия приводит к резкому снижению содержания вольфрама в покрытии, рисунок 4.10. При уменьшении концентрации NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> вдвое содержание вольфрама увеличивается незначительно. Содержание фосфора в покрытии с вольфрамом также несколько ниже, чем в покрытии Ni-P. Такое поведение подтверждает предположение о конкурирующей адсорбции электроактивных фосфор- и вольфрамсодержащих частиц.

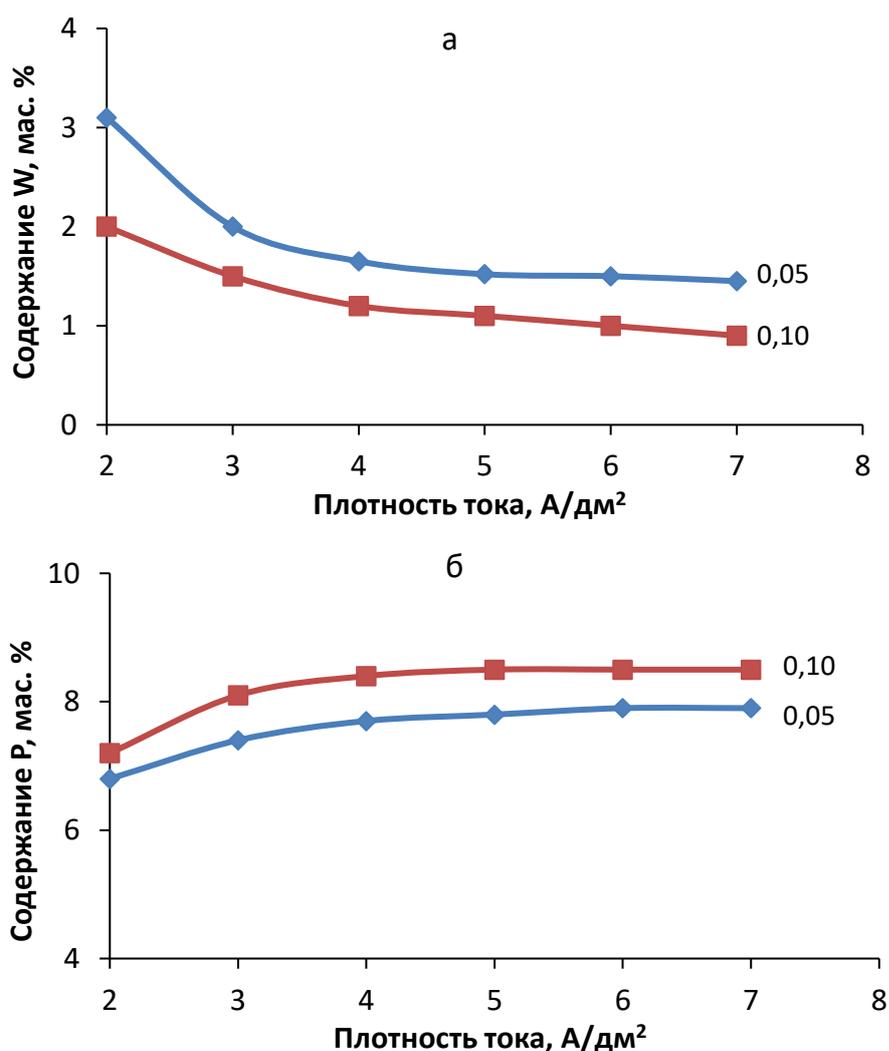


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания вольфрама (а) и фосфора (б) в покрытии Ni-P-W от плотности тока для электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия, моль/л

Селективность никеля по отношению к восстановлению фосфора и подавление реакции восстановления вольфрамата в присутствии гипофосфита в электролите объяснена с позиций механизма восстановления вольфрама, предложенного в настоящей диссертации (раздел 3.1). В предложенной гипотезе вольфрамат может восстанавливаться не на любом участке поверхности электрода, а на свежесформированных частицах (кластерах) никеля или сплава. Соответственно, если такие частицы ингибированы продуктом восстановления гипофосфит-ионов, восстановление вольфрама существенно затруднено, и, как результат, его содержание в покрытии значительно ниже, чем могло бы быть в отсутствие гипофосфит-ионов.

Содержание вольфрама в тройных сплавах, полученных из пирофосфорного электролита, невелико. Известно, что повысить содержание вольфрама в бинарной системе Ni-W возможно за счет увеличения рабочей температуры электролита до 60 °С – 75 °С [13, 18, 49, 134]. Однако такое повышение температуры приведет к гидролизу дифосфата, в результате чего электролит выйдет из строя. Это делает невозможным решить задачу по обогащению тройного сплава вольфрамом при осаждении из пирофосфатного электролита, поэтому дальнейшие работы проводились с электролитом на основе цитратных комплексов никеля и вольфрама.

#### **4.4.2 Электроосаждение покрытия Ni-P-W из цитратного электролита**

В литературе часто отмечается эффективность использования электролита Ni-W, разработанного командой Т. Ямасаки [16, 178, 206], в качестве базы для получения тройных сплавов Ni-P-W. В текущем эксперименте был использован цитратный электролит близкого состава, содержащий сульфат никеля 0,06 моль/л, цитрат натрия 0,5 моль/л и гипофосфит натрия 0,05 моль/л, рН 8,0. Опыт проводили, оценивая влияние концентрации вольфрамата натрия в электролите на содержание вольфрама в покрытии. Одновременно с увеличением концентрации ионов вольфрама повышали концентрацию цитрат-ионов на основании рН, считая, что один ион вольфрама связывается в комплекс с одним цитрат-ионом. Таким образом, концентрация избытка комплексообразователя оставалась постоянной.

Введение вольфрамата натрия при комнатной температуре практически не дает эффекта: вольфрам в покрытие включается лишь в незначительном количестве, рисунок 4.11. Повышение температуры до 50 °С, вопреки ожиданиям, не позволило осадить покрытия с заметным содержанием вольфрама. Его количество в сплаве независимо от концентрации вольфрамата в электролите не превышало 1 мас. %, что даже ниже, чем при осаждении из пирофосфатного электролита.

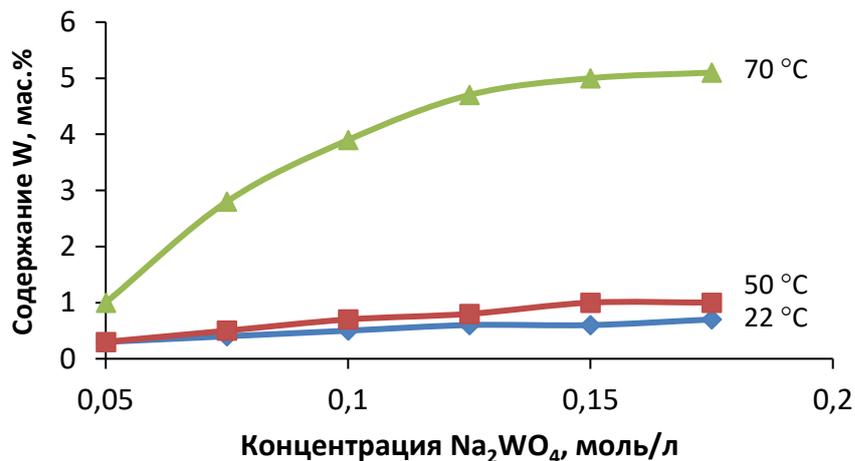


Рисунок 4.11 – Влияние концентрации вольфрамата натрия в электролите на содержание вольфрама в сплаве Ni-P-W при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и различных температурах.

Опираясь на вывод, сделанный в предыдущем разделе, температуру электролита повысили до 70 °С. Действительно, при 70 °С удалось получить сплав с 5 мас. % тугоплавкого компонента. Из кривых, представленных на рисунке 4.11 следует, что при этой температуре электролита фосфор уже не так активно подавляет восстановление вольфрама. Содержание вольфрама в сплаве хотя и становится более чувствительным к концентрации вольфрамата, но все же выходит на насыщение, которое намного ниже 45 мас. % полученного в [16] при осаждении Ni-W из такого же по составу электролита без фосфора. Это говорит о том, что температура хоть и ускоряет восстановление вольфрама в данной системе, но все же фосфор продолжает ингибировать этот процесс. На основании полученных данных концентрация  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  должна составлять 0,15–0,20 моль/л.

С увеличением плотности тока содержание фосфора сначала снижается, но после достижения 5 А/дм<sup>2</sup> стабилизируется и далее не изменяется (рисунок 4.12а). Повышение температуры электролита, хотя и значительно повысило содержания вольфрама,

рисунок 4.12б, лишь немного снизило содержание фосфора. Эффективное включение вольфрама в покрытие осуществляется только при 70 °С и скорость восстановления вольфрамата зависит преимущественно от его концентрации, рисунок 4.11, и температуры, что косвенно говорит о возможности наложения химического восстановления никеля и вольфрама.

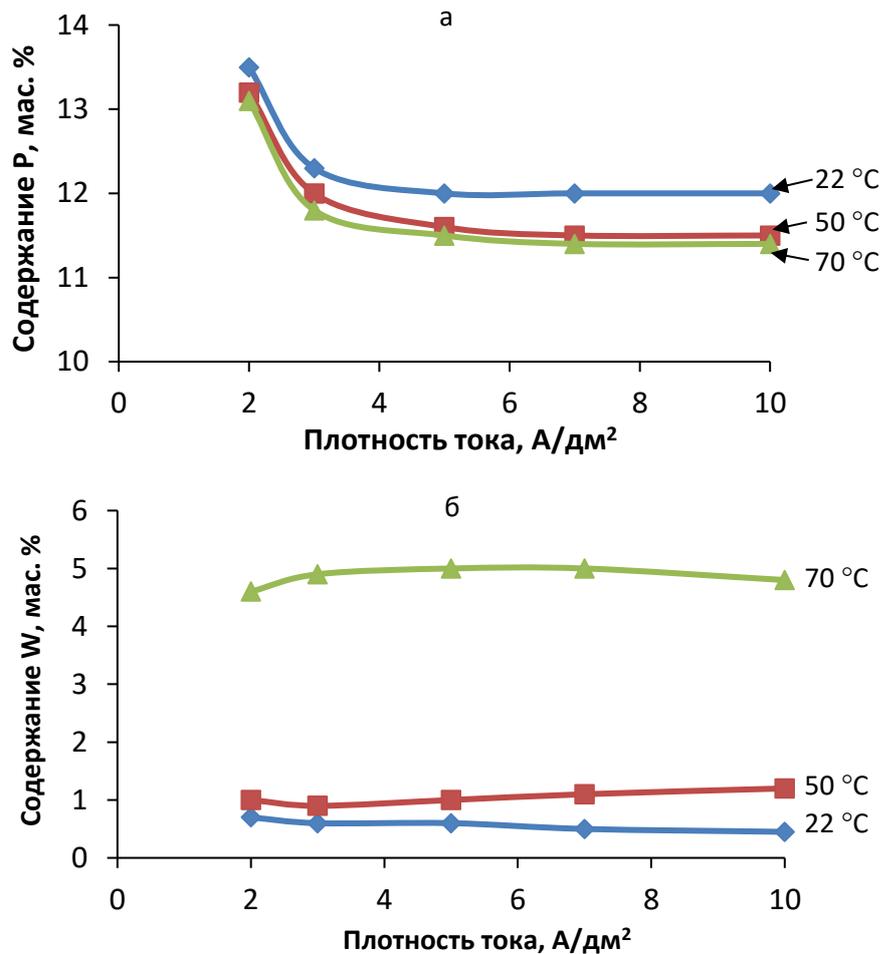


Рисунок 4.12 – Влияние плотности тока и температуры электролита на химический состав покрытия: а) содержание фосфора; б) содержание вольфрама.

Существенная разница по содержанию фосфора в сплавах, осажденных при комнатной температуре и 50 °С, говорит об ослаблении адсорбции продуктов восстановления гипофосфита, которое тем не менее не приводит к значительным изменениям в содержании вольфрама. То есть, помимо конкурирующей адсорбции, на восстановление вольфрама действует еще ряд параметров. Наиболее весомым представляется изменение энергии активации процесса восстановления вольфрамат-

иона, в особенности с учетом того, что при восстановлении сплава Ni-W из цитратного электролита температура оказывает значительное влияние на состав сплава (раздел 3.3.1).

Существует мнение, что электрохимически осажденные покрытия на основе системы Ni-P имеют несплошности в виде пор и микротрещин. Однако детальное исследование структуры поверхности покрытий, испытание на пористость по ГОСТ 9.302, методом наложения фильтровальной бумаги, опровергают это мнение. Как показывают электронные изображения поверхности разработанных покрытий Ni-P-W, рисунок 4.13, покрытия осаждаются сплошные, не имеют пор или трещин.

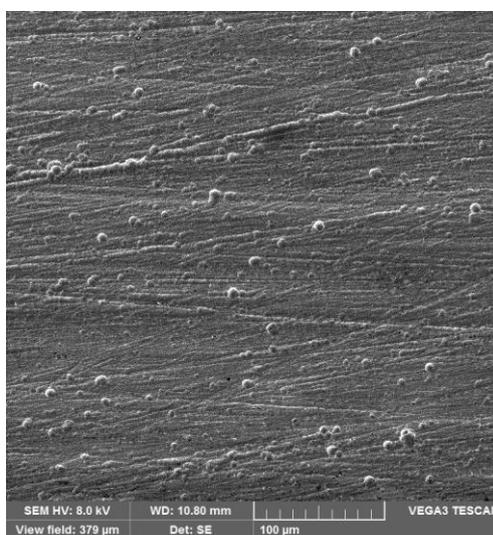


Рисунок 4.13 – Микроструктура поверхности покрытия Ni-P-W.

Исходя из полученных зависимостей, оптимальным режимом нанесения покрытия является диапазон плотностей тока 4–7 А/дм<sup>2</sup> и температура электролита 70 °С. При этих условиях осаждается покрытие, содержащее 11,5 % Р и 5,0 % W. Неизменность химического состава в широком интервале плотности тока позволяет использовать данный электролит и режим нанесения покрытия на изделия сложной геометрии. Данные технологические условия были использованы для изготовления образцов для исследования процессов формирования композиционного покрытия. При данном химическом составе прекурсорного слоя выделение соединения Ni<sub>3</sub>P (при условии, что весь фосфор свяжется с никелем) должно привести к образованию композита из частиц фосфида никеля и равновесного твердого раствора состава Ni-22 мас. % W, согласно результатам коррозионных испытаний, обладающего высокой коррозионной стойкостью в растворе 3,5 % NaCl.

#### 4.5 Термическая обработка покрытий Ni-P-W

Разработанные и описанные в предыдущем разделе покрытия Ni-P-W с 11,5 % фосфора и 5,0 % вольфрама представляют собой рентгеноаморфный твердый раствор, рисунок 4.14. Как и покрытия Ni-P, они могут кристаллизоваться с выделением нанокристаллических частиц Ni<sub>3</sub>P, а вольфрам должен остаться в матрице, приводя к ее упрочнению. Результаты исследований, выполненные по этому направлению, опубликованы в [356].

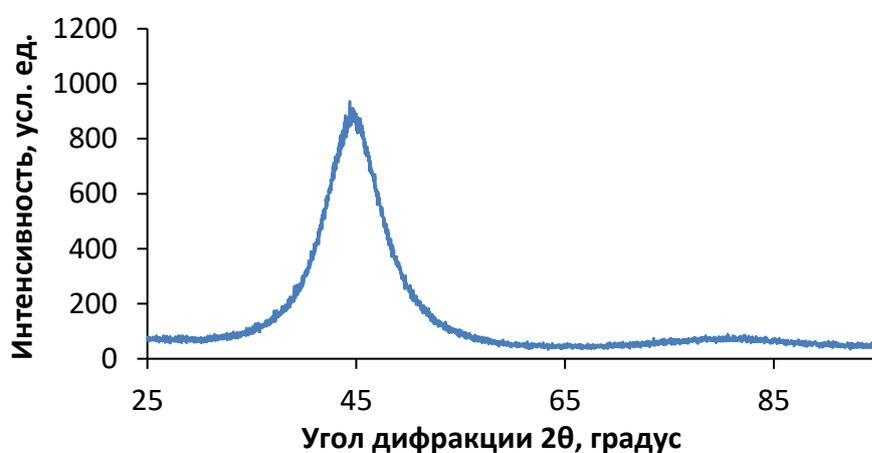


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма покрытия Ni-P-W до термообработки

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии покрытий Ni-P-W, отделенных от субстрата, данные покрытия не претерпевают изменений фазового состава вплоть до 350 °С, рисунок 4.15а. При этой температуре наблюдается резкое увеличение теплового потока, что соответствует фазовому превращению – кристаллизации фосфида Ni<sub>3</sub>P.

Термогравиметрическая кривая, рисунок 4.15б, показывает, что при температуре выше 110 °С наблюдается некоторый рост массы образца, что свидетельствует о начале образования оксидов никеля на поверхности. В интервале температур 300 °С – 400 °С масса слабо изменяется, что подтверждает вывод о том, что пик на ДСК-кривой в этом диапазоне температур связан именно с фазовым переходом. В районе 400 °С – 420 °С снова наблюдается прирост массы образца, и после 500 °С идет интенсивное увеличение массы, вероятно, связанное с окислением покрытия, которое совпадает с эндотермическим тепловым потоком на ДСК-кривой.

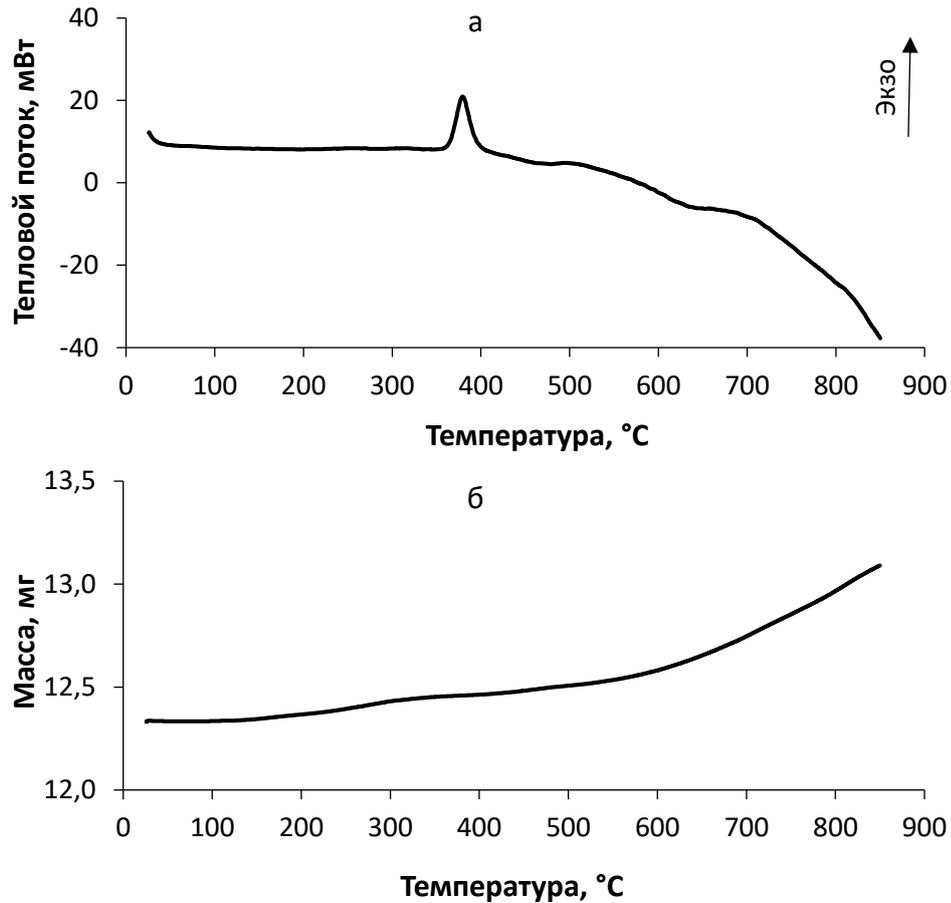


Рисунок 4.15 – Зависимости изменения теплового потока (а) и массы (б) от температуры кривые для образца покрытия Ni-P-W

Помимо пика кристаллизации  $\text{Ni}_3\text{P}$ , на ДСК-кривой наблюдается перегиб примерно при 620 °С. Наличие перегиба и отрицательное значение теплового потока на этом участке кривой сопровождается интенсивным ростом массы образца, что объясняется окислением покрытия, рисунок 4.15б. При снятии ДСК-кривых для близкого по составу покрытия в атмосфере аргона данного явления не наблюдается [337], что согласуется с выводом об окислении покрытия Ni-P-W при температуре выше 620 °С.

Полученные результаты позволяют выбрать температуру термической обработки покрытия Ni-P-W. Очевидно, что наиболее выгодными условиями для кристаллизации наноразмерных частиц фосфида никеля является высокий химический потенциал фосфора, который в исследуемой системе обеспечивается значительным пересыщением исходного твердого раствора, и низкая скорость роста зерен. Последнее условие возможно при диффузионном ограничении скорости кристаллизации, то есть при низкой температуре. Исходя из данных дифференциальной сканирующей калориметрии и

термогравиметрии, температура перехода покрытия из аморфного состояния в нанокристаллическое составляет 350 °С.

После термообработки в течение одного часа при 350 °С пресыщенный твердый раствор разлагается с образованием наноразмерной фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ , твердого раствора на основе никеля, содержащего фосфор и, предположительно, вольфрам, а также третью фазу, которая представлена лишь одним независимым максимумом, рисунок 4.16. Рассчитанный средний размер ОКР для каждой из имеющихся фаз равен примерно 22 нм. Третья фаза вероятно, является соединением  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ , которое, впрочем, неравновесно при данной концентрации фосфора в покрытии. Термодинамически оно должно образовываться при ~25 ат. %, что позволяет сделать вывод о наличии флуктуаций химического состава в объеме покрытия. Кристаллизация этой фазы наблюдается после отжига других тройных покрытий на основе системы Ni-P, например, в покрытии Ni-P-Re [366]. Также характер дифрактограммы позволяет предположить наличие некоторого количества аморфной фазы.

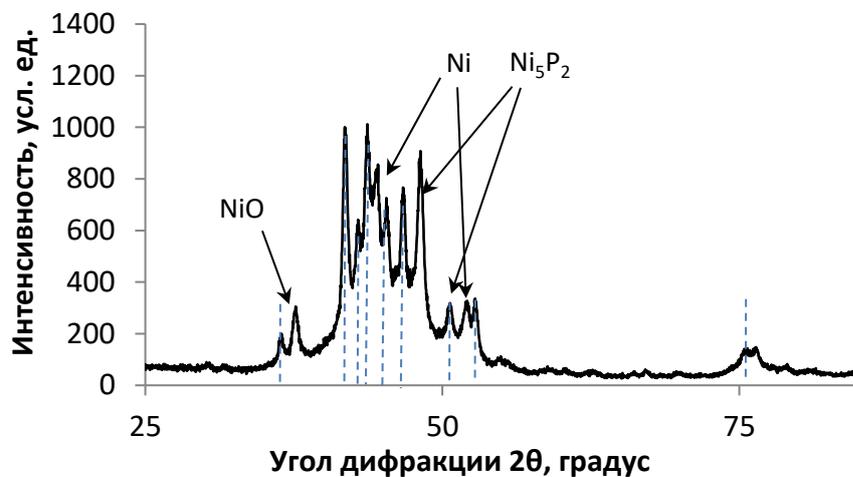


Рисунок 4.16 – рентгеновская дифрактограмма покрытия Ni-P-W после термообработки в течение 1 ч при температуре 350 °С. Штриховыми линиями отмечено положение рефлексов фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$

Микротвердость покрытия в исходном состоянии составляет 6,1 ГПа. После часовой термообработки при 350 °С она значительно возрастает, превышая значение микротвердости, полученной в системе Ni-P при тех же условиях (7,7 ГПа), и составляет 8,8 ГПа, рисунок 4.17. Термообработка в течение 2 ч при той же температуре приводит к дальнейшему росту микротвердости до 10,1 ГПа, что соответствует уровню микротвердости покрытий «хром твердый». Дальнейшее увеличение продолжительности

термической обработки покрытия не приводит к значительным изменениям микротвердости, что говорит о стабильности полученного структурного состояния. Таким образом, двух-трехчасовая термообработка при 350 °С обеспечивает микротвердость твердого гальванического хрома.

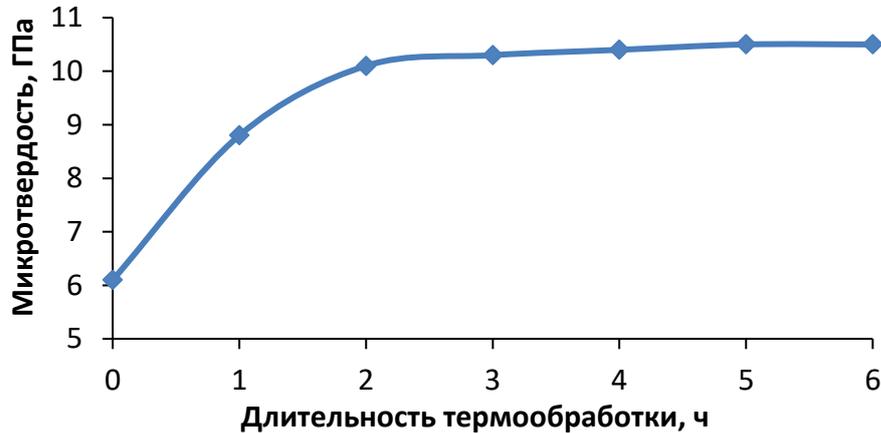


Рисунок 4.17 – Зависимость микротвердости покрытия Ni-P-W от продолжительности термообработки при 350 °С

Следует отметить, что покрытия Ni-P, содержащие 11,5 мас. % фосфора после часовой термообработки при температуре 350 °С обладают микротвердостью 7,9 ГПа, в то время как покрытие Ni-P-W имеет микротвердость 8,8 ГПа, что подтверждает упрочнение покрытия за счет легирования вольфрамом.

Для исследования изменения фазового состава при термической обработке покрытия Ni-P-W проводили рентгеноструктурный анализ образцов, обработанных при 350 °С при выдержке от одного до шести часов с шагом один час. В результате было установлено, что фазовый состав покрытия с увеличением продолжительности термообработки с 1 до 6 ч остается стабильным при температуре отжига ниже 350 °С. Фаза Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> не растворяется при увеличении продолжительности термообработки, рисунок 4.18.

За 6 ч термической обработки происходят диффузионные процессы, и в материал покрытия проникает железо. Измерение градиента химического состава покрытия по толщине в равноудаленных точках, рисунок 4.19а, показывает, что содержание фосфора, вольфрама и никеля изменяется по толщине покрытия, но вблизи границы раздела появляется железо, рисунок 4.19б. При этом расстояние от точки, в которой обнаружено железо, до границы раздела двукратно превышает размеры области генерации

аналитического сигнала. Это означает, что железо обнаружено не вследствие захвата детектором стальной подложки, а присутствует физически в приграничных слоях покрытия. Благодаря малой глубине проникновения примесь железа не может негативно повлиять на эксплуатационные свойства покрытия. Вместе с тем очевидно, что взаимная диффузия компонентов покрытия и основного металла способствует повышению адгезии покрытия.

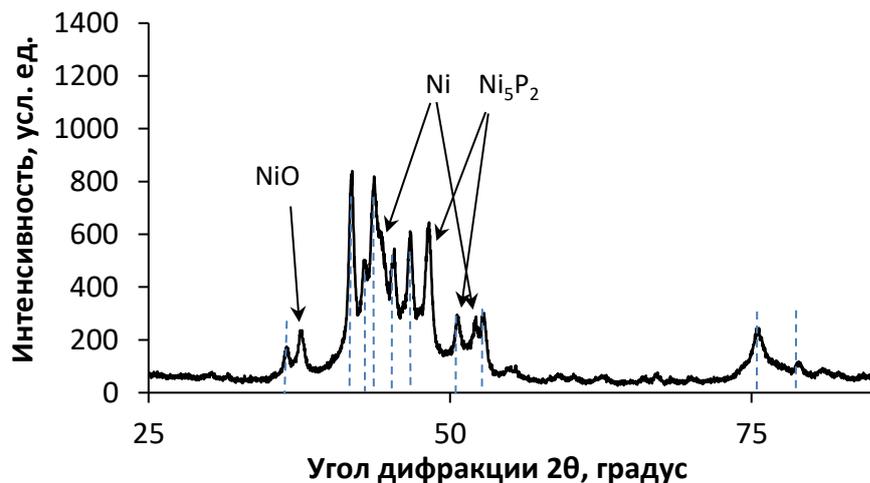


Рисунок 4.18 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ni-P-W после термообработки в течение 6 ч при 350 °С. Штриховыми линиями отмечено положение рефлексов фазы Ni<sub>3</sub>P

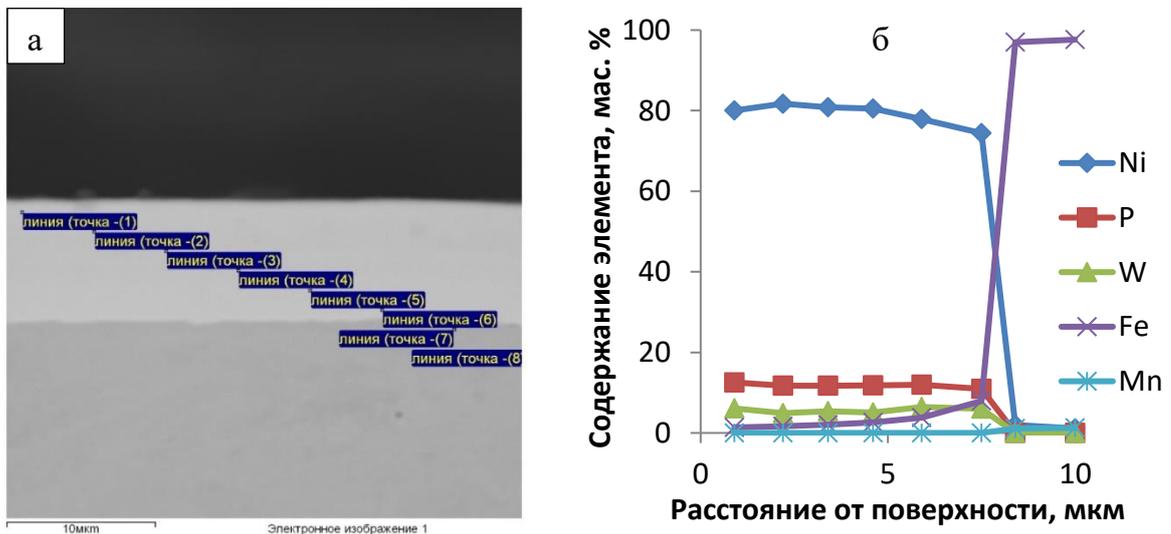


Рисунок 4.19 – Расположение точек сканирования химического состава покрытия Ni-P-W после термообработки (а) и градиент химического состава по толщине покрытия (б)

Исследование микроструктуры покрытия, проведенное с помощью ПЭМ, выявляет по меньшей мере две фазы в покрытии и позволяет охарактеризовать структуру как нанокристаллическую, рисунок 4.20. Более детальное исследование позволило

обнаружить только две фазы: матрицу из твердого раствора вольфрама в никеле и частицы  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Кристаллы фазы  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  обнаружить не удалось, что говорит об их редком расположении в материале.

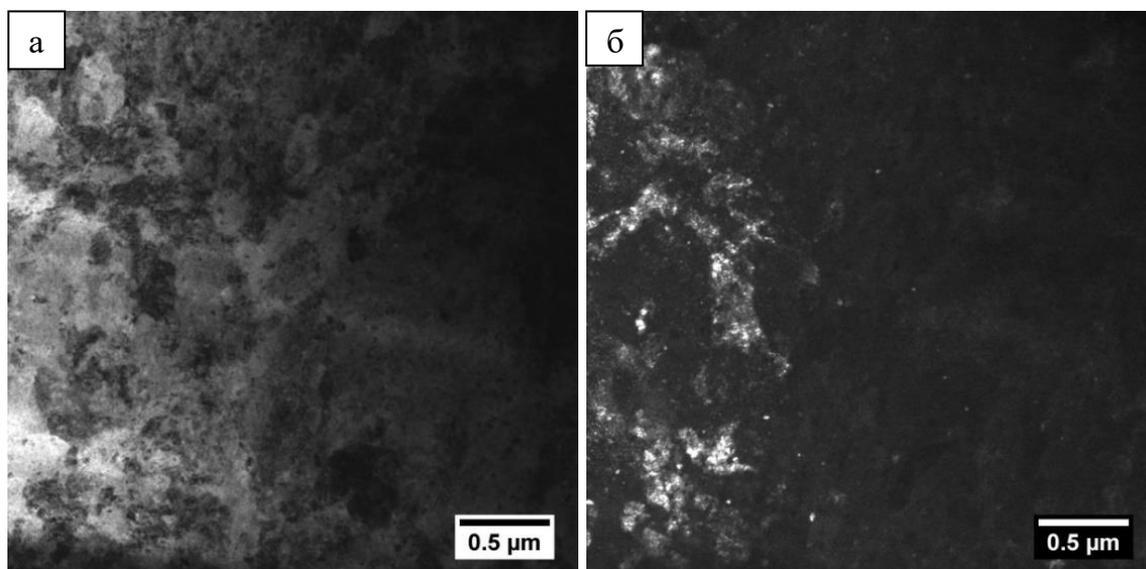


Рисунок 4.20 – Общий вид структуры покрытия Ni-P-W, отожженного при 350 °С в течение 3 ч, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа:

а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение

Изображение кристаллов твердого раствора, из которых состоит матрица покрытия, приведено на рисунке 4.21а. Кристаллы имеют размер 5–20 нм, что обуславливает наличие на электронограмме колец, рисунок 4.21б. Диаметр кольца наибольшей интенсивности соответствует межплоскостному расстоянию 2,06 Å, характерному для плоскостей (111) никеля. Анализ отдельных частиц твердого раствора методом одиночных рефлексов подтвердил, что их кристаллическая решетка совпадает с ГЦК-решеткой никеля с параметром 3,57 Å, который несколько больше справочной величины 3,52 Å. Как показали рентгеноструктурные исследования покрытий Ni-W, проведенные в разделе 3.5, таблица 3.8, значение параметра решетки 3,57 Å соответствует решетке твердого раствора вольфрама в никеле с 35 мас. % W. Однако эти результаты расходятся с химическим составом матрицы, таблица 4.7, которая содержит не более 20 мас. % W и должна иметь параметр решетки примерно 3,54 Å. Объяснением этого может быть присутствие остаточного фосфора в твердом растворе.

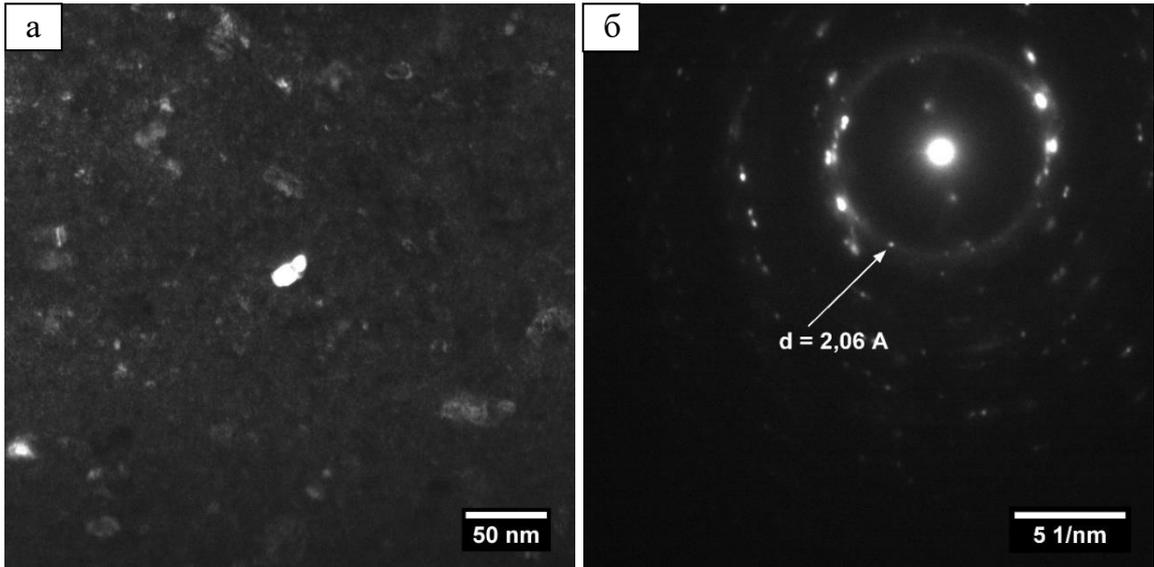


Рисунок 4.21 – Матрица покрытия Ni-P-W после термической обработки на 350 °С в течение 3 ч: а) темнопольное изображение; б) электронограмма

Таблица 4.7 – Элементный состав матрицы и частиц в покрытии Ni-P-W после термообработки при 350 °С в течение 3 ч

Элемент	Содержание в матрице, мас. %	Содержание в частице, мас. %
P(K)	11,49	11,56
Ni(K)	67,55	83,46
W(L)	19,93	4,22
Fe(K)	0,83	0,94

Размер кристаллов фазы Ni<sub>3</sub>P составляет 5–50 нм, рисунок 4.22, то есть сопоставим с размером кристаллов матрицы либо несколько превышает его. На приведенных ПЭМ-изображениях видно, что в покрытии присутствуют агломераты отдельных мелких кристаллов Ni<sub>3</sub>P с близкой ориентировкой, что согласуется результатами ПЭМ-исследований термообработанных покрытий системы Ni-W.

На основании результатов определения химического состава итогового композиционного покрытия следует заключение, что после термообработки кристаллизуется фосфид никеля, а весь вольфрам остается в матрице. Небольшое количество вольфрама, зафиксированное при определении состава частицы, является результатом наложения сигнала от матрицы, содержащей вольфрам. Вместе с увеличением микротвердости покрытия Ni-P-W по сравнению покрытием Ni-P это означает, что упрочнение отожженного покрытия произошло благодаря образованию нанокристаллического твердого раствора вольфрама в ГЦК-никеле.

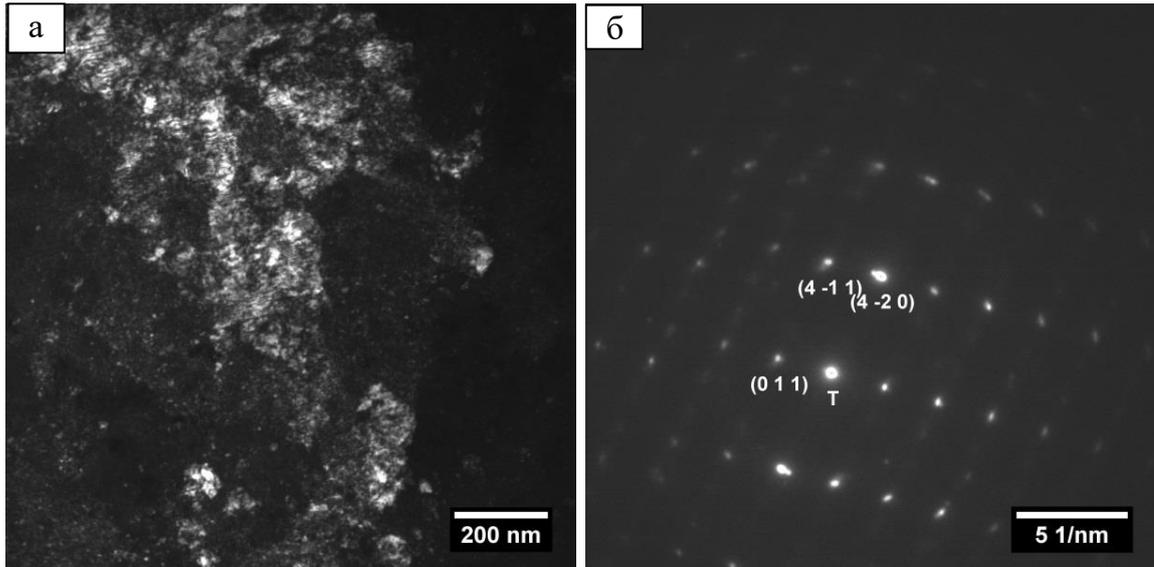


Рисунок 4.22 – Частицы  $\text{Ni}_3\text{P}$  в покрытии Ni-P-W после термической обработки на  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч: а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение; в) электронограмма

#### 4.6 Эксплуатационные свойства кристаллизационных композиционных покрытий системы Ni-P-W

В предыдущем разделе было показано, что при термообработке покрытия Ni-P-W происходит диффузия железа из основного металла в покрытие, что обеспечивает повышение адгезии. Этот вывод нашел экспериментальное подтверждение. Для оценки адгезии покрытия была получена серия образцов на углеродистой стали 20 и стали аустенитного класса 08X18H10T, на которые по разработанной технологии были нанесены покрытия Ni-P-W. Затем покрытия подвергли термообработке при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение различного времени и провели испытания изгибом по ГОСТ 9.302. Результаты испытаний приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Влияние длительности термообработки при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  на прочность сцепления покрытия Ni-P-W с углеродистой и аустенитной сталью

Продолжительность отжига, ч	0	1	2	3	4	5	6
Сталь 20	–	+	+	+	+	+	+
08X18H10T	–	–	+	+	+	+	+

Как показали испытания, до термообработки покрытия имеют неудовлетворительную адгезию, но после часового отжига адгезия к углеродистой стали удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302. Адгезия покрытия, нанесенного на аустенитную сталь, при этом остается неудовлетворительной. После отжига 2 ч и более прочность сцепления покрытия Ni-P-W с основным металлом отвечает требованиям ГОСТ 9.302 для обеих исследованных марок стали.

В сравнении с твердым хромовым покрытием КЭП системы Ni-P-W несколько уступает ему по микротвердости и износостойкости, таблица 4.9, но имеет близкую скорость коррозии. За время экспонирования не наблюдалось образования продуктов коррозии стали, однако сами покрытия потемнели и приобрели синеватый оттенок, что говорит об образовании на поверхности оксидов вольфрама промежуточной степени окисления.

Таблица 4.9 – Свойства покрытия Ni-P-W после термообработки при 350 °С в течение 2 ч в сравнении со стандартным хромовым покрытием

Параметр	Значение	
	Ni-P-W	Хромовое покрытие <sup>1</sup>
Микротвердость, ГПа	10,1	10,8
Средняя скорость коррозии за 300 ч, мг/м <sup>2</sup> ·ч	2	1
Скорость износа, г/(км·м <sup>2</sup> )	5,2	4,4

Следует отметить, что по коррозионной стойкости Ni-P-W превосходят покрытия системы Co-W и Ni-W. Разработанное покрытие, в отличие от хромирования, не требует анодной поляризации в рабочей ванне и толчка тока, что существенно упрощает технологию их нанесения. Несмотря на меньшую микротвердость и износостойкость, высокая коррозионная стойкость и простота технологии делает это покрытие прямой альтернативой хромированию. Низкая температура термообработки позволяет использовать данные покрытия для материалов со средним отпускком без потери свойств основного металла.

<sup>1</sup> Все значения приведены для покрытия хром твердый, кроме коррозионной стойкости. Стойкость к коррозии в 3,5 % NaCl приведена в сравнении с покрытием «хром молочный».

#### 4.7 Выводы по Главе 4

1. Для осаждения покрытий системы Ni-P были выбраны пирофосфатный и цитратный электролиты, потенциально обеспечивающие равномерное распределение элементов по поверхности детали за счет высокой рассеивающей способности, и обосновано содержание легирующего элемента W 5–6 мас. %.

2. Исследование закономерностей осаждения покрытий базовой системы Ni-P из цитратного и пирофосфатного электролитов для осаждения покрытий Ni-P показало, что пирофосфатные электролиты при близком содержании фосфора позволяют получать покрытия с большей микротвердостью в исходном состоянии, чем цитратные. Это объясняется образованием дефектов и повышением напряжений в покрытии из-за адсорбции дифосфатных пленок при осаждении. Это же объясняет растрескивание покрытий Ni-12 мас. % P, осажденных из пирофосфатного электролита. При осаждении Ni-P из пирофосфатных электролитов существует диапазон нечувствительности состава к колебаниям плотности тока, что позволяет использовать его для покрытия деталей сложной формы, однако для получения беспористых покрытий с высоким содержанием фосфора рекомендовано использовать цитратный электролит.

3. При осаждении покрытий Ni-P, легированных W из пирофосфатного электролита, показано, что из-за конкурирующей адсорбции соединений P и W происходит активное ингибирование восстановления вольфрама, что делает невозможным получение покрытия, содержащего более 3 % W при комнатной температуре. Нагрев электролита до 50 °C не позволяет повысить содержание W. Поскольку дальнейший нагрев провоцирует гидролиз дифосфат-ионов и выход из строя электролита, необходимость осаждения покрытия при более высоких температурах требует использования более стабильных цитратных ванн и мембранного электролиза.

4. Применение цитратного электролита и повышение температуры до 70 °C для осаждения сплава Ni-P-W позволило получить покрытие, содержащее 11,5 % P и 5,0 % W. Показано, что покрытия данного состава осаждаются в широком диапазоне плотности тока 4–7 А/дм<sup>2</sup>, что обеспечивает нечувствительность техпроцесса к локальным перепадам плотности тока и возможность осаждения покрытий с однородным распределением элементов по поверхности, что критически важно для изделий сложной геометрии.

5. Сравнение микротвердости покрытия Ni-P, содержащего 11,5 мас. % фосфора, и покрытия Ni-P-W после часовой термообработки при температуре 350 °С показало, что легирование вольфрамом обеспечивает упрочнение полученного КЭП. На основании зависимости микротвердости от длительности термической обработки покрытий Ni-P-W установлен режим, обеспечивающий микротвердость до 10,1 ГПа, что соответствует микротвердости покрытия «хром твердый». Исследование микроструктуры покрытия Ni-P-W методом ПЭМ показало, при термообработке покрытия Ni-11,5 % P-5,0 % W происходит кристаллизации наноразмерных кристаллов фосфидов никеля и твердого раствора с 20 мас. % вольфрама в никеле. Это доказывает, что упрочнение кристаллизационных КЭП происходит за счет легирования матрицы покрытия Ni-P.

6. Разработанный метод получения кристаллизационных КЭП с низкой температурой термообработки допустим для использования на изделиях из сталей с низким и средним отпуском. Уровень достигнутых эксплуатационных свойств позволяет частично заменить гальваническое хромирование в изделиях, работающих в неокислительных средах, например, для поршней и штоков гидравлических машин.

ГЛАВА 5.  
ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ КЛАССИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ВИБРАЦИОННОГО  
ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Классический подход к получению композиционных электрохимических покрытий (КЭП) подразумевает параллельное осаждение металла и частиц дисперсной фазы, взвешенных в электролите. Как показано в обзоре литературы, осаждение композиционных электрохимических покрытий из электролитов с дисперсными частицами является быстро развивающейся областью гальванотехники, позволяющей создавать функциональные слои с уникальным сочетанием свойств. Первоочередными вопросами в технологии соосаждения металла с дисперсной фазой являются взаимосвязи гидродинамических условий, концентрации дисперсных частиц и технологических параметров с объемной долей частиц в покрытии. Важнейшим и малоисследованным вопросом являются особенности формирования структуры композиционных покрытий и влияния внедрения дисперсных частиц на микроструктуру матричного металла, поскольку это во многом определяет свойства покрытия.

В отличие от многочисленных работ, посвященных осаждению КЭП, в данном исследовании применен метод вибрационного перемешивания, который практически не рассматривается в научно-технической литературе. Тем не менее этот метод имеет огромный технический потенциал, поскольку позволяет получать КЭП, недоступные при использовании других методов, что будет продемонстрировано далее. Оборудование и технологическая оснастка для реализации этого подхода к получению КЭП описаны в разделе 2.5.

В главе рассмотрены вопросы электроосаждения двух наиболее перспективных видов классических КЭП, полученных прямым соосаждением никеля с частицами дисперсной фазы: покрытия Ni-SiC и Ni-алмаз. Для установления применимости метода вибрационного перемешивания, а также влияния внедренных частиц на структуру

матрицы КЭП эксперименты по электроосаждению проводились без ПАВ. При этом были изучены:

- влияние частоты и амплитуды колебаний вибрационной мешалки на объемную долю дисперсных частиц в покрытии при осаждении из электролитов-суспензий с использованием порошков двух разных фракций микрометрового и субмикрометрового диапазона;
- определены зависимости объемной доли частиц в никелевой матрице от концентрации порошка в электролите для карбида кремния и алмаза обеих фракций;
- установлены взаимосвязи микротвердости КЭП с объемной долей включенных частиц;
- установлено влияние частиц SiC и алмаза на структуру матрицы КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз;
- разработан метод получения функционально-градиентных покрытий за счет изменения частоты колебаний вибрационной мешалки.

Основные результаты по главе были опубликованы в работах [368–374].

### 5.1 Композиционные покрытия Ni-SiC

Покрытия никель-карбид кремния уже не раз показали свою эффективность и нашли практическое применение в фирмах BMW и Porsche AG [6, 2]. Внедрение частиц SiC в никелевую матрицу обеспечивает существенное увеличение микротвердости и износостойкости. Широко распространена марка покрытий Nicom (гальванический аналог покрытия Nikasil), которые используются на деталях двигателей для снижения трения внутри блока цилиндров. Покрытие Nikasil применяется в двигателях различного назначения, вплоть до автомобилей Формулы-1 [210].

Среди многих условий, влияющих на свойства покрытий и структуру металлической матрицы, фигурирует такой параметр, как размер частиц дисперсной фазы, внедренных в металлокерамическое покрытие. Так, при переходе от наноразмерных частиц карбида кремния (50 нм) к субмикронным (500 нм) измельчается размер зерна никелевой матрицы и возрастает микротвердость [236]. Однако каковы будут свойства покрытия при микронном размере частиц, остается неясным, потому что

получать такие покрытия затруднительно. Проблема состоит в том, что при размере частиц порошка более 3 мкм поддерживать агрегативную устойчивость за счет добавления ПАВ становится практически невозможным из-за большой массы частиц.

Использование субмикронных частиц в суспензии позволяет получать высокую степень армирования [375], хотя становится очевидным, что агрегативная устойчивость электролита также будет низкой. При производстве абразивного инструмента с помощью гальванического процесса осаждения крупных частиц сверхтвердых материалов с металлической матрицей доля включений превышает долю металла, однако технология не позволяет покрывать детали хоть сколько-нибудь сложной формы [376, 377].

Применение электролитов-суспензий с частицами сверхтвердых веществ микронного размера представляет значительный интерес, поскольку имеет потенциал получения композиционных покрытий с высокой степенью армирования на более сложных по форме деталях. Кроме того, использование именно таких порошковых материалов является привлекательным ввиду гораздо менее высокой стоимости по сравнению с субмикронными или нанодисперсными порошками. Поскольку применение порошков микронного размера осложнено, стабильное внедрение микронных частиц в растущий металл требует применения особых приемов.

Весьма перспективным методом стабилизации суспензии является вибрационный метод, который позволяет формировать взвеси крупных частиц в электролите с высокой ионной силой и одновременно обеспечивает их доставку к поверхности детали. Однако вопрос о том, как влияют параметры вибрации на процесс соосаждения микрометровых и субмикронных частиц с металлом, остается открытым.

### **5.1.1 Осаждение покрытий Ni-SiC из электролита с микрометровым порошком**

Для исследования процесса получения КЭП Ni-SiC с крупным порошком использовали карбид кремния фракции М5. Основная доля порошка представляет собой частицы размером от 4 до 8 мкм, рисунок 5.1, однако наряду с относительно крупной фракцией в нем присутствуют мелкие частицы, размером менее 0,2 мкм. Результаты анализа гранулометрического состава порошка SiC приведены на рисунке 5.2.

Для сравнения с композиционными покрытиями были получены образцы никелевого покрытия из стандартного сульфатного электролита, содержащего (г/л)  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 250;  $\text{NiCl}_2$  – 50;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30. Осаждение проводили при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Полученные никелевые покрытия обладают стандартными параметрами: микротвердость составила 2,5–2,9 ГПа, выход по току никеля 88 %.

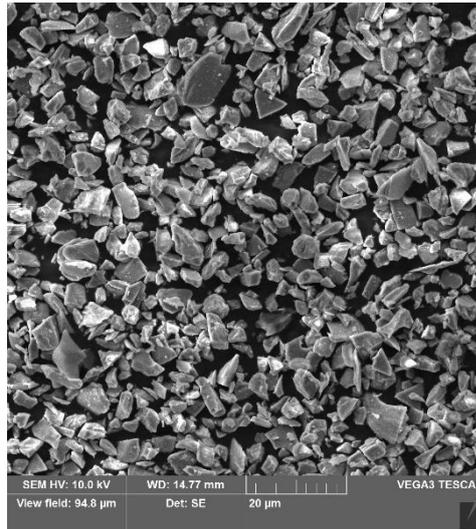


Рисунок 5.1 – Форма частиц порошка карбида кремния фракции М5

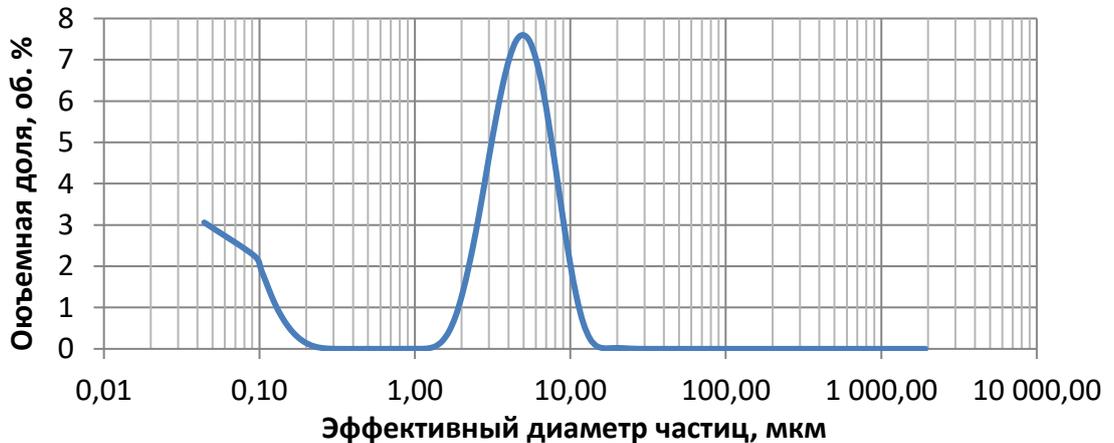


Рисунок 5.2 – Гранулометрический состав порошка SiC фракции М5

При введении 5 г/л порошка карбида кремния в электролит фазовый состав покрытия изменяется слабо. В отсутствие перемешивания или вибрации частицы из-за относительно крупного размера быстро оседают на дно ванны и включаются в покрытие лишь в небольшом количестве. Очевидно, что при таком размере частиц и столь высокой ионной силе электролита движение частиц к катоду за счет электрокинетических явлений

исключено, поэтому внедрение частиц SiC в никелевую матрицу носило случайный характер.

В отсутствие вибрационного перемешивания важное значение имеет ориентация поверхностей образца в пространстве. На поверхностях, обращенных ко дну ванны, карбид кремния практически не включается в осадок. На рисунке 5.3 показана структура поверхности композиционного покрытия, нанесенного на образец, расположенный под углом  $45^\circ$  к зеркалу электролита. Как видно из рисунка, на поверхности, обращенной к зеркалу электролита, осаждается покрытие со значительным количеством частиц карбида кремния. В покрытие включены частицы из всего размерного диапазона, свойственного исследованному порошку фракции М5. Объемное содержание карбида кремния в этом случае составляет примерно 9 %. На поверхности, обращенной ко дну ванны, картина радикально другая. Количество захваченного металлом порошка карбида кремния едва достигает 1 об. %, преимущественно включаются мелкие частицы. Это говорит о том, что включение частиц микронного диапазона на поверхности, обращенной к зеркалу электролита, осуществляется преимущественно за счет седиментации. Усредненный выход по току такого покрытия составляет 88–89 %.

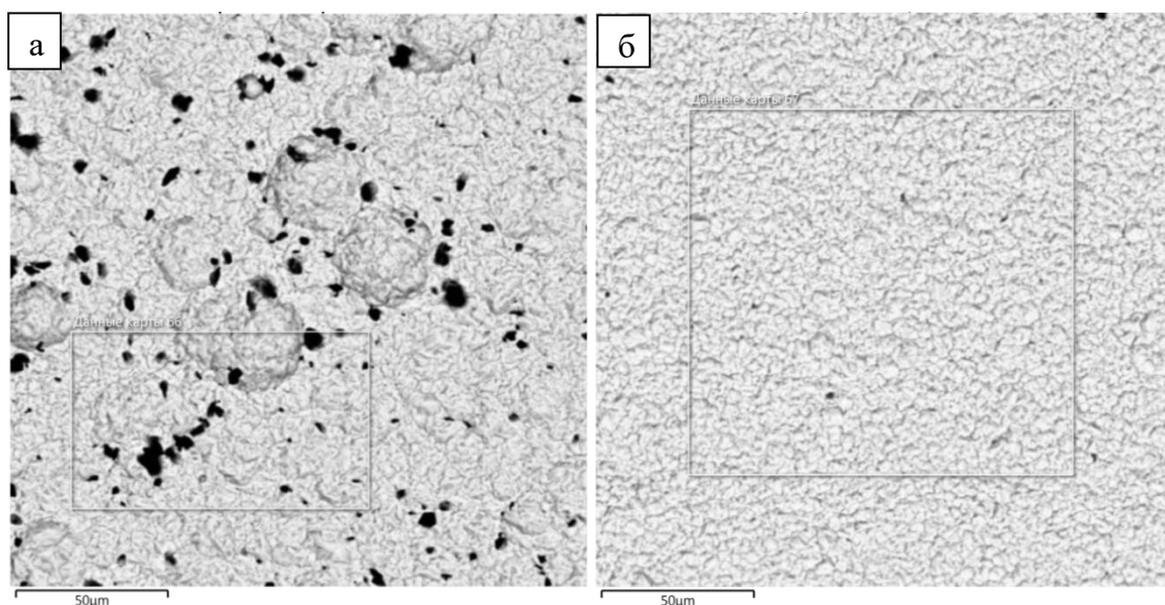


Рисунок 5.3 – Структура поверхностей образца с композиционным покрытием Ni-SiC, осажденного в отсутствие вибрации при плотности тока  $3 \text{ A/дм}^2$ : а) поверхность, обращенная к зеркалу электролита; б) поверхность, обращенная к дну ванны

Наложение вибрационного перемешивания существенно меняет картину. В этом случае композиционное покрытие формируется на обеих плоскостях образца. На рисунке 5.4 представлен микрошлиф, выполненный из образца с покрытием Ni-SiC, осажденным при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> в условиях вибрационного перемешивания. Из рисунка видно, что карбид кремния включается в металлическую матрицу практически равномерно. Размеры включенных частиц составляют менее 7 мкм, более крупные частицы практически не встречаются. Это коррелирует с гранулометрической кривой, так как количество частиц с размерами более 7 мкм в исходном порошке не превышает 5 об. %.

При электроосаждении композиционных покрытий Ni-SiC с наложением вибрации повышение плотности тока приводит к увеличению выхода по току. Это наблюдается как для концентрации карбида кремния в электролите 5 г/л, так и для 15 г/л, рисунок 5.5а. Вероятно, при меньшей плотности тока частицы карбида кремния частично блокируют поверхность, затрудняя рост металла.

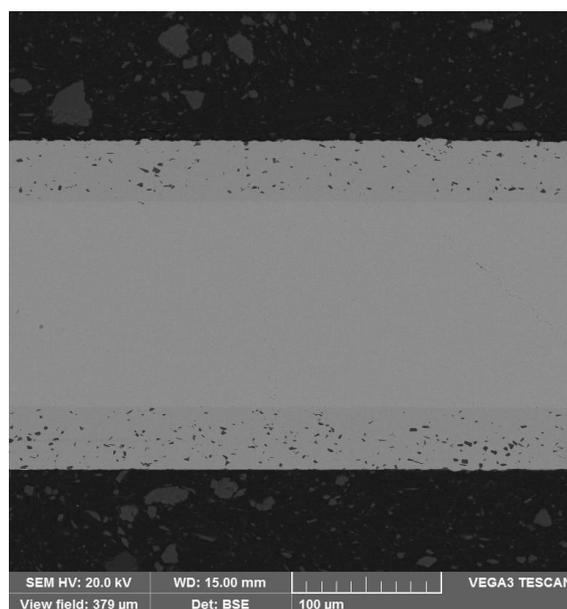


Рисунок 5.4 – Поперечное сечение образца с покрытием Ni-SiC, полученного в условиях вибрационного перемешивания

Анализ снимков поверхности покрытий показал, что повышение количества SiC в электролите закономерно приводит к повышению его количества в покрытии. При этом с увеличением плотности тока количество включений карбида кремния слабо изменяется при малой концентрации частиц SiC в электролите и значительно снижается при большей концентрации, рисунок 5.5б. В обоих случаях это сопровождается возрастанием выхода

по току. Очевидно, это обуславливается тем, что скорость роста металлической фазы определяется законом Фарадея, а скорость внедрения включений карбида кремния в большей степени зависит от перемешивания потоками, создаваемыми вибрацией перфорированной площадки, параметры которой в данном опыте были постоянными. Соответственно, чем выше скорость восстановления ионов металла, тем ниже содержание частиц SiC.

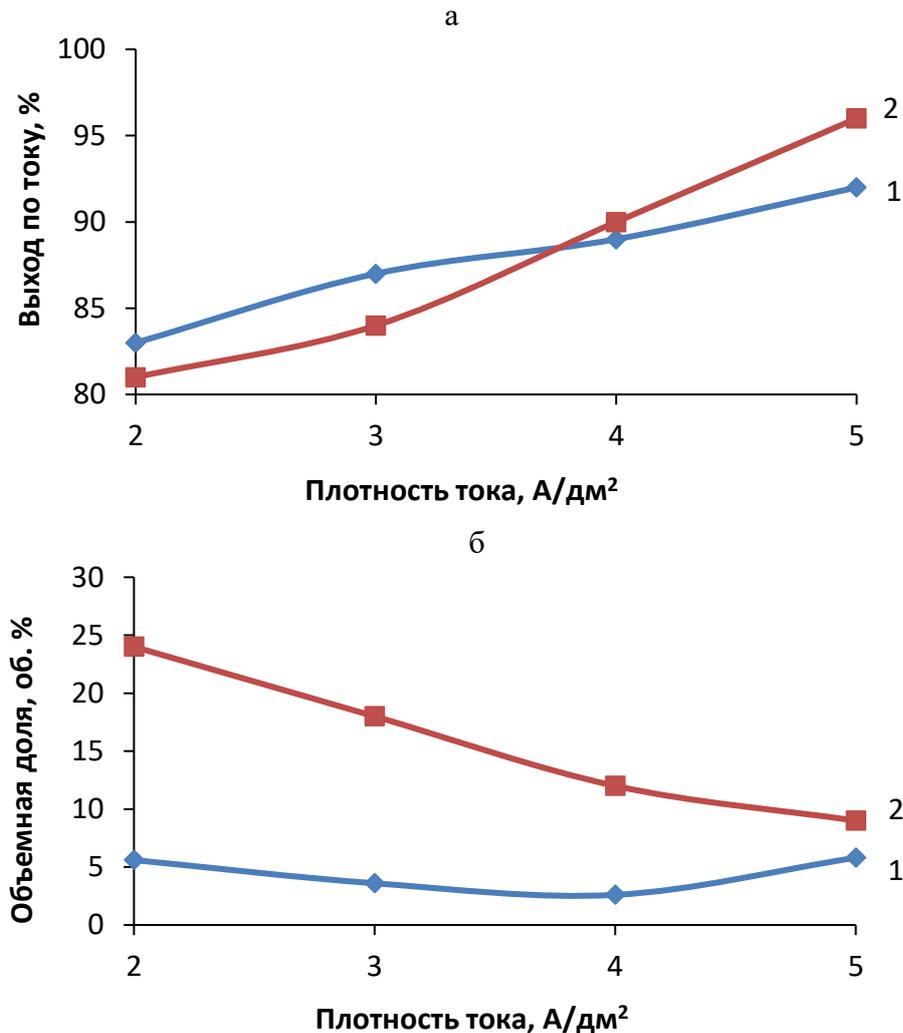


Рисунок 5.5 – Влияние плотности тока на выход по току композиционного покрытия (а) и объемное содержание карбида кремния (б) в условиях вибрационного перемешивания при различной концентрации SiC: 1 – 5 г/л; 2 – 15 г/л

При плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> и содержании карбида кремния в электролите 15 г/л удастся осадить покрытие с 24 об. % SiC. При перемешивании магнитной мешалкой в схожих условиях при размере частиц 5 мкм и 20 г/л порошка карбида кремния в покрытие включается примерно 17 об. % SiC [378]. Таким образом, электроосаждение композиционных покрытий из вибрационно-стабилизированного электролита

обеспечивает более эффективную доставку частиц карбида кремния к поверхности катода, чем роторные мешалки.

Исследование элементного состава поперечного сечения композиционных покрытий показало отсутствие посторонних примесей в полученном композите и, что особенно важно, кислорода, рисунок 5.6. Это говорит том, что все наблюдаемые включения являются чистым SiC, гидроксидов никеля не наблюдается. Это же подтверждается рентгеновской дифрактограммой полученного композиционного покрытия, рисунок 5.7.

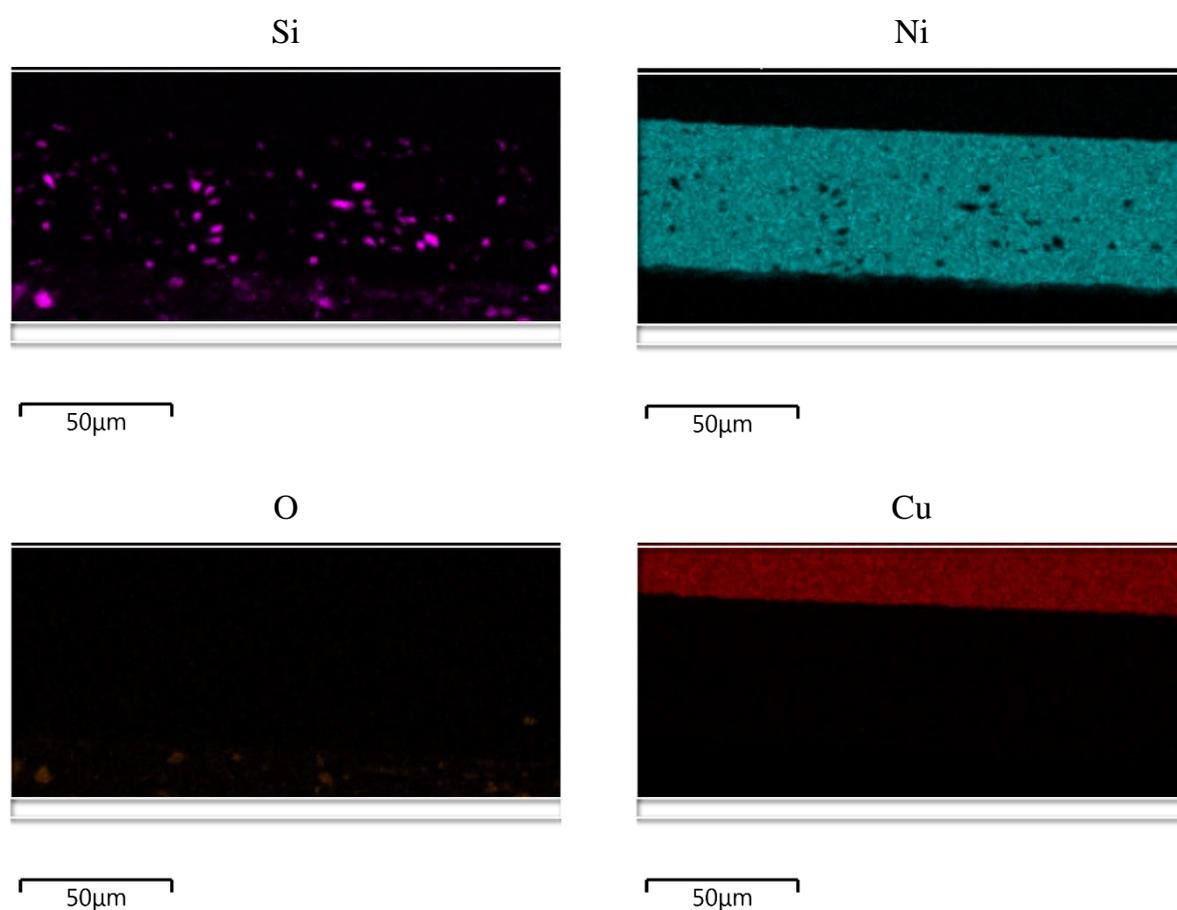


Рисунок 5.6 – Карты распределения элементов в покрытии Ni-SiC на микрошлифе

Первые измерения микротвердости показали, что такие покрытия демонстрируют значения до 14,2 ГПа, хотя более детальные измерения выявили, что величина этого параметра распределена по поверхности образцов неоднородно и варьируются в широком диапазоне. Минимальное значение микротвердости составило 3,1 ГПа, что соответствует матричному материалу. Это объяснимо с учетом микроструктуры покрытия, в которой наблюдаются крупные скопления кристаллов SiC, рисунок 5.8а. В сущности, для данного

композиция измеряемая микротвердость зависит от того, какое количество кристаллов карбида кремния встретится на пути индентора микротвердомера при измерении. Многократные измерения в различных зонах на поверхности образца позволили установить некоторое усредненное значение микротвердости, которое составляет 6,7 ГПа.

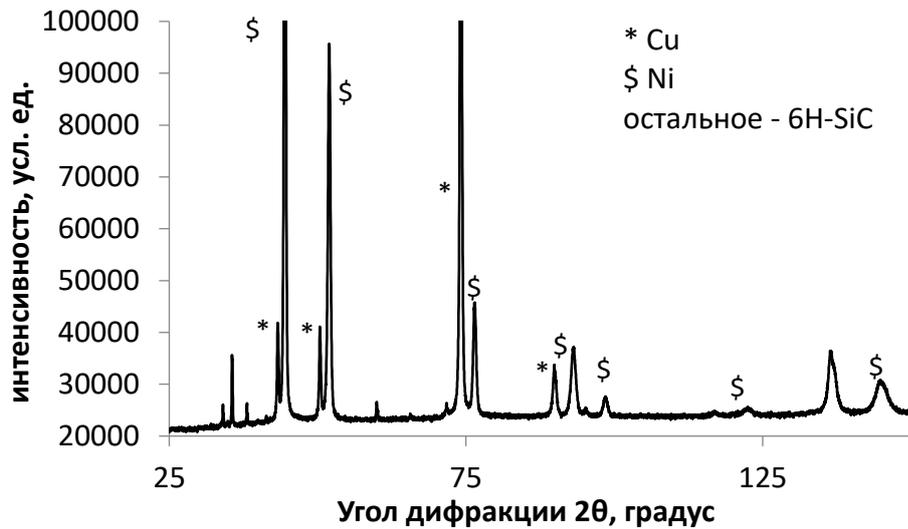


Рисунок 5.7 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ni-SiC

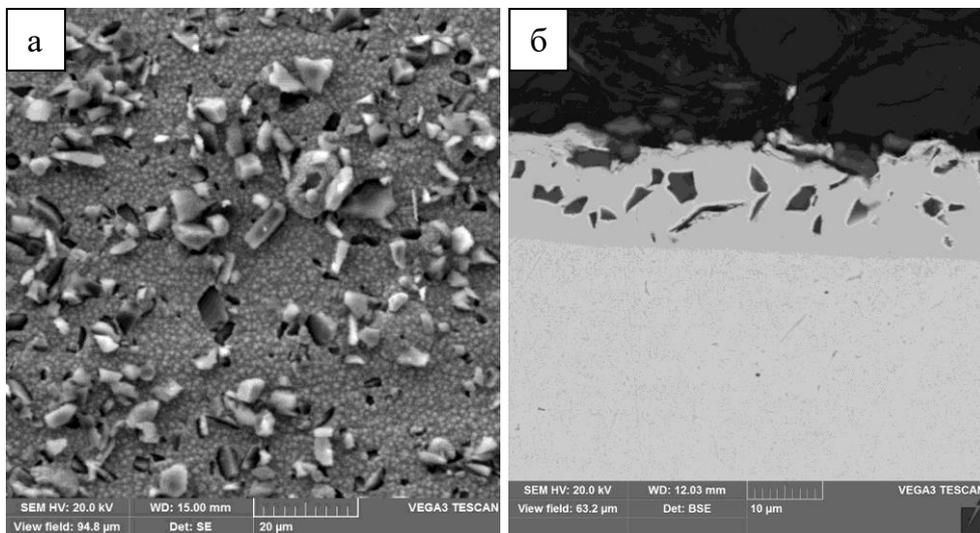


Рисунок 5.8 – Микроструктура поверхности композиционного покрытия Ni-24 об. % SiC, полученного при 2 А/дм<sup>2</sup> за 20 мин: а) вид сверху; б) поперечное сечение

При электроосаждении композиционного покрытия Ni-SiC в условиях вибрационно-стабилизированного слоя формируются матовые серые покрытия. Полученные карты распределения элементов, рисунок 5.9, показывают, что участки с повышенным содержанием углерода соответствуют таковым для повышенного

содержания кремния. С понижением частоты колебаний вибрирующей площадки наблюдается существенное увеличение плотности распределения частиц SiC в композиционном покрытии.

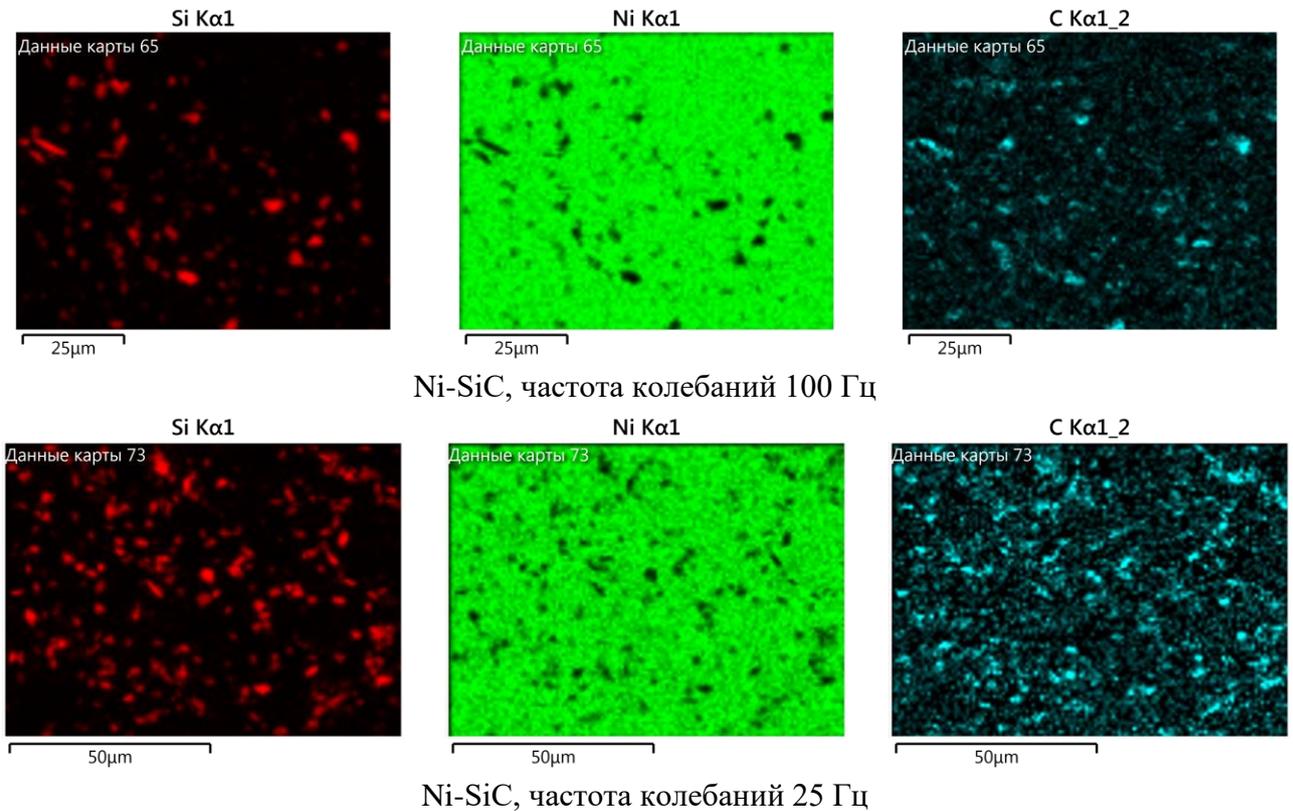


Рисунок 5.9 – Карты элементов для образцов покрытия Ni-SiC, полученного при различных частотах колебаний

Как показано на рисунке 5.10а, с ростом частоты происходит планомерное снижение объемной доли армирующих частиц. Так, при 10 Гц содержание в покрытии SiC составило 26 об. %, а при 100 Гц снизилось до 13 об. %. Это соответствует наблюдениям авторов [379], в соответствии с которым количество включений снижается с увеличением энергии вибрации. Выход по току композиционных покрытий при этом весьма невелик и в исследованном диапазоне частот не превышает 82 %. При этом наблюдается слабая зависимость выхода по току композита от частоты колебаний, рисунок 5.10б, согласно которой при повышении частоты выход по току несколько растет.

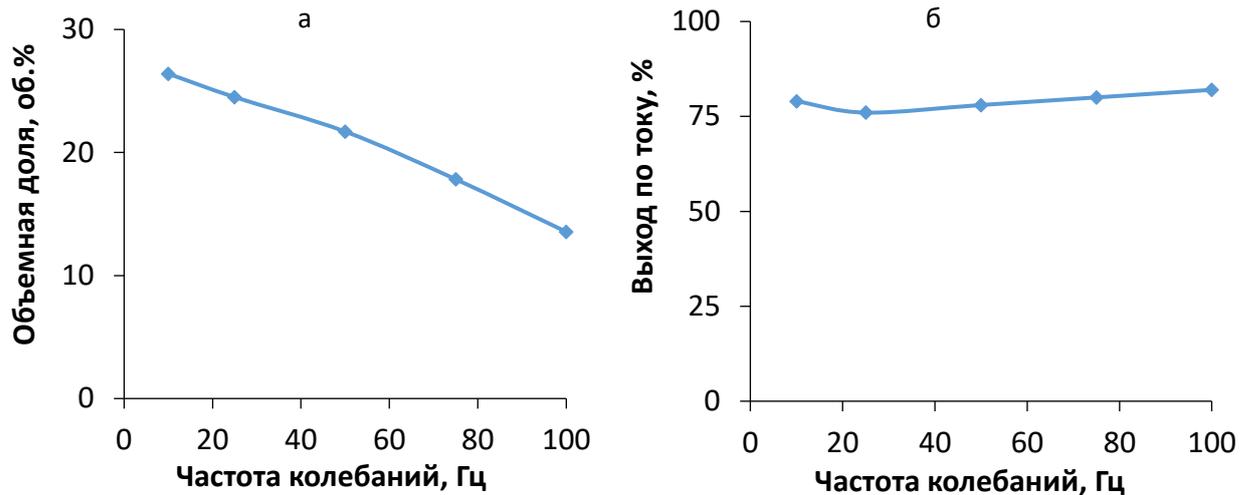


Рисунок 5.10 – Влияние частоты колебаний на объемное содержание карбида кремния размерности М5 (а) и выход по току композиционного покрытия (б)

Очевидно, что выход по току в случае осаждения КЭП определяется двумя составляющими: фарадеевским процессом осаждения металлической матрицы и включением частиц SiC. С одной стороны, самой очевидной причиной такого поведения системы может быть формирование диффузионного барьера из частиц карбида кремния в прикатодном слое электролита. Формирование подобных пленок вызывает существенное торможение катодных процессов [380, 381], что способствует обогащению растущего покрытия дисперсной фазой. Повышение частоты колебаний в данном случае приводит к снижению плотности адсорбционной пленки из карбида кремния и ослабляет диффузионный барьер, увеличивая выход по току. С другой стороны, возможен абразивный износ никелевого слоя за счет движения частиц вдоль поверхности покрытия. Однако влияние этого фактора пренебрежимо мало.

Изменение амплитуды колебаний неоднозначно влияет на скорость формирования покрытий. Выход по току покрытия при слишком высокой амплитуде 3 мм весьма низок для ванны Уоттса и составляет 69 %, рисунок 5.11а. Вероятно, при таких условиях скорость движения потоков электролита становится настолько велика, что покрытие подвергается воздействию абразивных частиц. Кроме того, высокая скорость движения электролита затрудняет фиксацию частиц SiC на поверхности растущего никеля, что снижает прирост массы образца во время электролиза. Исследование содержания карбида кремния в покрытии с обеих сторон плоских образцов показало, что с увеличением амплитуды колебаний повышается содержание SiC в покрытии с 23 до 35 об. %, то есть

примерно в 1,5 раза. Вместе с этим появляется разница между количеством SiC, внедренного в никелевую матрицу на разных поверхностях образцов. Как видно из рисунка 5.11б, этот разброс существенно увеличивается с возрастанием амплитуды. Очевидно, что данное явление зависит от геометрии ванны и покрываемой детали, расположения образца относительно дна ванны и других факторов, оказывающих влияние на формирование потоков электролита. Поэтому, несмотря на то что повышение амплитуды колебаний позволяет локально повысить содержание включений SiC, обеспечивать равномерность распределения армирующей фазы в таких условиях затруднительно. Соответственно, превышение амплитуды колебаний величины в 1 мм нежелательно.

Увеличение концентрации частиц карбида кремния в объеме электролита закономерно повышает его объемную долю в покрытии, однако начиная с определенной концентрации SiC это влияние ослабевает и кривая выходит на насыщение, рисунок 5.12. При оптимальных условиях вибрационного перемешивания эта величина составляет примерно 100 г/л. Соответственно, для достижения максимальной объемной доли частиц в покрытии нет необходимости превышать это значение.

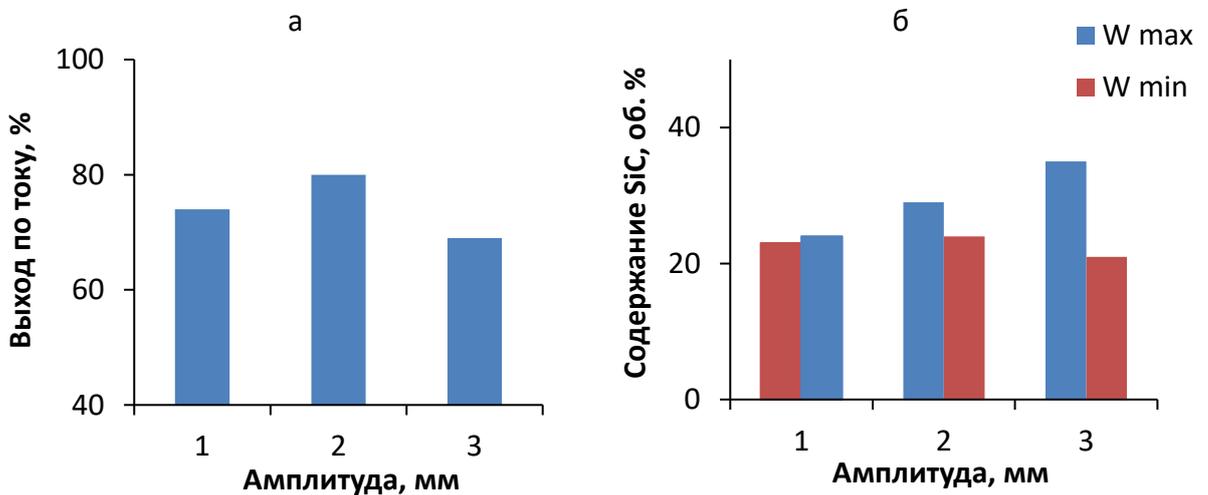


Рисунок 5.11 – Влияние амплитуды колебаний на выход по току покрытия (а) и объемное содержание в нем карбида кремния (б) при частоте 50 Гц

Микротвердость покрытия Ni-SiC практически линейно зависит от объемной доли SiC, рисунок 5.13, и достигает величин порядка 7,0 ГПа. При определении микротвердости было обнаружено редкие, но существенные превышения ее среднеквадратичной величины. При индентировании плотных скоплений частиц SiC

значения микротвердости достигали 14,5 ГПа. Для построения кривой, приведенной на рисунке 5.13, такие значения микротвердости во внимание не принимались.

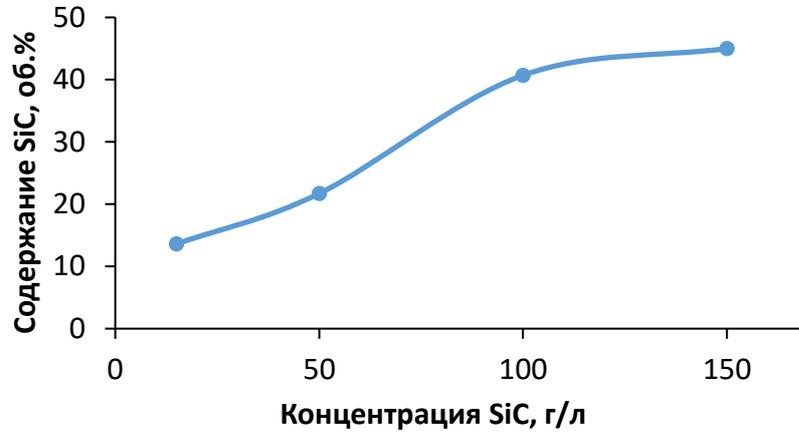


Рисунок 5.12 – Влияние концентрации порошка SiC фракции M5 в электролите на его объемную долю в покрытии

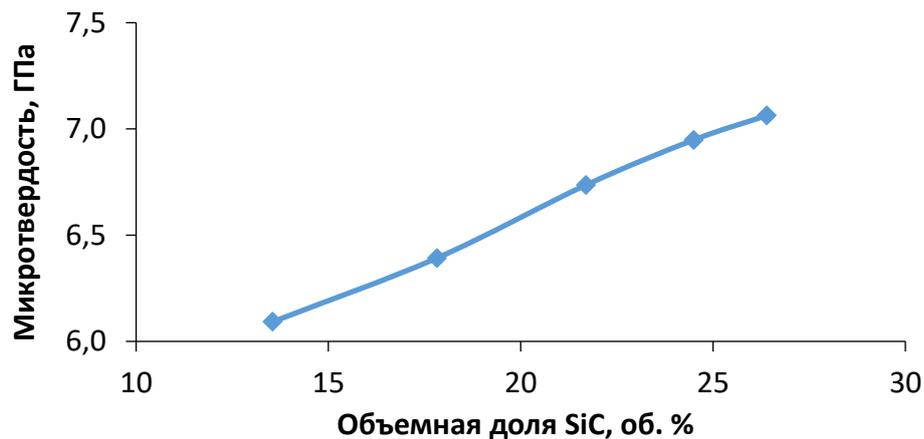


Рисунок 5.13 – Влияние содержания карбида кремния фракции M5 в покрытии на микротвердость

На основании полученных результатов можно констатировать, что параметры вибрации оказывают существенное влияние как на состав композиционного покрытия, так и на его свойства. Для получения покрытий с равномерным распределением SiC и высокой объемной долей оптимальным режимом является частота 10–25 Гц и амплитуда не более 1 мм, что обеспечивает микротвердость композиционного покрытия 7,0 ГПа.

### 5.1.2 Осаждение композиционных покрытий Ni-SiC из электролита с субмикронным размером частиц

Для исследования соосаждения субмикронных частиц SiC с никелем использовали порошок, отличающийся от предыдущего технологией производства. Как видно из рисунка 5.14, его частицы имеют как осколочную, так и сферическую форму. Гранулометрические исследования порошка показывают, что частицы порошка имеют размер от 0,6 до 2,5 мкм, рисунок 5.15.

В системе с субмикронным порошком карбида кремния даже без наложения перемешивания или вибрации включение карбида кремния в никелевую матрицу происходит более равномерно, чем в случае микрометрового порошка М5, что подтверждается исследованием покрытия, осажденного на плоский катод, расположенный в ванне под углом (аналогично описанному в 5.1.1). На стороне, обращенной к зеркалу электролита, обнаруживается до 15,4 об. % SiC, в то время как на противоположной – 14,4. Структура поверхности покрытия, осажденного на обеих сторонах такого катода, приведена на рисунке 5.16. Очевидно, что в системе с таким мелким порошком скорость седиментации намного ниже, и на процесс доставки порошка к катоду начинают влиять электрофоретические силы.

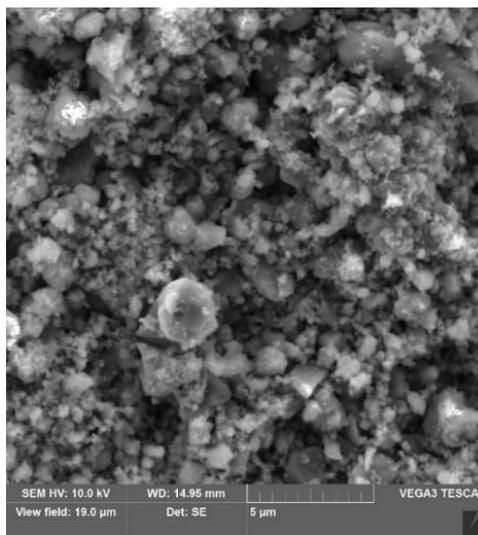


Рисунок 5.14 – Форма частиц субмикронного порошка карбида кремния



Рисунок 5.15 – Гранулометрический состав субмикронного порошка SiC

Как показали измерения  $\zeta$ -потенциала частиц карбида кремния в электролите с малым их содержанием, изоэлектрическая точка наблюдается примерно при pH 3,0. При величине pH исследуемого электролита 2,3 значение  $\zeta$ -потенциала составляло +4,5 мВ, что, хоть и недостаточно для стабилизации коллоидной системы, может вызывать слабую миграцию частиц к катоду.

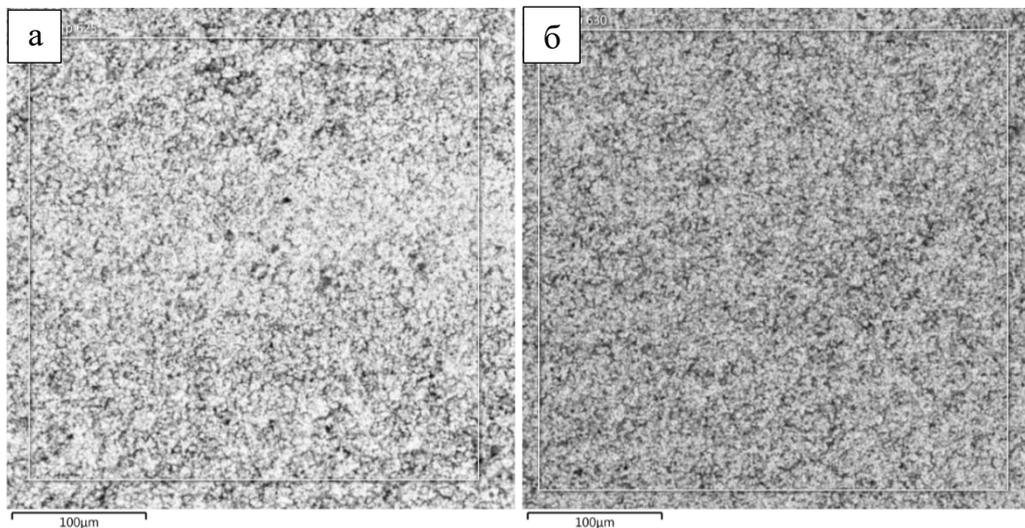


Рисунок 5.16 – Изображения поверхности образца покрытия, осажденного на медную пластину, расположенную под углом 45°: а) сторона, обращенная к дну ванны; б) сторона, обращенная к зеркалу электролита

Длительное использование электролита с субмикронным SiC оказалось невозможным из-за седиментации частиц. Наблюдения показали, что уже через сутки электролит становится абсолютно прозрачным, а карбид кремния оседает на дно ванны.

Следовательно, и к системе с субмикронным порошком также необходимо применять перемешивание.

В отличие от осаждения композиционного покрытия с микрометровым порошком SiC, увеличение частоты приводит к равномерному повышению объемной доли армирующей фазы, рисунок 5.17а, которое при 100 Гц достигает 22,8 %. Вместе с тем выход по току покрытия не снижается с увеличением частоты, рисунок 5.17б, то есть блокировки поверхности растущего покрытия не происходит.

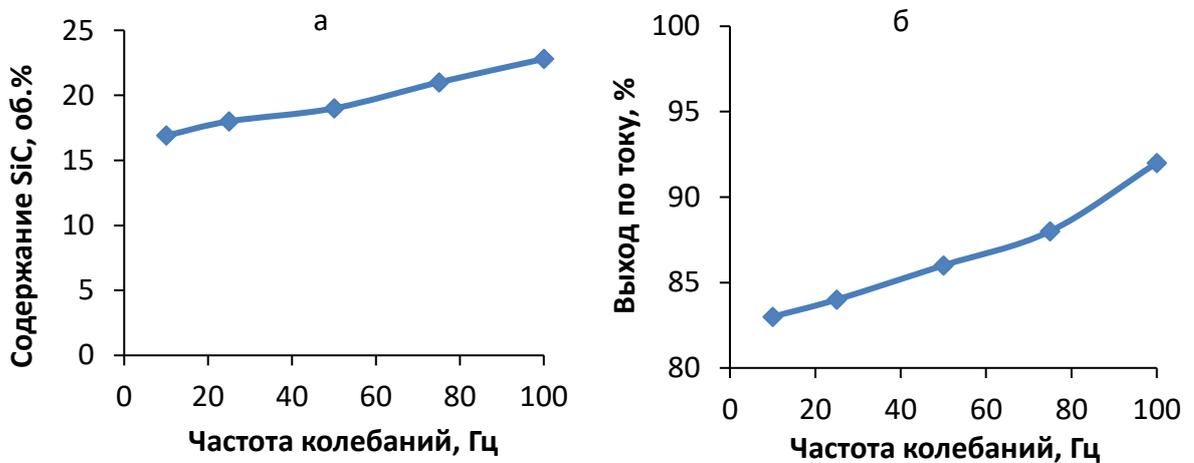


Рисунок 5.17 – Влияние частоты колебаний на объемную долю карбида кремния (а) и выход по току покрытия Ni-SiC при осаждении из электролита с субмикронным порошком

При увеличении амплитуды колебаний картина резко меняется. Выход по току покрытия уже при амплитуде 2 мм снижается до 33 % и при 3 мм до 29 %, рисунок 5.18а. Вместе с тем содержание карбида кремния в покрытии возрастает до 29 и 33 объемных процентов соответственно, рисунок 5.18б. Снижение выхода по току с повышением амплитуды колебаний объясняется настолько существенной интенсификацией подвода частиц карбида кремния, что растущий никель не успевает их поглощать. С учетом положительного  $\zeta$ -потенциала частиц SiC это приводит к формированию плотной пленки, затрудняющей диффузию ионов никеля, но позволяющей протекать побочной реакции выделения водорода. В целом увеличение объемной доли SiC в покрытии при увеличении амплитуды колебаний с 1 до 3 мм составило 1,7 раза.

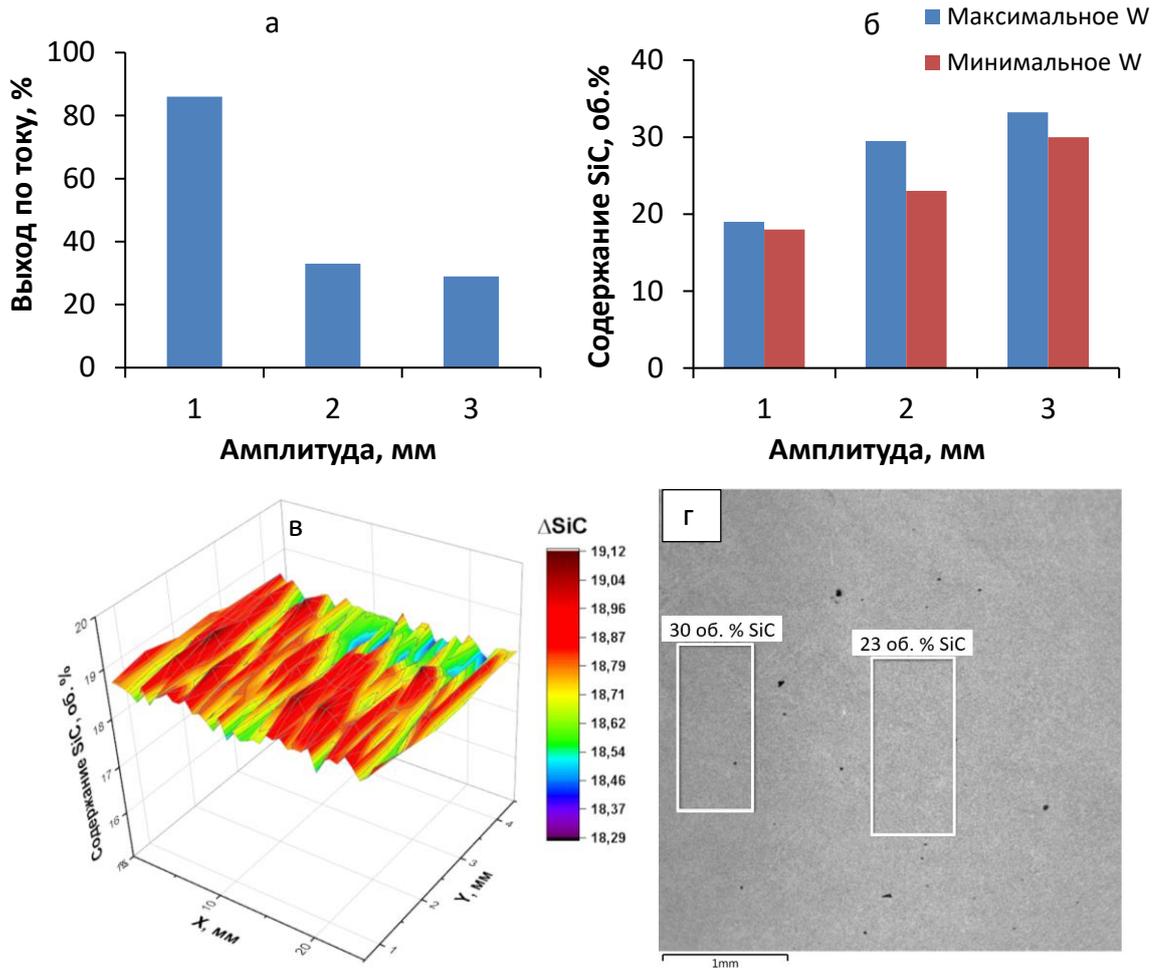


Рисунок 5.18 – Влияние амплитуды колебаний на выход по току покрытия (а), содержание карбида кремния (б) при осаждении из электролита с субмикронным порошком, карта распределения SiC по поверхности образца, полученного при амплитуде 1 мм (в) и граница между зонами с различным содержанием SiC (г) на поверхности образца, полученного при амплитуде колебаний 2 мм. Концентрация порошка 50 г/л, частота колебаний 50 Гц

По результатам сканирования химического состава множества локальных участков поверхности покрытия, распределенных на площади 26,0×4,5 мм, была построена представительная карта объемной доли SiC для образца, осажденного при амплитуде колебаний 1 мм. Анализ карты показал, что разброс содержания армирующей фазы в этих условиях не превышает 0,8 об. %. Тем не менее так же, как и в случае осаждения КЭП из электролита с микрометровым порошком, повышение амплитуды колебаний приводит к увеличению неоднородности в распределении частиц карбида кремния по поверхности покрытия, что по-видимому, является общей закономерностью для данного метода перемешивания. Даже при визуальном обследовании образцов на их поверхности обнаруживаются более светлые участки, в которых локальный поэлементный анализ выявляет пониженное содержание кремния, рисунок 5.18г. Очевидно, что это

обусловлено появлением локальных потоков электролита, скорость которых слишком высока и не позволяет частицам SiC закрепиться на катоде. Исходя из этих наблюдений, следует заключить, что повышение амплитуды колебаний вибрационного перемешивания, хоть и позволяет повысить содержание SiC, снижает равномерность включения частиц и локально, непредсказуемо искажает структуру покрытия, что особенно скажется на деталях сложной формы. Соответственно, интенсификация доставки частиц твердой фазы при вибрационном методе перемешивания за счет увеличения амплитуды является нежелательным приемом.

Исследование зависимости объемной доли субмикронного карбида кремния от его концентрации в электролите-суспензии было проведено при частоте колебаний вибрационной мешалки 100 Гц и амплитуде 1 мм. Полученные данные представлены на рисунке 5.19.

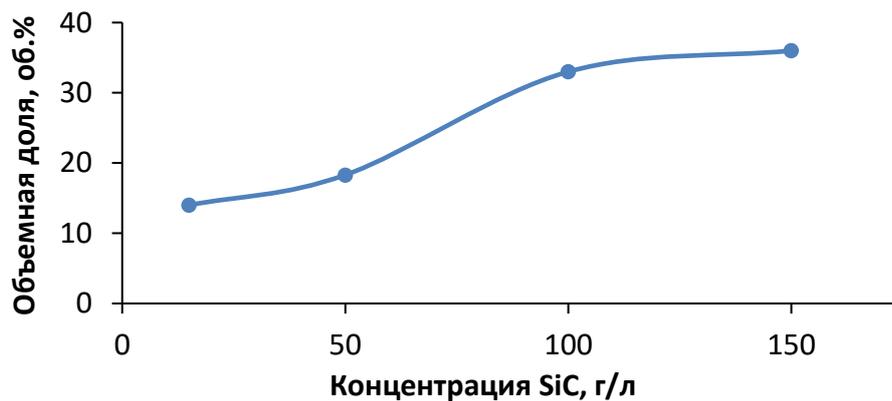


Рисунок 5.19 – Влияние концентрации частиц субмикронного порошка SiC в электролите на его объемную долю в покрытии

Увеличение концентрации субмикронного порошка карбида кремния в электролите ожидаемо повышает объемную долю армирующей фазы в покрытии. Так же, как и в случае с порошком карбида кремния фракции M5, зависимость нелинейна, и содержание субмикронного SiC выходит на насыщение при концентрации карбида кремния в электролите 100 г/л. Микротвердость покрытия возрастает с повышением объемной доли SiC с выходом на плато при содержании частиц SiC примерно 23 об. %, достигая величин 7,2–7,3 ГПа, рисунок 5.20.

В целом зависимости объемной доли частиц SiC от его концентрации в электролите близки для микрометрового и субмикронного порошков, рисунки 5.12 и 5.19. Это

позволяет предположить, что при частоте колебаний мешалки, оптимальной для каждой дисперсности порошка, доставка частиц к поверхности катода определяется одним и тем же механизмом – конвекцией.

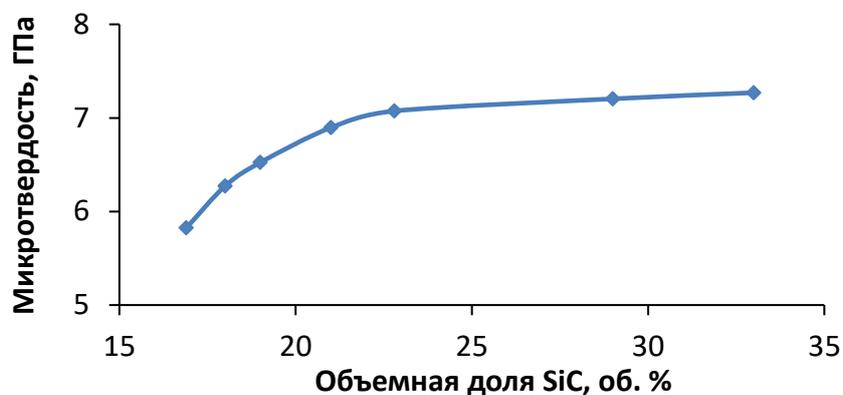


Рисунок 5.20 – Влияние объемной доли субмикронного карбида кремния на микротвердость композиционного покрытия Ni-SiC

Исследования структуры поверхности покрытий, проведенные с помощью электронного микроскопа, выявляют существенный рельеф. Поверхность покрытия имеет своеобразные коралловидные образования (или кораллиты), не характерные для гальванических никелевых слоев, рисунок 5.21.

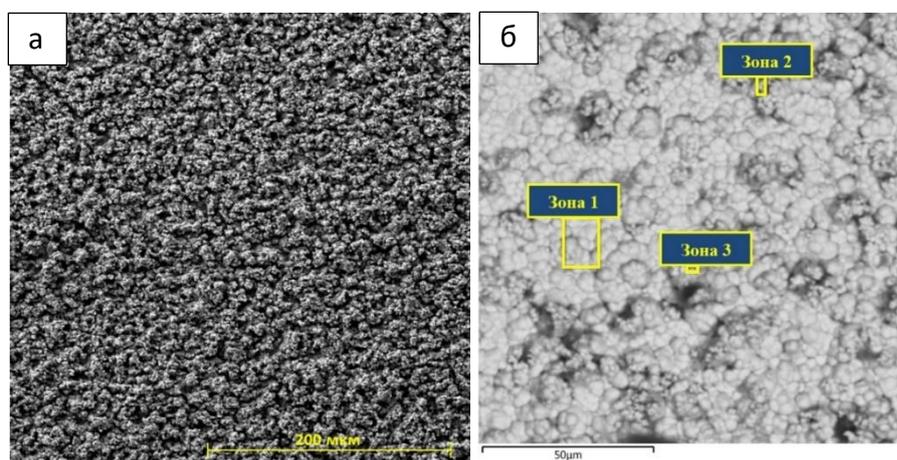


Рисунок 5.21 – Структура поверхности композиционного покрытия Ni-SiC, осажденного при частоте вибрации 50 Гц и амплитуде 1 мм (а) и зоны исследования химического состава структурных элементов покрытия (б)

Более детальное исследование поверхности осажденных КЭП при большом увеличении не позволяет выявить наличие частиц карбида кремния на поверхности. Это косвенно говорит о том, что все частицы SiC находятся под слоем металла, достаточно

тонким для того, чтобы энергодисперсионный анализатор смог зафиксировать присутствие кремния. По-видимому, используемый субмикронный порошок SiC обладает поверхностной проводимостью, что и позволяет никелю расти на поверхности каждой частицы. Кроме того, в промежутках между кораллоподобными образованиями поверхность имеет структуру классического никелевого гальванопокрытия, полученного без добавок, рисунок 5.21б.

Для определения локального химического состава структурных элементов покрытия выбрали три зоны по следующему принципу: зона 1, не относящаяся к кораллитам, зона 2, охватывающая кораллит, и зона 3, расположенная вблизи кораллита. Определение локального химического состава отдельных элементов, выявляемых при большом увеличении, таблица 5.1, в зонах 1 и 3 фиксирует преимущественно никель и незначительное количество кремния. В зоне 2, напротив, обнаруживается существенное содержание кремния до 21,6 ат. %, что говорит о локализации частиц SiC в структуре кораллитов.

Таблица 5.1 – Химический состав отдельных элементов поверхности композиционного покрытия, приведенных на рисунке 5.22

Зона сканирования	Si, ат. %	Ni, ат. %
Зона 1	3,2	96,8
Зона 2	21,6	78,4
Зона 3	3,5	96,5

Карта распределения элементов выявляет микронеоднородности в распределении частиц SiC, рисунок 5.22. Вероятно, это связано с тем, что в условиях проведенного эксперимента карбид кремния переносится к поверхности катода некими слабо связанными агломератами, которые, попадая на поверхность катода, распадаются на отдельные частицы, вероятно, в процессе захвата растущим металлом. Аналогичная структура наблюдается и при внедрении субмикронной фракции при соосаждении наноразмерного карбида кремния с никелем из сульфатного электролита [267], при осаждении композита Ni-MoS<sub>2</sub> [290].

На картах распределения элементов прослеживается обратная корреляция локальных концентраций никеля и кремния с углеродом. Таким образом, в точках карты,

свободных как от кремния, так и от углерода, наблюдается максимальная концентрация никеля. Иными словами, несмотря на кажущееся отсутствие частиц SiC на поверхности, они присутствуют в покрытии, но под металлической поверхностью.

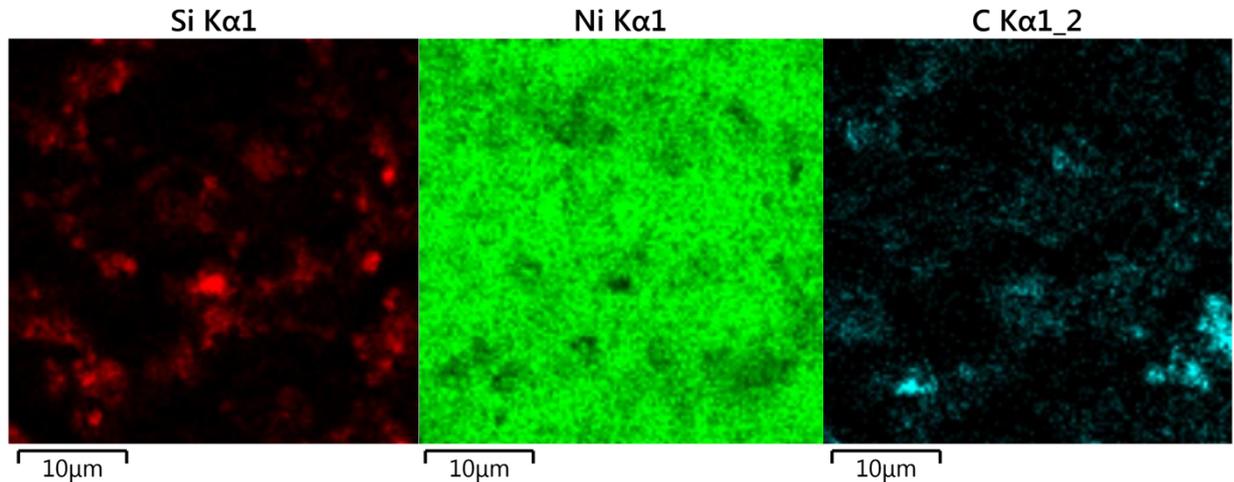


Рисунок 5.22 – Карты распределения элементов по поверхности покрытия Ni-SiC, осажденного при частоте 50 Гц и амплитуде колебаний 1 мм. Содержание SiC – 19 об. %.

Отсутствие видимых частиц карбида кремния на поверхности покрытия, значительное количество кремния в кораллитах и его практически полное отсутствие в промежутках между ними позволяет заключить, что формирование композиционного покрытия в данной системе протекает через образование вышеупомянутых кораллитов, которые состоят из агломератов частиц SiC, покрытых тонкой пленкой металлического никеля.

Для проверки этого предположения была подготовлена серия поперечных микрошлифов композиционных покрытий, полученных при различных частотах колебаний и содержащих, соответственно, различное количество карбида кремния. Результаты исследования покрытий приведены на рисунке 5.23. Как видно из приведенных изображений поперечных шлифов, покрытия имеют крайне неоднородную структуру и толщину. Частицы карбида кремния локализованы преимущественно в утолщениях покрытия, в то время как между ними они практически отсутствуют. Частицы SiC собраны в своего рода металлокерамические кластеры. Кроме того, на представленных изображениях четко фиксируются частицы SiC, покрытые тонкой

пленкой металла, рисунок 5.23в, 5.23г, 5.23е. Это подтверждает предположение о наличии поверхностной электропроводности частиц.

Схема формирования композиционных покрытий с радиальным ростом металла на поверхности проводящих частиц описана Р. С. Сайфуллиным [3]. Он констатирует, что использование электропроводящих частиц для формирования КЭП значительно увеличивает шероховатость покрытия. К таким материалам можно отнести, например, графит,  $\text{MoS}_2$ . Рельеф поверхности покрытий  $\text{Ni-SiC}$ , полученных в данном исследовании, согласуется с этой схемой.

Радиальный рост металла на частицах объясняет причину формирования специфической структуры поверхности КЭП. Как было предположено выше, субмикрометровые частицы  $\text{SiC}$  в электролите существуют в виде агломератов. Этому способствует низкий  $\zeta$ -потенциал частиц, обусловленный высокой концентрацией солей в электролите, и значительная поверхностная свободная энергия, свойственная субмикрометровым и наноразмерным порошкам. Эти агломераты перемещаются вместе с потоками электролита, вызванными вибрацией перфорированной площадки в ванне, и контактируют с поверхностью образца, которая к тому времени уже покрыта слоем никеля некоторой толщины. Как только происходит контакт, частицы, входящие в состав агломерата, покрываются слоем никеля. Растущие кристаллы никеля разъединяют частицы, с одной стороны, обеспечивая доступ электролита внутрь агломерата, а с другой – фиксируют их положение относительно друг друга, образуя элемент композиционного покрытия – металлокерамический кластер. Хаотичное строение агломератов и приводит к тому, что кластеры, содержащие  $\text{SiC}$ , имеют столь причудливую форму. Следует отметить, что в случае использования более крупного порошка карбида кремния, не обладающего электропроводящими свойствами, подобного явления не наблюдается (раздел 5.1.1).

Такой механизм роста покрытий может спровоцировать их существенную пористость, особенно при больших толщинах, что ставит под сомнение целесообразность использования рассмотренного подхода к синтезу КЭП. С этой точки зрения актуальным является вопрос о структуре и свойствах покрытия, обладающего толщиной хотя бы 30–40 мкм.

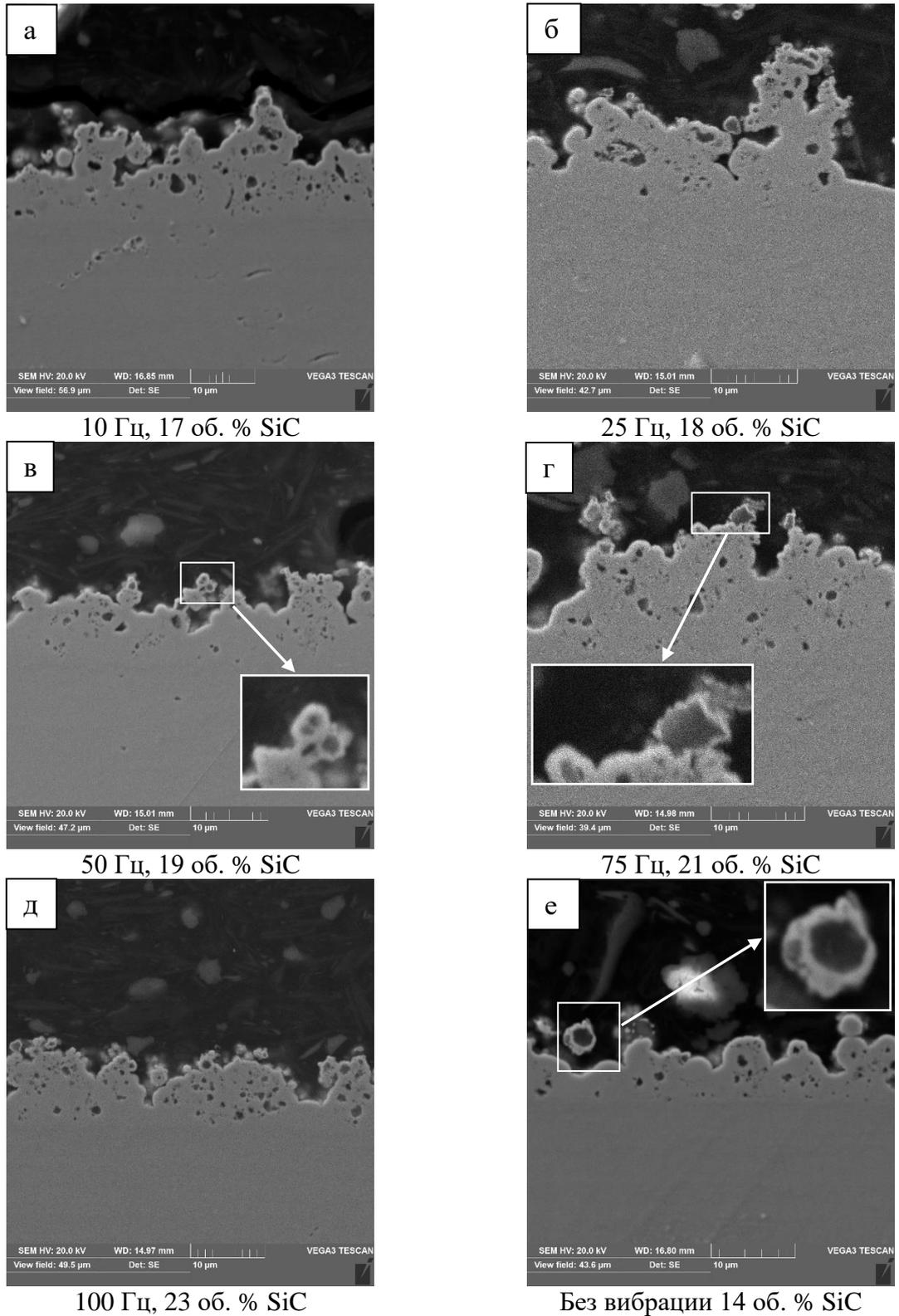


Рисунок 5.23 – Поперечные сечения образцов покрытия, осажденных при различной частоте колебаний в течение 20 мин

Исследования поперечных шлифов образцов, осажденных за продолжительное время 2,5 ч, показали, что формирующиеся композиционные покрытия, против ожидания, имеют высокую сплошность, то есть пористость, как сквозная, так и закрытая, отсутствует, рисунок 5.24а. На первый взгляд, карбид кремния распределен в объеме покрытия равномерно, однако детальное изучение изображения выявляет микронеоднородности. В сечении покрытия обнаруживаются зоны неправильной формы, практически свободные от частиц SiC, которые формируют неупорядоченную ячеистую структуру. Для удобства восприятия зоны без частиц SiC выделены полупрозрачной маской, рисунок 5.24б.

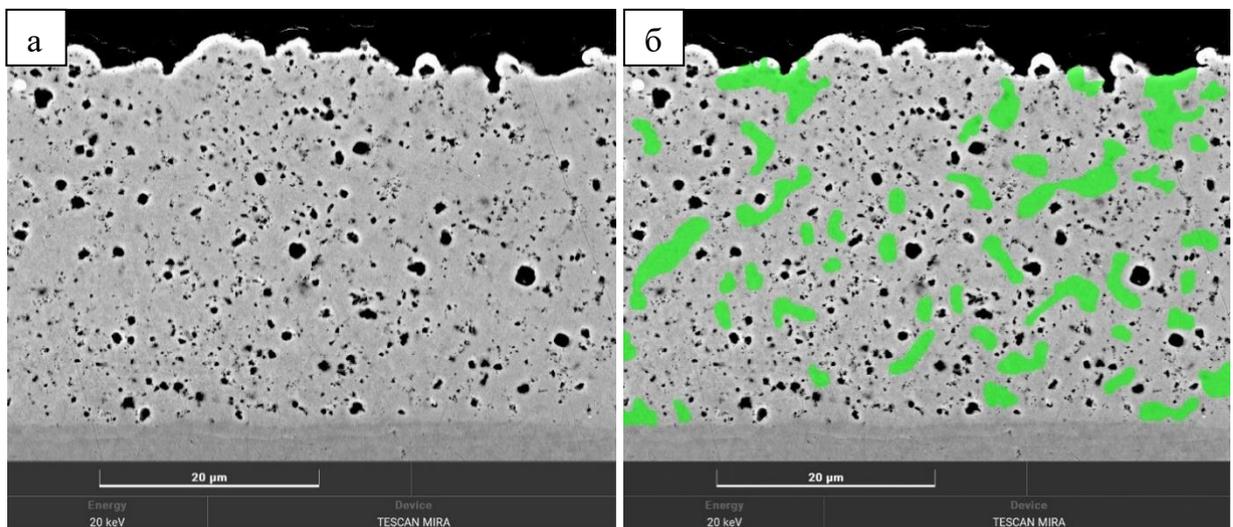


Рисунок 5.24 – Поперечное сечение композиционного покрытия, сформированного при продолжительном осаждении 2,5 ч при плотности тока  $2 \text{ A/дм}^2$  и частоте колебаний 50 Гц:  
а) исходное изображение; б) визуализация зон без частиц SiC

Проведенные металлографические исследования позволяют сделать предположение о механизме формирования структуры покрытия. Вынужденная конвекция электролита суспензии, вызванная вибрацией, доставляет все новые и новые агломераты из частиц SiC, которые, касаясь катода, фиксируются на поверхности, превращаясь в металлокерамические кластеры. Поскольку электропроводность этих кластеров существенно ниже, чем у чистого металлического никеля, локальные потенциалы на катоде перераспределяются, и захват новых агломератов становится менее вероятным. В то же время значительно повышается локальная плотность тока в промежутках между кластерами, и они заполняются никелем. На некоторой стадии

заполнения локальные потенциалы вновь перераспределяются, и фиксация агломератов SiC с последующим превращением их в металлокерамические кластеры вновь становится возможной. Таким образом, формируется своеобразная скелетная структура данного покрытия.

### 5.1.3 Микроструктура матрицы композиционных покрытий Ni-SiC

Для исследования строения композиционных покрытий Ni-SiC были получены образцы КЭП с обеими исследованными дисперсностями порошков карбида кремния. Покрытие осаждали при оптимальных режимах вибрации, определенных ранее для каждого типа порошка. Для сравнения было получено толстослойное никелевое покрытие из ванны Уоттса при вибрационном перемешивании и комнатной температуре. Это обеспечивало полную идентичность условиям получения исследуемых композиционных покрытий, что позволило достоверно сравнивать их структуры.

На рисунке 5.25 приведены карта качества фигур Кикучи и карта ориентировок кристаллов, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) для никелевого покрытия толщиной 120 мкм. Электроосажденное никелевое покрытие имеет характерную столбчатую структуру, ориентированную нормально поверхности катода. Размеры структурных элементов относительно велики и достигают примерно 25 мкм в длину. Большинство из этих элементов состоят из более мелких кристаллитов, размером до 5 мкм. Кроме того, совокупность ориентировок зерен в пределах проанализированного участка никелевого покрытия образует аксиальную текстуру с осью (1 1 0), лежащей нормально плоскости катода, рисунок 5.25в. Вблизи границы раздела зерна настолько малы, что их объемы оказываются недостаточными для эффективной генерации картин электронной дифракции. Это объясняется перенапряжением кристаллизации никеля в начале осаждения на чужеродной поверхности. Столбчатое строение никелевого покрытия начинается вблизи границы раздела, но при этом кристаллиты намного мельче, чем в объеме покрытия. Наличие данного так называемого переходного слоя характерно для гальванопокрытий, что обусловлено влиянием кристаллической решетки металла основы и адсорбционных явлений на рост покрытия. На основании ДОРЭ-карт установлено, что толщина переходного слоя составляет 3,2–3,5 мкм.

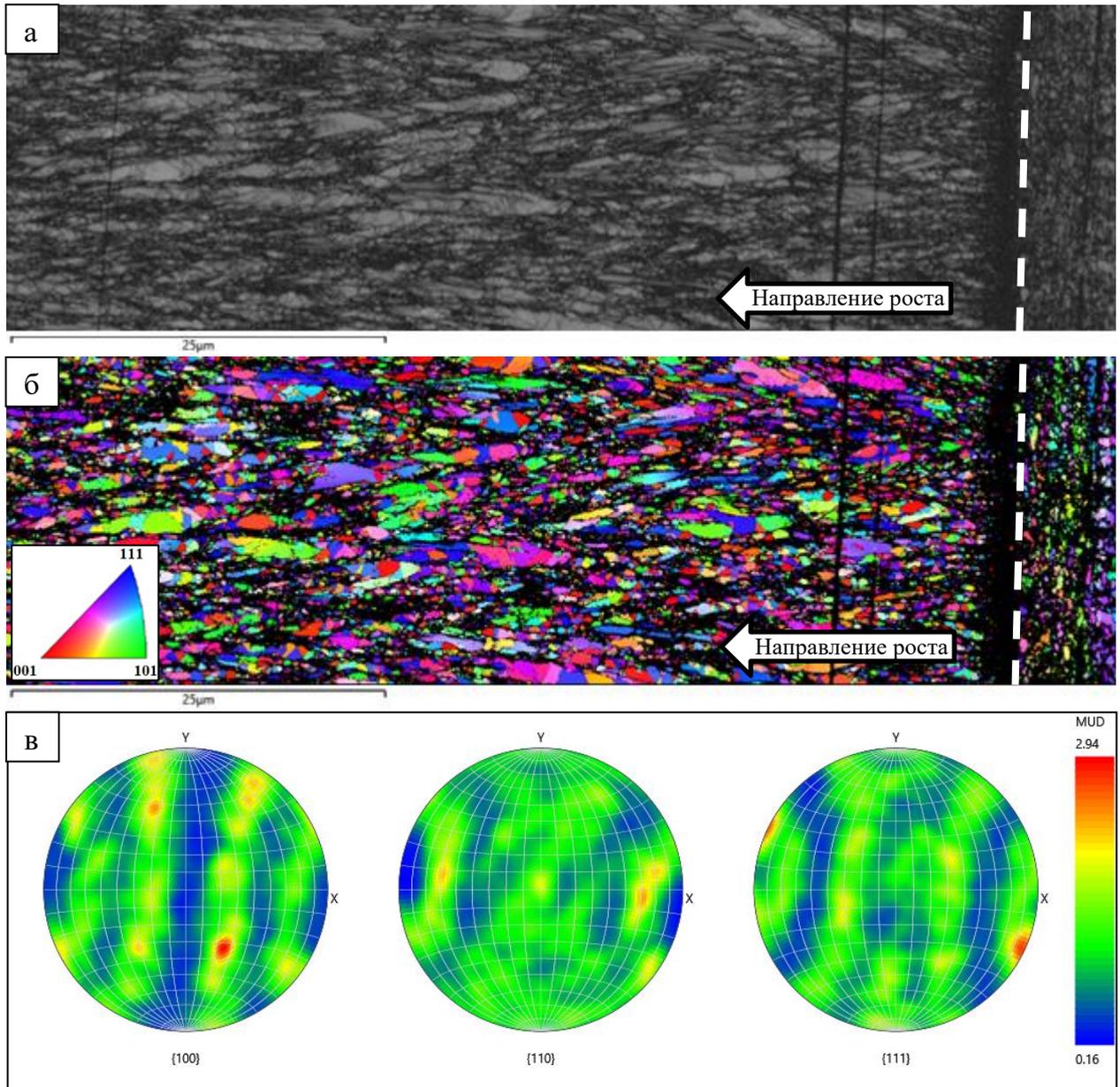


Рисунок 5.25 – Микроструктура никелевого покрытия: а) микроструктура, полученная в режиме контраста полос Кикучи; б) карта ориентировок кристаллов; в) полюсные фигуры

Микроструктура металлической матрицы в композиционном покрытии Ni-SiC с карбидом кремния фракции M5 радикально отличается от структуры никелевых покрытий, рисунок 5.26. Как видно из представленных карт, внедрение частиц в металлическую матрицу вызывает формирование мелкозернистой микроструктуры, в особенности вблизи частиц SiC. Вероятно, что вблизи границы раздела Ni/SiC скорость образования новых зерен становится выше скорости их роста вследствие перенапряжения кристаллизации металла на чужеродной поверхности, что приводит к образованию субмикронных зерен металла. По мере удаления фронта роста никеля от частиц SiC

размер зерна металла значительно увеличивается и начинает проявляться тенденция к формированию столбчатой структуры.

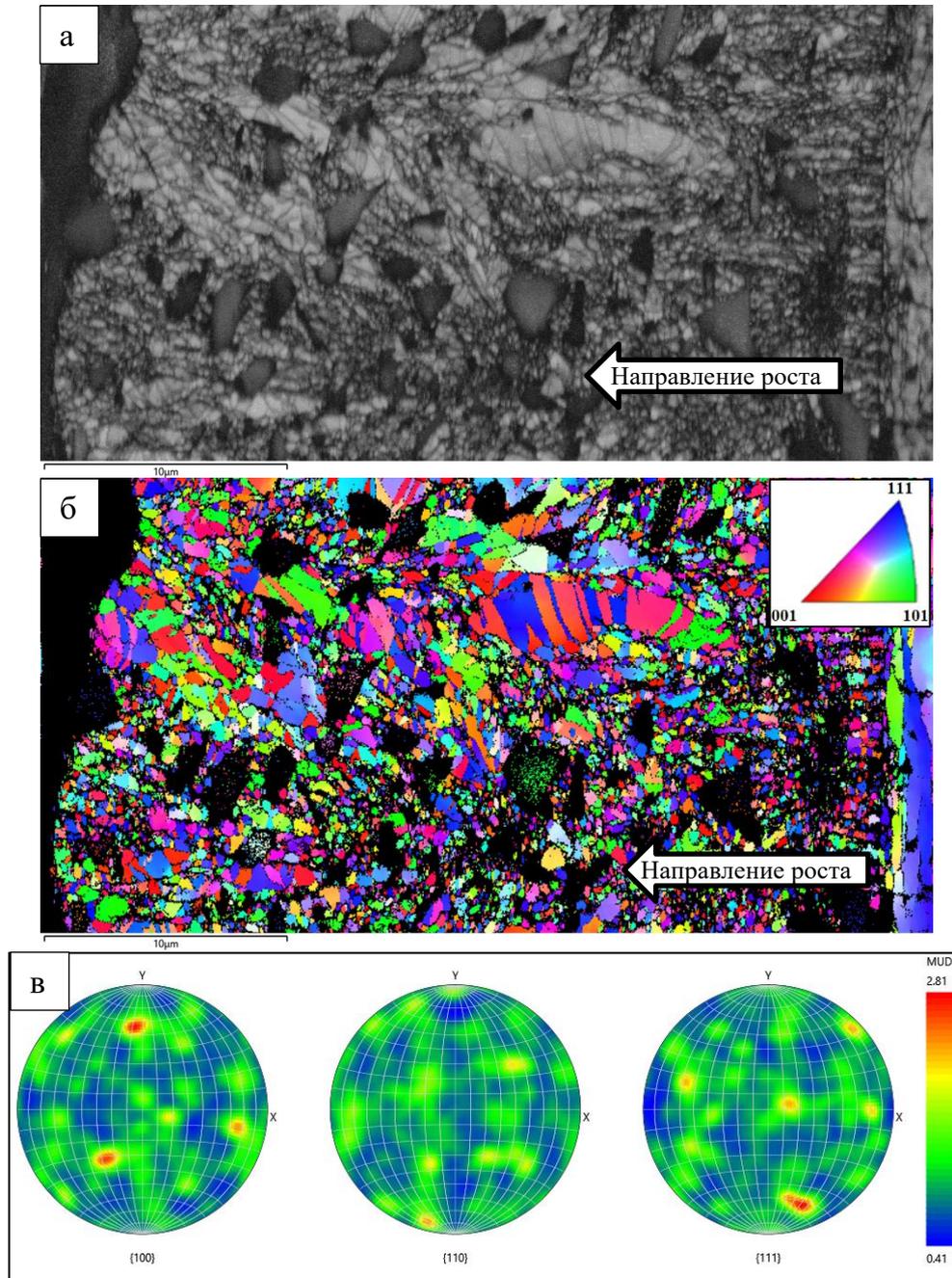


Рисунок 5.26 – Микроструктура композиционного покрытия Ni-SiC с фракцией карбида кремния M5: а) микроструктура, полученная в режиме контраста полос Кикучи; б) карта ориентировок кристаллов; в) полюсные фигуры

На границе раздела с медным катодом матрица имеет мелкодисперсную столбчатую структуру, которая стремится перейти к классическому строению для никелевого покрытия. Переходный слой стремится сохранить свою толщину 3,2–3,5 мкм,

однако адсорбция частиц SiC препятствует этому процессу и формируется структура из равноосных зерен с хаотичной ориентировкой, рисунок 3.26б.

В объеме КЭП наблюдаются крупные столбчатые элементы, наблюдаемые в гомогенном никелевом покрытии. В этих элементах металл стремится к эпитаксиальному росту, однако частицы карбида кремния, привносимые из электролита, прерывают этот процесс. Несмотря на наличие таких структурных элементов, анализ полюсных фигур не выявил какой-либо выраженной текстуры матричного металла, рисунок 5.26в, что говорит о малом объемном содержании столбчатых элементов. В объеме этих элементов обнаружены одиночные мелкие частицы карбида кремния, размером менее 1 мкм, с зернограничным расположением. Это свидетельствует в пользу того, что внедрение одиночной частицы малого размера провоцирует нарушение роста зерна, на котором она адсорбировалась, и образование нового зерна или двойников, но не способно вызвать дробление микроструктуры. Соответственно, включение нескольких близкорасположенных частиц малого диаметра должно нарушать кристаллизацию металла и вызывать образование множества мелких кристаллитов с хаотичной ориентировкой, что также наблюдается на представленных картах, рисунок 5.27б. Измельчение зерна никеля также наблюдалось в КЭП Ni-SiC в [236, 267, 290] при осаждении из покоящегося электролита, где частицы доставлялись к поверхности за счет электрофоретического переноса.

Рост столбчатых элементов, наблюдаемый поверх участков металлической матрицы с мелкодисперсным зерном, сформировавшихся вокруг частиц SiC, и стремление к формированию текстуры позволяют предположить, что основной движущей силой их формирования является градиент электрического поля. Частицы карбида кремния, адсорбированные на поверхности катода, помимо механического препятствия для кристаллизации металла, также вызывают микроискажения электрического поля и локально экранируют катод, что локально увеличивает перенапряжение осаждения никеля и приводит к росту более мелкодисперсной матрицы.

Аналогично влиянию микрометровых частиц SiC внедрение субмикрометровых частиц карбида кремния измельчает структуру металлической матрицы, рисунок 5.27. Из представленной карты видно, что матрица состоит из равноосных зерен субмикрометрового размера. Как и в случае с относительно крупным карбидом кремния

фракции M5, особенно мелкодисперсной структура является вблизи включений SiC, а на границе раздела Ni/SiC размер зерен никеля меньше предела обнаружения методом ДОРЭ, в связи с чем на ДОРЭ-карте наблюдаются темные участки. Как и в случае с микрометровым карбидом кремния, по мере удаления от частиц размер зерна возрастает. Зерна матрицы имеют равноосную форму, их ориентировки в пространстве хаотичны, и текстуры не наблюдается.

Мелкодисперсность зерен матрицы, вызванная внедрением частиц, очевидно, приводит к увеличению ее механических характеристик, что положительно сказывается на свойствах покрытия в целом. Малый размер зерна металлической матрицы говорит о том, что упрочнение, вызванное внедрением частиц при формировании композиционных покрытий [3], обусловлено влиянием двух факторов: присутствием сверхтвердых частиц и измельчением структуры матрицы, что в соответствии с законом Холла – Петча, должно увеличивать ее прочность и твердость. Какой из двух факторов влияет сильнее, по-видимому, определяется характером, размером и плотностью распределения частиц.

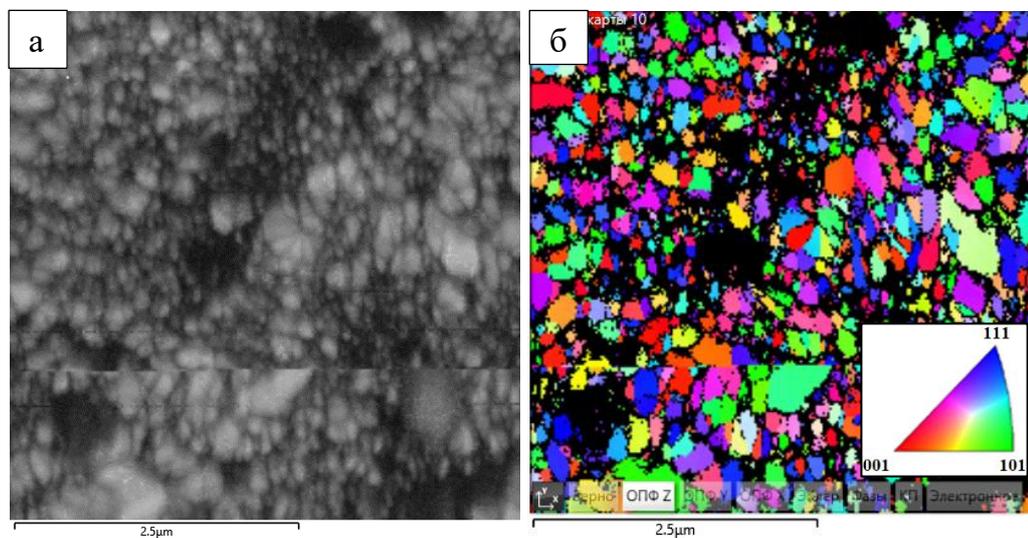


Рисунок 5.27 – Структура никелевой матрицы композиционного покрытия Ni-SiC, полученного с порошком субмикронного размера: а) режим контраста полос Кикучи; б) карта ориентировок кристаллитов

Исследование методом ДОРЭ при высоком разрешении выявляет, что вблизи границы раздела между медной основой и композиционным покрытием структура матрицы несколько отличается от структуры в объеме. Как и в случае с карбидом кремния фракции M5, внедрение частиц субмикрометрового SiC нарушает эпитаксиальный рост,

не позволяя формироваться текстуре уже на стадии формирования переходного слоя. Из рисунка 5.28 видно, что некоторые зерна в переходном слое стремятся к формированию структуры, характерной для переходного слоя гомогенного никелевого покрытия, но только до тех пор, пока на растущем металле не адсорбируется частица карбида. После этого ориентировки зерен металла становятся хаотичными, а форма зерен – равноосной. Это же наблюдается и при введении наноразмерных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$  в никелевую матрицу [236, 267, 290].

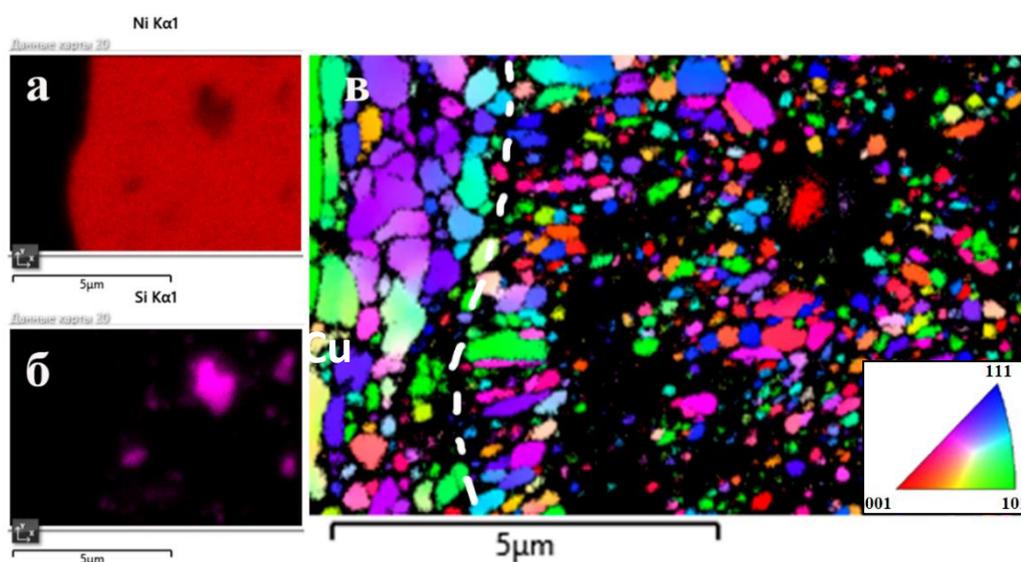


Рисунок 5.28 – Структура матрицы покрытия Ni-SiC на поперечном шлифе вблизи границы раздела с медной основой: а) карта распределения Ni; б) карта распределения Si; в) визуализация микроструктуры матрицы с помощью метода ДОРЭ

В работах [236, 267, 290], в которых электроосаждение проводили без поверхностно-активных веществ в электролите, наблюдалась мелкодисперсная структура матричного металла в композиционных покрытиях, армированных керамическими частицами нанометрового диапазона, размер зерен металла составлял от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. В то же время в [236] при исследовании композиций Ni-SiC с частицами размером 50 и 60 нм не обнаружилось существенного измельчения зерна матрицы. При этом частицы SiC имели внутриверенное расположение, то есть преимущественный механизм упрочнения в этом случае – дисперсионный. Различие между этими случаями состояло в объемной доле и плотности распределения частиц в матрице.

При содержании частиц вплоть до 7,6 об. % и размере частиц 60 нм существенных отклонений в механизме роста никелевых кристаллов не наблюдается [290]. Мелкодисперсные зерна никеля расположены в основном вблизи границы раздела между покрытием и медной основой, и такая микроструктура сохраняется на расстоянии от границы не более 5 мкм. После этого начинается формирование крупных зерен. Увеличение размера частиц SiC до 300 нм при близкой объемной доле 7,4 % [236] также не приводит к принципиальным изменениям в строении никелевой матрицы. Хотя зерна матрицы становятся меньше, сохраняется тенденция к формированию колончатой структуры, характерной для гомогенного никеля.

В то же время в композиционных покрытиях с частицами карбида кремния размером 500 нм и объемной долей 8 и 19 % наблюдалось полное исключение эпитаксиального роста и формирование мелкодисперсной структуры [236]. Существенное измельчение структуры матрицы наблюдается и в покрытиях с высокой объемной долей наноразмерных частиц SiC [267]. Это подтверждает, что для изменения механизма роста матрицы и перехода от столбчатой структуры к хаотично-ориентированной необходимо достичь некой плотности заполнения поверхности катода частицами, вероятно, для каждой системы своей. Однако это условие является необходимым для обоих механизмов измельчения микроструктуры матрицы: как за счет поляризации, так и за счет искажения фронта роста кристаллов при адсорбции частицы. Ингибирование роста зерен металла частицами вряд ли является объяснением формирования мелкого зерна в матрице, поскольку, во-первых, известны случаи захвата частицы внутрь зерна матрицы без существенных искажений [236], и во-вторых, матрица сохраняет мелкозернистую структуру даже на существенном удалении от частицы. Измельчение зерна матрицы вблизи границы раздела настолько интенсивное, что зерна металла могут быть меньше размера упрочняющей частицы, рисунки 5.27 и 5.28, что также наблюдалось и в [267].

Приведенные результаты показывают, что для дробления структуры металла при фиксированных условиях осаждения необходимо достигнуть некой объемной доли армирующей фазы в каждом единичном объеме покрытия. Логично предположить, что измельчение структуры металлической компоненты должно определяться влиянием адсорбированных частиц на локальную величину электрохимического потенциала и на

сам процесс кристаллизации. При внедрении в электроосажденный металл отдельных наноразмерных частиц происходит рост столбчатых крупных зерен, а частицы имеют внутризеренное расположение, что подтверждается наблюдениями Пинате [236]. Плотные скопления мелкодисперсных частиц также способны вызывать измельчение металлической матрицы, даже если речь идет о наноразмерных порошках, что было подтверждено ПЭМ-исследованиями покрытия  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ , опубликованными в [267]. Внедрение в никелевую матрицу электропроводных частиц  $\text{MoS}_2$  в количестве 19,5 об. % также приводит к значительному измельчению зерен матрицы [290], то есть наличие или отсутствие электропроводности у частиц не принципиально для данного явления.

## **5.2 Электроосаждение и структура композиционных покрытий Ni-алмаз**

Выявленные структурные особенности композиционных покрытий Ni-SiC, в особенности строение их матрицы, не является частным случаем, характерным для этой конкретной системы. Введение достаточной объемной доли частиц в металлическую матрицу практически всегда приводит к измельчению ее зерна. Однако остается вопрос, влияет ли дробление матрицы разных КЭП с одинаковой интенсивностью или природа частиц оказывает влияние на размер зерна матрицы КЭП. Для ответа на этот вопрос было проведено исследование структуры покрытий никель-алмаз с различным размером алмазных частиц. Для этого был также применен вибрационный метод стабилизации электролитов-суспензий, который доказал свою эффективность при осаждении покрытий системы Ni-SiC.

### **5.2.1 Технологические особенности получения покрытий Ni-алмаз**

Для осаждения никель-алмазных КЭП выбран алмазный порошок статического синтеза двух фракций: АСМ 7/5 (размер частиц 5–7 мкм) и субмикронного порошка с фракцией менее 0,25 мкм. Процесс осаждения проводили при комнатной температуре в условиях вибрационного перемешивания, которое, как было показано на примере системы Ni-SiC, обеспечивает агрегативную стабилизацию электролита-суспензии и конвективный перенос дисперсных частиц. Плотность тока составляла 2 А/дм<sup>2</sup>.

Осаждение проводили на той же установке, что и КЭП Ni-SiC. Загрязнение никель-алмазных покрытий частицами SiC было исключено за счет применения для каждой системы индивидуальной лабораторной ванны и оснастки.

Использованный в работе алмазный порошок АСМ 7/5 имеет узкое распределение по фракциям. Гранулометрический анализ показывал, что основную объемную долю занимают частицы размером около 10 мкм, рисунок 5.29а. Также имеется небольшое количество мелкодисперсных частиц размером менее 0,05 мкм, однако их доля невелика и не превышает 1,5 об. %. Исследование размера частиц в водной дисперсии порошка АСМ 0,25/0 показало, что эффективный диаметр алмазных частиц составляет примерно 260 нм, рисунок 5.29б. Прямое наблюдение с помощью РЭМ выявляет полидисперсность: в порошке присутствуют как крупные частицы размером около микрометра, так и мелкие, размером менее 100 нм, рисунок 5.30. Оба использованных в исследовании алмазных порошка имеют осколочное строение.

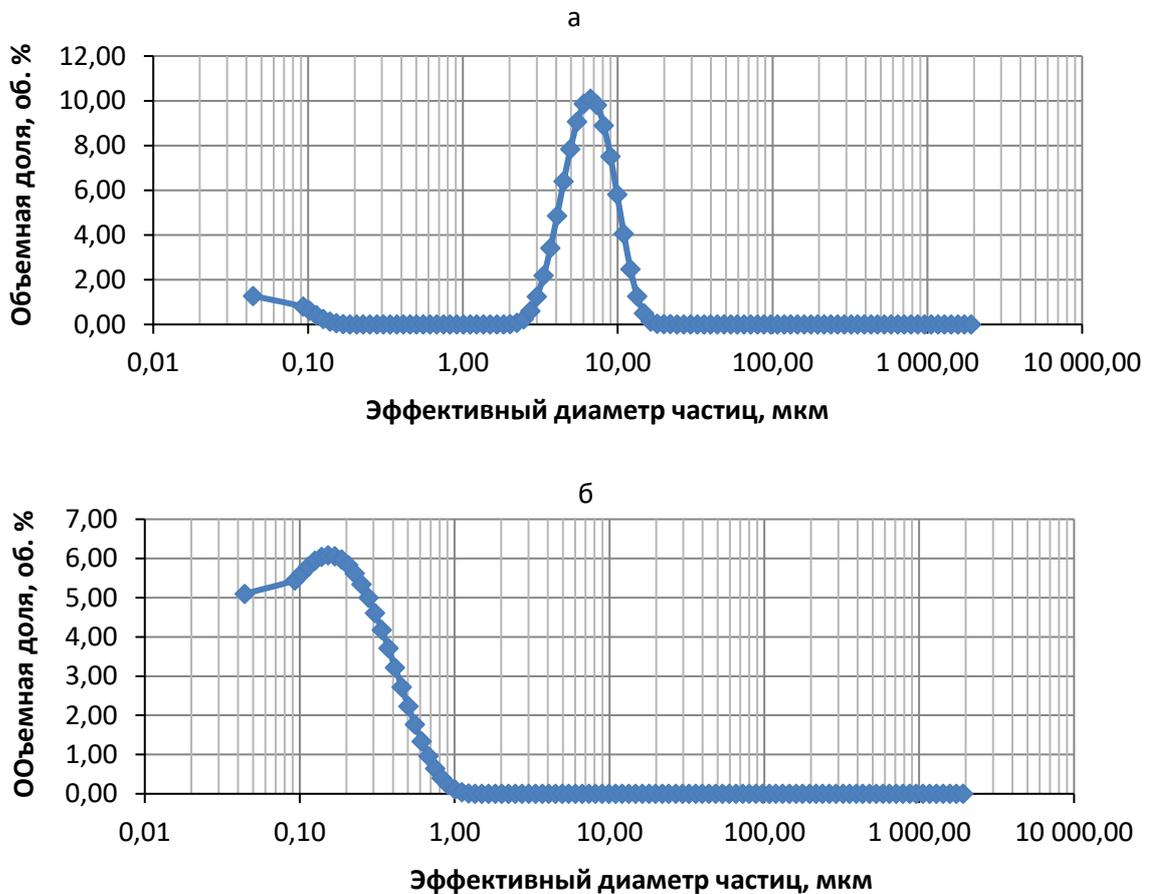


Рисунок 5.29 – Гранулометрический состав алмазных порошков: а) порошок АСМ 7/5; б) субмикронный порошок АСМ 0,25/0

На основании того, что размер алмазных частиц в использованном порошке близок к таковому для порошка карбида кремния М5, для получения никель-алмазных покрытий был использован режим колебаний перфорированной площадки, установленный ранее на примере синтеза композиционных электрохимических покрытий Ni-SiC. То есть для получения покрытий, армированных алмазным порошком АСМ 7/5, частота колебаний составила 25 Гц, а амплитуда 1 мм. Для соблюдения идентичности гидродинамических условий объем и форма ячейки для получения покрытий Ni-алмаз были такими же, что и при осаждении покрытий Ni-SiC.

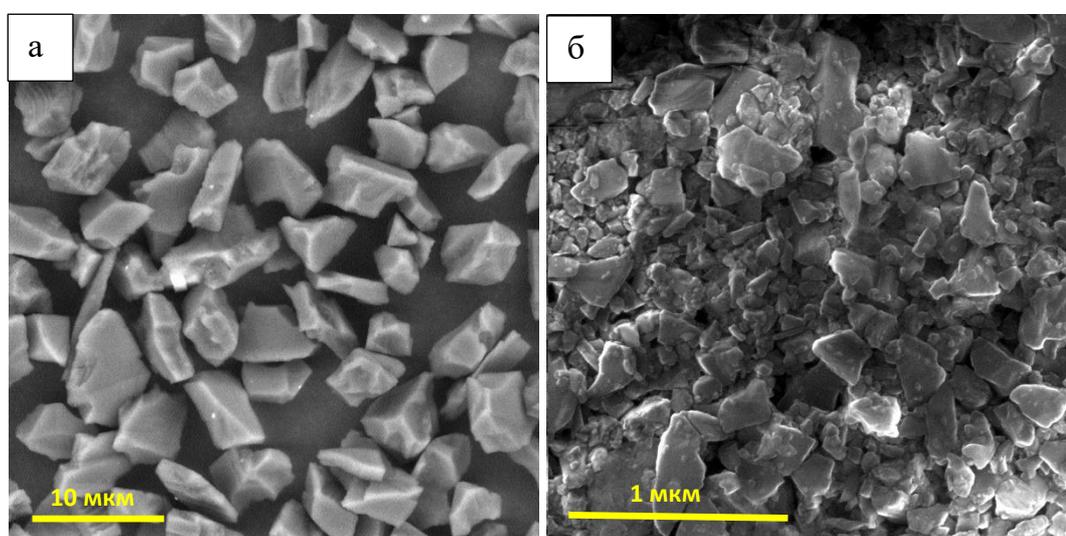


Рисунок 5.30 – Электронное изображение алмазных порошков: а) АСМ 7/5; б) субмикронный порошок АСМ 0,25/0

При электроосаждении композиционных покрытий с частицами нанодисперсного диапазона за доставку частиц к растущему покрытию отвечают два процесса: электрофорез и конвекция. Поскольку использованный алмазный порошок АСМ 0,25/0 имеет в своем составе нанодисперсные частицы, было актуально установить возможность переноса частиц к катоду по электрофоретическому механизму. Для этого был определен  $\zeta$ -потенциал частиц и влияние на него рН дисперсионной среды (электролита). При измерении  $\zeta$ -потенциала для приближения системы к условиям получения покрытий в качестве дисперсионной среды был выбран электролит никелирования, разбавленный в 2 и в 50 раз, рисунок 5.31. Как видно из рисунка,  $\zeta$ -потенциал алмаза в данной среде имеет отрицательное значение и слабо зависит от рН. По характеру кривых сделан вывод, что изоэлектрическая точка находится в щелочной области, то есть изменить знак  $\zeta$ -

потенциала за счет изменения рН невозможно. Это означает, что электрофоретический процесс всегда будет направлен в сторону анода и сформировать композиционное покрытие за счет только электрофореза с используемым алмазным порошком физически невозможно.

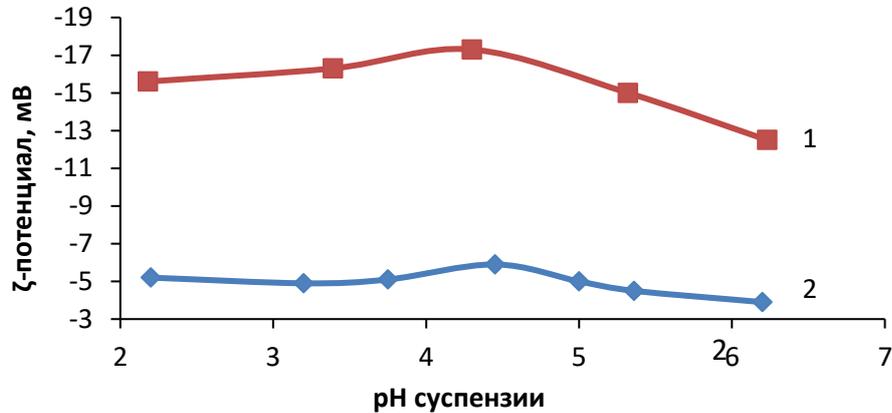


Рисунок 5.31 – Влияние рН суспензии на ζ-потенциал алмазных частиц в среде различного состава: 1 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5 г/л +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,6 г/л; 2 –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  125 г/л +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  15 г/л

Исследование серии добавок различных ионов, обладающих адсорбционной активностью, показало, что они также не оказывают влияния на знак и величину ζ-потенциала, таблица 5.2. Введение в суспензию аминокислот и лимонной кислот, катионов  $\text{Al}^{3+}$  не позволило добиться смены знака ζ-потенциала. Единственным способом обеспечить доставку алмазных частиц к поверхности катода является конвективный перенос.

Таблица 5.2 – Электрокинетический потенциал алмазных суспензий с различными добавками в количестве 0,01 моль/л при рН 3,7

Катион	$\text{NH}_2\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
ζ-потенциал, мВ	-17,5	-16,9	-15,6

Метод электроосаждения композиционных покрытий из вибрационно-стабилизированной суспензии показал свою эффективность при получении КЭП с микрометровыми и субмикрометровыми частицами карбида кремния. Очевидно, что такие частицы обладают очень слабой электрокинетикой и их ζ-потенциал стремится к нулю, но, несмотря на это, только за счет формирования виброоживленного слоя и конвективного переноса частиц удалось получать композиционные покрытия. По этой

причине данный метод был использован для получения покрытий никель-алмаз с применением субмикронного порошка. Непосредственно перед осаждением покрытий электролит-суспензию подвергали облучению ультразвуком, что является обычной практикой при получении КЭП.

На рисунке 5.32 приведено электронное изображение поверхности никель-алмазного композиционного покрытия, на котором четко обнаруживаются включения с малым атомным номером. Включения в покрытии собраны в агломераты, расположенные между относительно крупными кристаллами. Таковыми частицами при осаждении никеля могут быть и частицы гидроксида, поэтому требовалось достоверно убедиться, что обнаруженные включения являются алмазом.

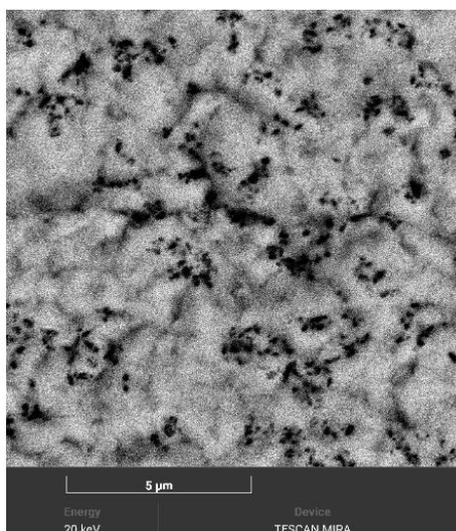


Рисунок 5.32 – Структура поверхности композиционного покрытия Ni-алмаз, полученного электроосаждением из вибростабилизированной суспензии

Влияние концентрации алмазного порошка в электролите на объемную долю алмазных частиц в покрытии исследовалось при осаждении КЭП при плотности тока  $2 \text{ A/дм}^2$  и условиях колебаний перемешивающей перфорированной площадки, определенными в качестве оптимальных при исследовании электроосаждении КЭП Ni-SiC. Эти условия составили: амплитуда колебаний площадки 1 мм, частота колебаний 25 Гц для электролита с порошком АСМ 7/5 и 100 Гц для электролита с порошком АСМ 0,25/0. Результаты исследований приведены на рисунке 5.33.

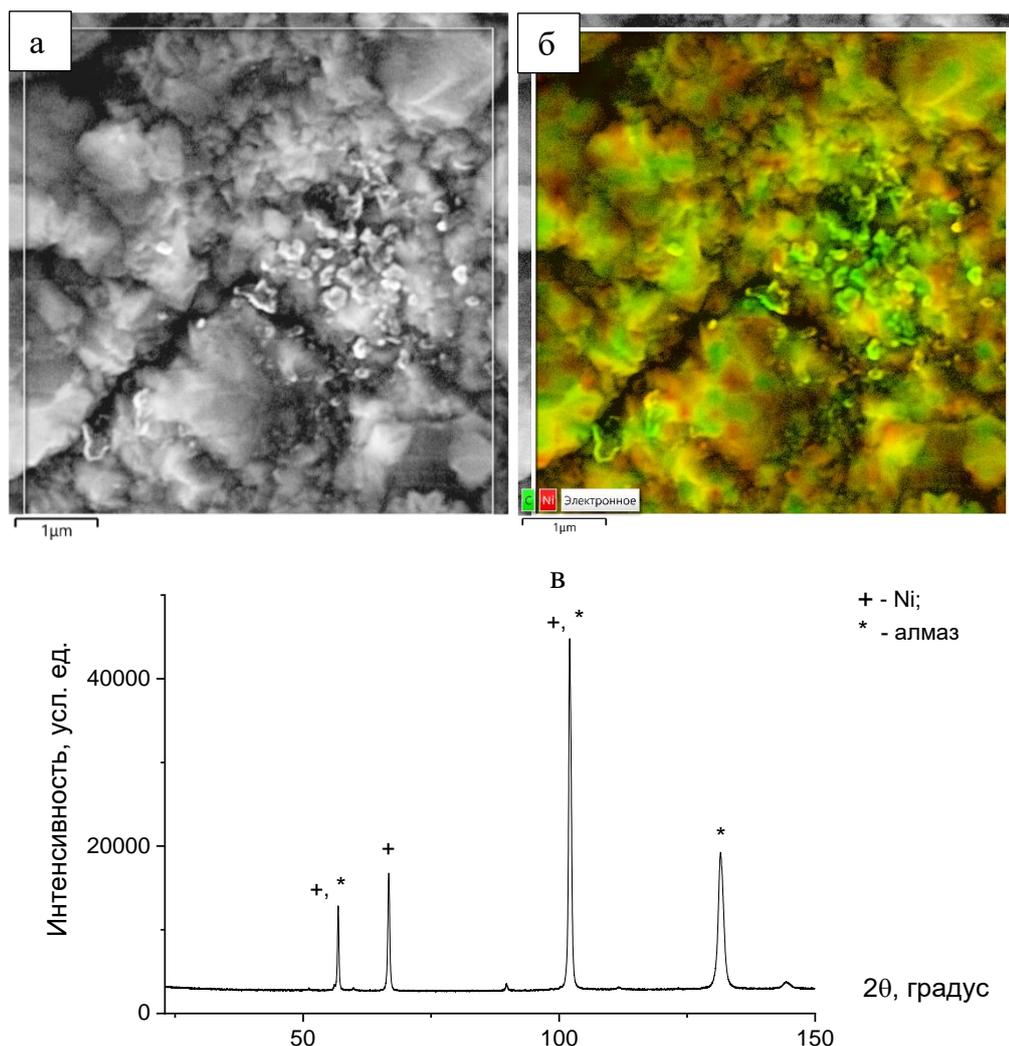


Рисунок 5.33 – Скопление частиц алмаза в покрытии никель-алмаз, полученном с порошком алмаза АСМ 0,25/0 (а), и его многослойное изображение с картой элементов (б); дифрактограмма образца покрытия (в)

Зависимости объемной доли покрытия от концентрации практически линейны, рисунок 5.34. Приращение объемной доли алмаза в покрытии с увеличением концентрации порошка АСМ 0,25/0 намного меньше, чем для более крупного АСМ 7/5. Внедрение частиц малого размера происходит с гораздо меньшей скоростью, чем частиц алмазного порошка АСМ 7/5, что объясняется отрицательным  $\zeta$ -потенциалом, препятствующим движению частиц к катоду и их адсорбции. Особенно ярко это проявляется при введении относительно невысокой концентрации алмаза в электролит: при концентрации 5, 10 и 50 г/л содержание алмаза в покрытии системы Ni-(АСМ 0,25/0) изменяется слабо.

При использовании алмазных частиц крупного размера влияние электрокинетического фактора, по-видимому, существенно меньше, поэтому при

использовании алмазов АСМ 7/5 удастся получить покрытия с гораздо более высокой объемной долей алмаза, достигающей при 100 г/л порошка в электролите 50,8 об. %.

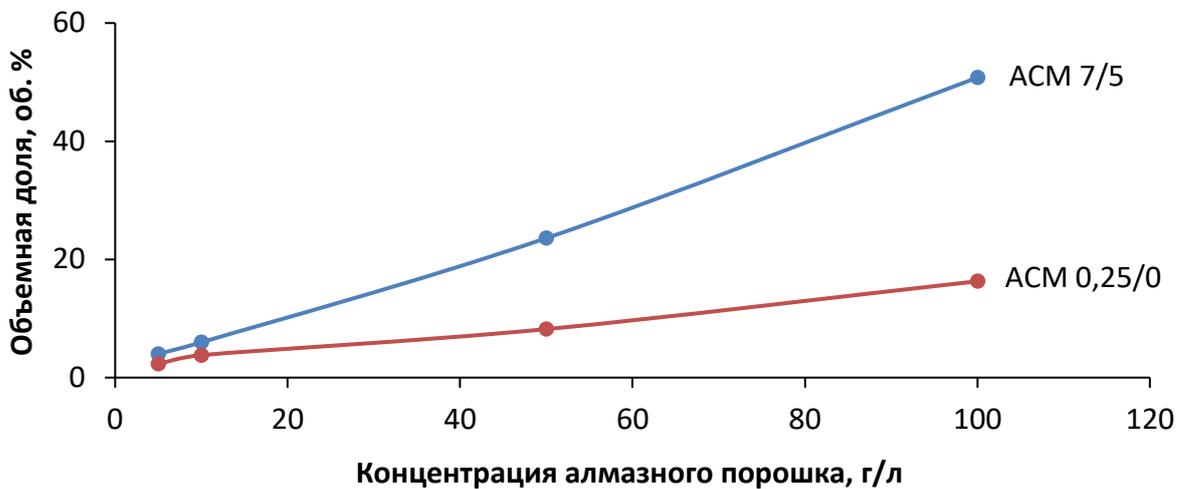


Рисунок 5.34 – Зависимость объемной доли алмаза в композиционном покрытии от концентрации в электролите

Зависимости микротвердости КЭП Ni-алмаз от объемной доли частиц в покрытии выглядят несколько неожиданно. На кривых наблюдается резкое увеличение микротвердости при близких значениях объемной доли алмаза в покрытии. То есть существует порог содержания армирующей фазы, при котором происходит существенное увеличение микротвердости покрытия, и эта величина, по-видимому, слабо зависит от размера частиц. Кривые зависимости микротвердости от объемной доли позволяют установить, что минимальное содержание армирующих частиц для эффективного увеличения микротвердости составляет 6–8 об. %, рисунок 5.35. Для КЭП с порошком АСМ 0,25/0 внедрение менее 3,8 об. % практически не приводит к увеличению микротвердости покрытия, которая соответствует микротвердости гальванического никеля, осажденного в идентичных условиях.

Вопреки общепринятому мнению, что субмикронные и наноразмерные частицы обеспечивают более высокую микротвердость покрытия, в данном эксперименте наблюдается прямо противоположная картина. По сравнению с частицами порошка размерности АСМ 7/5 мелкодисперсные алмазные частицы оказывают слабое влияние на микротвердость покрытия при той же объемной доле, что объясняется малой площадью частиц и относительно низкой работой, необходимой для их перемещения в матрице. По

аналогии с влиянием частиц карбида кремния на структуру матрицы можно предположить, что включение алмазных зерен также вызывает ее дробление. Нельзя исключать, что захват порошков одной природы, но разной дисперсности может влиять на дробление структуры с разной интенсивностью. Соответственно, для более полного объяснения этого явления необходимо детальное исследование структуры полученных покрытий.

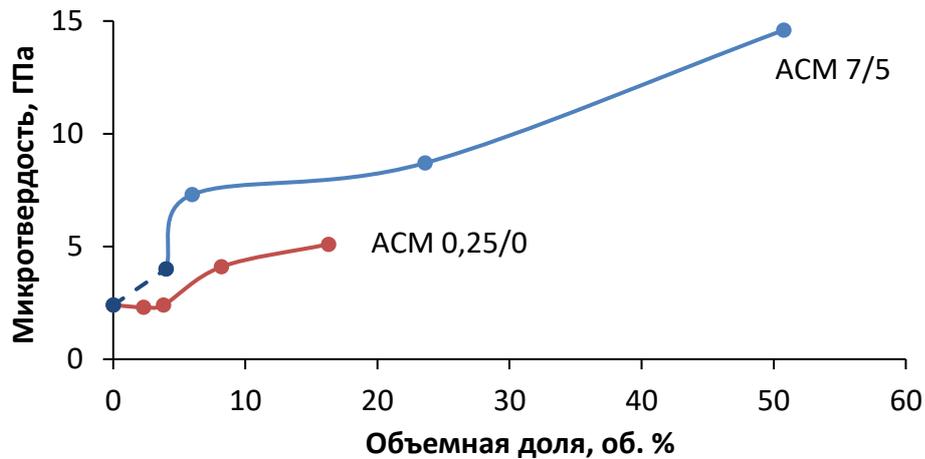


Рисунок 5.35 – Зависимость микротвердости покрытий Ni-алмаз от объемной доли армирующих частиц

Важно отметить, что результаты приведенного эксперимента существенно отличаются от наблюдаемого в публикациях, например в [276, 288, 292], где наблюдалось более активное увеличение микротвердости КЭП при использовании порошков малой размерности. Это объясняется тем, что в большинстве исследований для обеспечения агрегативной устойчивости коллоидного электролита добавляют различные ПАВ. Как правило, эти ПАВ влияют не только на стабильность электролита, предотвращая агломерацию частиц, но и на структуру матрицы, изменяя ее свойства и искажая результаты эксперимента. Применение вибрационного метода стабилизации электролита для осаждения КЭП позволяет не использовать ПАВ и четко установить влияние внедрения частиц на структуру металлической компоненты покрытия.

### 5.2.2 Микроструктура матрицы никель-алмазных покрытий

Типичная структура поверхности никель-алмазного КЭП представлена на рисунке 5.36. Покрытие характеризуется равномерным распределением частиц по поверхности и объемной долей алмаза 20–23 %. Объемная доля определена по площади, занимаемой частицами алмаза на изображении с последующим пересчетом на объем. Исследуемое покрытие было получено при плотности тока  $2 \text{ A/дм}^2$  при непродолжительном осаждении в течение 20 мин. Поперечное сечение покрытия представлено на рисунке 5.36б.

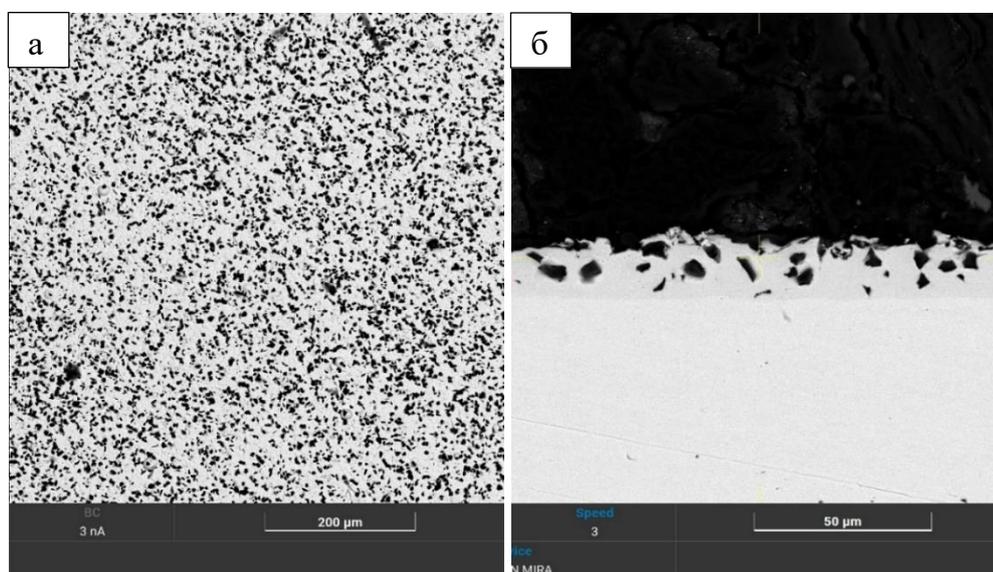


Рисунок 5.36 – Структура никель-алмазного покрытия, полученного с использованием алмазного порошка АСМ 5/7. Объемная доля 23,6 %: а) поверхность; б) поперечное сечение

Как видно из приведенного изображения, алмазные частицы равномерно распределены в объеме покрытия. Карты ДОРЭ, рисунок 5.37 показывают, что металл матрицы состоит из равноосных зерен размером менее 1 мкм, за исключением приграничной зоны, в которой присутствуют вытянутые зерна, характерные для переходного слоя никелевых покрытий. Ввиду мелкокристалличности матрицы в объеме покрытия ярко выраженной границы между матрицей и переходным слоем в композиционном покрытии не наблюдается. Зерна металла, находящиеся в соприкосновении с алмазными частицами, очень малы, и их размер составляет примерно 0,1 мкм. По мере удаления от алмазных частиц размер зерна никеля несколько возрастает,

хоть и на незначительную величину. Анализ полюсных фигур, так же, как в случае с КЭП Ni-SiC, не выявил текстуры в никель-алмазных покрытиях.

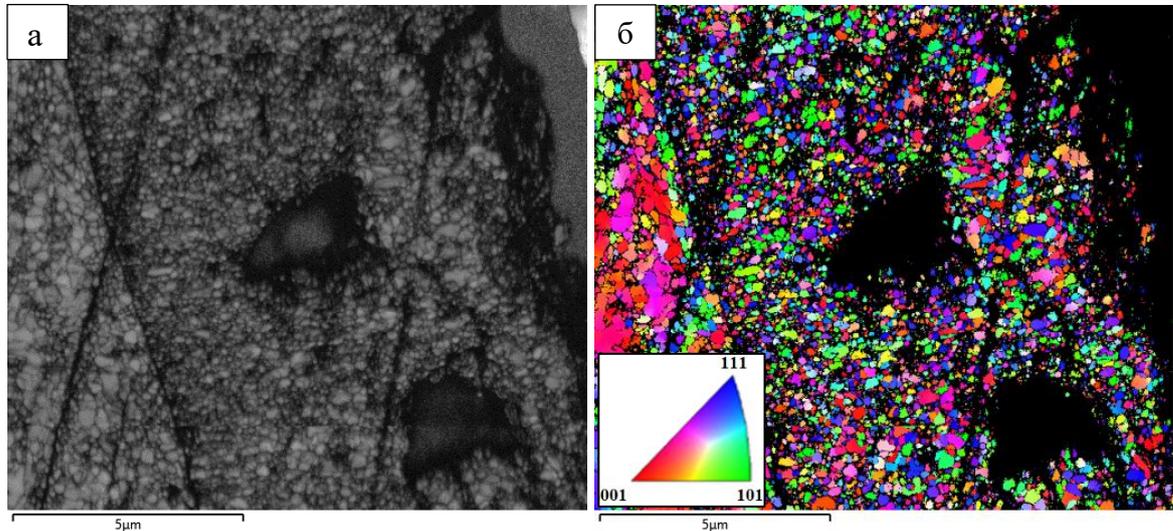


Рисунок 5.37 – Структура никелевой матрицы композиционного покрытия Ni-алмаз, полученного с порошком АСМ 7/5: а) карта качества картин Кикучи; б) карта ориентировок кристаллов

Исходя из весьма мелкозернистой структуры матричного материала, логично предположить, что микротвердость покрытия определяется не только присутствием алмаза в его структуре, но и повышенной прочностью самого матричного материала. Измерения микротвердости никелевого покрытия на сканирующем нанотвердомере Наноскан-3Д с пирамидой Берковича показали, что она составляет  $2,2 \pm 0,1$  ГПа. В то же время микротвердость матрицы в композиционном покрытии немного выше и достигает величины  $3,1 \pm 0,1$  ГПа, то есть можно косвенно судить, что изменение размера зерна, вызванное внедрением частиц алмаза, обуславливает увеличение микротвердости.

При измерении микротвердости индентированием работа деформации покрытия определяется работой деформации матрицы, но присутствующие в покрытии частицы перераспределяют нагрузку на большую площадь, чем площадь отпечатка. Ввиду высокой твердости частицы алмаза не деформируются при нагружении покрытия индентером, и затрачиваемая работа направлена на перемещение армирующих частиц в матрице. Благодаря упрочнению материала матрицы происходит усиление влияния армирующих частиц на микротвердость покрытия в целом. Соответственно, для упрочнения покрытия важна не только плотность распределения частиц, влияющая на размер зерна матрицы, но и размер самих частиц.

Таблица 5.3 – Механические свойства электроосажденного никеля и матрицы покрытия никель-алмаз (частицы 5–7 мкм)

Покрытие	E, ГПа	H, ГПа
Никель	189±12	2,2±0,1
Матрица покрытия никель-алмаз	256±11	3,1±0,1

На поперечном сечении покрытия, осажденного с алмазным порошком субмикронного размера, рисунок 5.38 с концентрацией порошка в электролите 5 г/л, видно, что часть алмазных частиц распределена вдоль границы раздела между металлом основы и покрытием. Следовательно, при погружении образца в электролит на его поверхности формируется адсорбционный слой из алмазных частиц. На удалении от границы раздела частицы алмаза располагаются в объеме композиционного покрытия в виде скоплений. Это согласуется с наблюдениями, сделанными для покрытия Ni-SiC с близким размером частиц, из чего следует вывод, что субмикронные и нанодисперсные алмазные частицы существуют в электролите в виде агломератов. Эти агломераты перемещаются в электролите, адсорбируются на катоде и захватываются растущим никелем. При этом существует два возможных варианта формирования структуры матрицы: либо формирование мелкодисперсных зерен никеля вокруг каждой частицы, либо формирование крупных зерен металла, заключающих внутри себя кристаллы алмаза. Проверить это предположение возможно с помощью исследований структуры методом ДОРЭ, результаты которых приведены на рисунке 5.39.

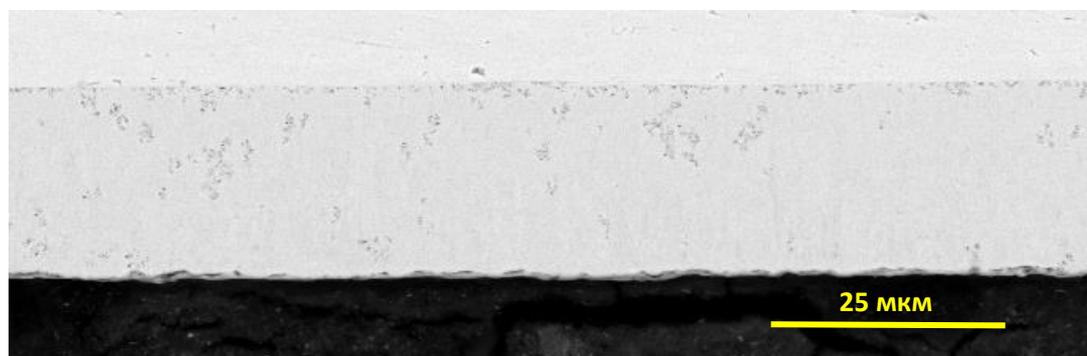


Рисунок 5.38 – Поперечное сечение КЭП никель-алмаз, осажденного концентрацией с субмикронного алмазного порошка 5 г/л

В покрытии выделяются два типа микроструктуры: классическая столбчатая, характерная для никелевых покрытий, и микроструктура с равноосными мелкодисперсными зёрнами никеля, расположенными вокруг алмазных частиц. Карта ориентировок, рисунок 5.39, показывает, что мелкодисперсные зёрна никелевой матрицы, расположенные вблизи алмазных частиц, имеют хаотичную ориентировку, в то время как столбчатая структура проявляет признаки текстуры. Из представленных карт следует, что формирование композиционного покрытия Ni – (АСМ 0,25/0) протекает по пути доставки алмазных частиц в виде агломератов с последующим электрохимическим формированием мелкодисперсных зёрен вокруг алмаза.

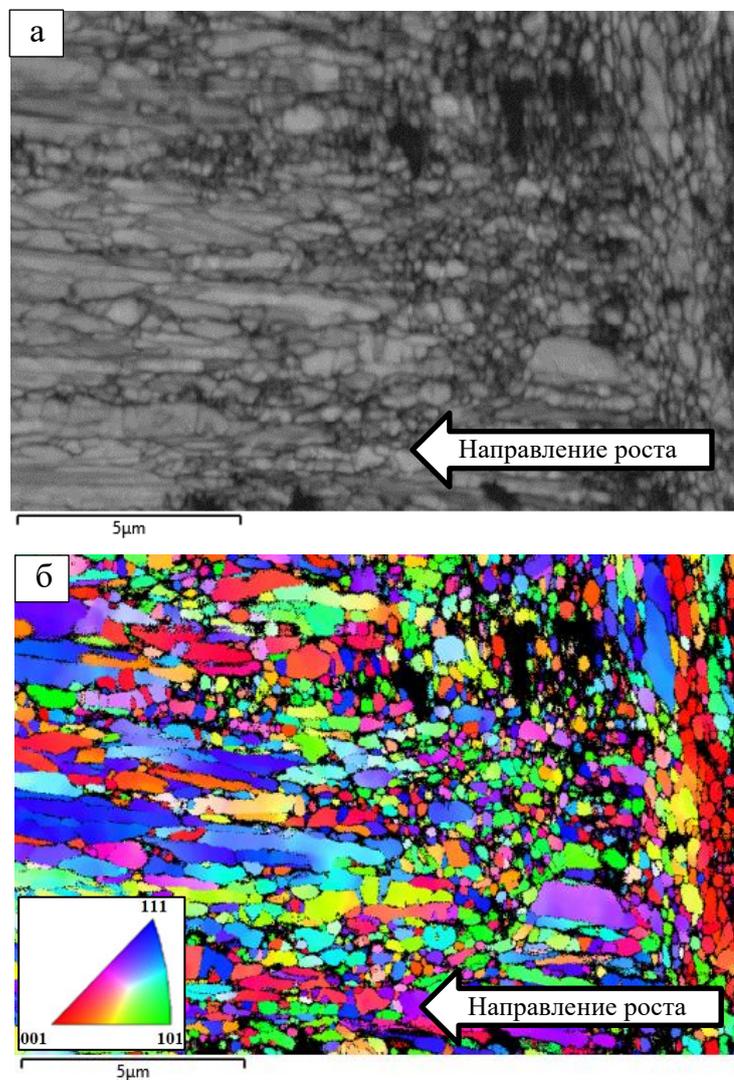


Рисунок 5.39 – Структура композиционного покрытия никель-алмаз, осажденного из электролита с концентрацией субмикронного алмазного порошка 5 г/л

Важно отметить, что отдельно расположенные частицы субмикронного алмазного порошка, в отличие от скоплений, не вызывают значительного измельчения зерен матрицы покрытия. С учетом результатов ДОРЭ-исследования КЭП на основе никеля с частицами SiC и крупного алмазного порошка это означает, что для измельчения зерен матрицы должен быть достигнут некоторый критический объем частицы или агломерата.

Так же, как и в случае с карбидом кремния, по мере удаления от частиц алмаза размер зерна матрицы несколько увеличивается. При достаточном удалении фронта роста металла от внедренных частиц никель переходит к столбчатой структуре, то есть существует некое предельное расстояние, на котором внедренная частица влияет на структуру матричного металла. Для измельчения зерна матрицы по всему объему покрытия необходимо, чтобы армирующие частицы располагались на некотором расстоянии, не превышающем этот предел. Очевидно, что предельное расстояние, на котором могут располагаться частицы, зависит от природы металла, размера частиц, температуры электролита, наличия и природы комплексообразователей, а также наличия и природы ПАВ.

Представленные карты, рисунок 5.39, объясняют менее высокую микротвердость КЭП, полученных с АСМ 0,25/0 наличием в микроструктуре неупрочненных зон без армирующих частиц. Частицы более крупнодисперсного алмазного порошка АСМ 7/5 распределяются в металле равномерно, что обеспечивает дробление структуры матрицы и ее упрочнение во всем объеме. Это объясняет разность микротвердости покрытий, осажденных из электролитов с мелким и крупным порошком, рисунок 3.35.

Кроме того, каждая отдельно взятая частица микрометрового диапазона обладает большей площадью поверхности, чем частица субмикрометрового диапазона, и при нагружении индентером способна перераспределять нагрузку. Поскольку алмазные частицы являются физической моделью абсолютно твердого тела и не деформируются при индентировании, к работе деформации матрицы добавляется работа по перемещению частиц в матрице.

Анализ результатов исследования микроструктуры никелевой матрицы КЭП систем Ni-SiC и Ni-алмаз с различной дисперсностью армирующих частиц показывает следующее. При захвате растущим никелем крупнодисперсных (5–7 мкм) частиц карбида кремния происходит локальное дробление металлической матрицы, рисунок 5.27, по

сравнению с гомогенным никелевым покрытием. Частицы алмаза в КЭП Ni-алмаз влияют на микроструктуру схожим образом, но приводят к более интенсивному измельчению зерна никеля, рисунок 5.37. В обоих случаях металлическая матрица не имеет текстуры, выявленной для гомогенного никеля, то есть захват крупных, или агломератов мелкодисперсных частиц, независимо от их природы, препятствует формированию текстуры никеля. Внедрение одиночных мелкодисперсных частиц, независимо от их химической природы, напротив, не препятствует формированию текстуры и не провоцирует уменьшения размера кристаллитов, что наблюдается в покрытии Ni-SiC, рисунки 5.26 и 5.27, а также Ni-алмаз, рисунок 5.39. В то же время скопление частиц приводит к существенному дроблению микроструктуры матрицы и формированию равноосных зерен с хаотичной ориентировкой.

Оба представленных выше факта говорят о том, что для дробления микроструктуры матричного металла важна площадь включающегося в матрицу объекта, которым может быть как одиночная крупная частица, так и агломерат мелкодисперсных частиц. Это говорит о вкладе экранирования электрического поля адсорбированными частицами в формирование микроструктуры матрицы. В то же время при анализе микроструктуры КЭП Ni-SiC, полученного с крупным порошком фракции M5, показано, что скопления мелкодисперсных частиц способны вызывать дробление микроструктуры матрицы за счет механического нарушения фронта кристаллизации зерен двойникования. Соответственно, на дробление матрицы КЭП влияет и электрический фактор, и нарушение роста металла. Очевидно, что чувствительность к этим факторам определяется природой самого металла, то есть плотностью тока обмена.

Представленные результаты показывают, что независимо от природы армирующих частиц происходит дробление структуры материала матрицы и электроосаждение металлической компоненты с более мелким размером зерна, чем при осаждении того же металла в тех же условиях. Тем не менее природа дисперсной фазы в электролите и размер ее частиц оказывают влияние как на объемную долю в покрытии, так и на интенсивность измельчения структуры матрицы.

### 5.3 Динамическое управление структурой композиционных электрохимических покрытий

Из результатов исследований процесса осаждения покрытий Ni-SiC из вибрационно-стабилизированного электролита-суспензии следует, что частота вибрации влияет на объемную долю частиц. Следовательно, за счет регулировки колебаний для суспензии с порошком известного фракционного состава существует возможность получения градиентных металлокерамических покрытий.

Включение и выключение вибрации непосредственно в процессе осаждения КЭП позволяет формировать покрытия, состоящие из слоев с различной объемной долей армирующих частиц. Например, при осаждении КЭП системы Ni-SiC из электролита с содержанием SiC 50 г/л при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>, частоте колебаний 75 Гц и амплитуде 1 мм вибрация мешалки была приостановлена, а через некоторое время включена. В результате было получено трехслойное покрытие, в котором имеются два слоя с относительно высокой объемной долей SiC 18 %, и промежуточный слой, практически не содержащий его частиц. Микроструктура этого покрытия приведена на рисунке 5.40.

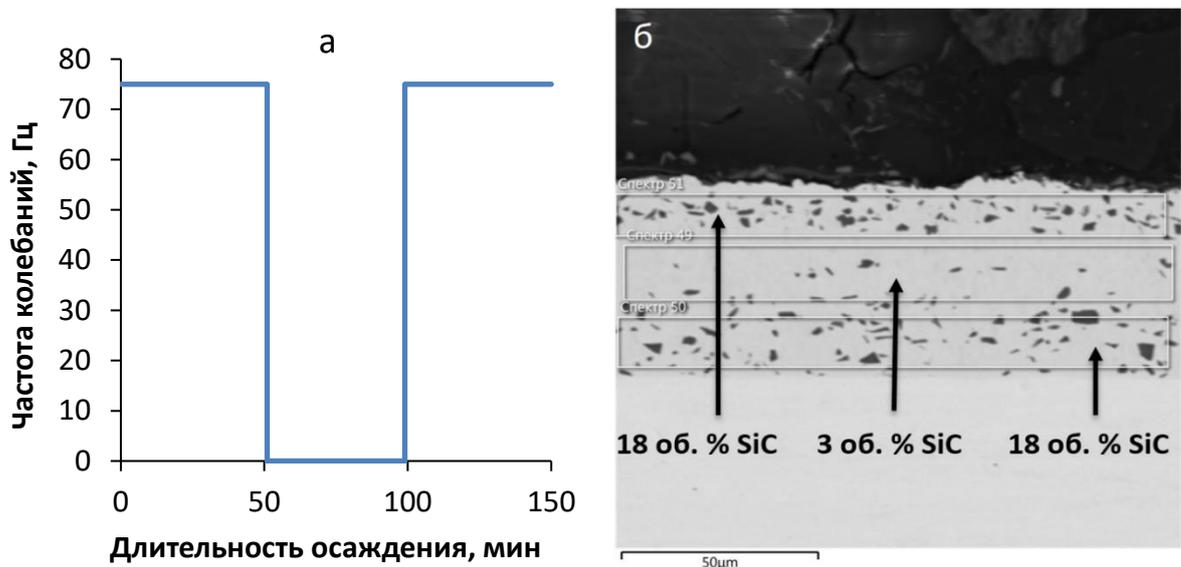


Рисунок 5.40 – Осаждение покрытия Ni-SiC со слоистым распределением частиц SiC: а) график изменения частоты колебаний во времени; б) поперечное сечение покрытия

Покрытие с градиентным распределением алмаза получали при вибрационном перемешивании электролита, ступенчато изменяя частоту колебаний. В начальный

момент времени покрытие осаждали в покое в электролите. Формирующееся в этих условиях покрытие практически не содержит алмазных частиц. Размер внедренных частиц не превышает 1 мкм, а объемная доля не более 1 %, рисунок 5.41. Частицы алмаза, внедренные в отсутствие вибрации, можно отнести к «хвостам», имеющим размеры менее 0,5 мкм.

Включение вибрации обеспечивает активную доставку частиц алмазного порошка к поверхности образца. При частоте колебаний перемешивающего устройства 75 Гц формируется слой, содержащий до 9 об. % алмаза, а размер частиц соответствует основной фракции порошка, использованного при приготовлении электролита. Снижение частоты до 50 Гц приводит к существенному увеличению содержания алмазной фазы, которое составляет 15 об. %. Дальнейшее снижение частоты колебаний до 10 Гц привело к формированию слоя с содержанием алмаза 62 об. %.

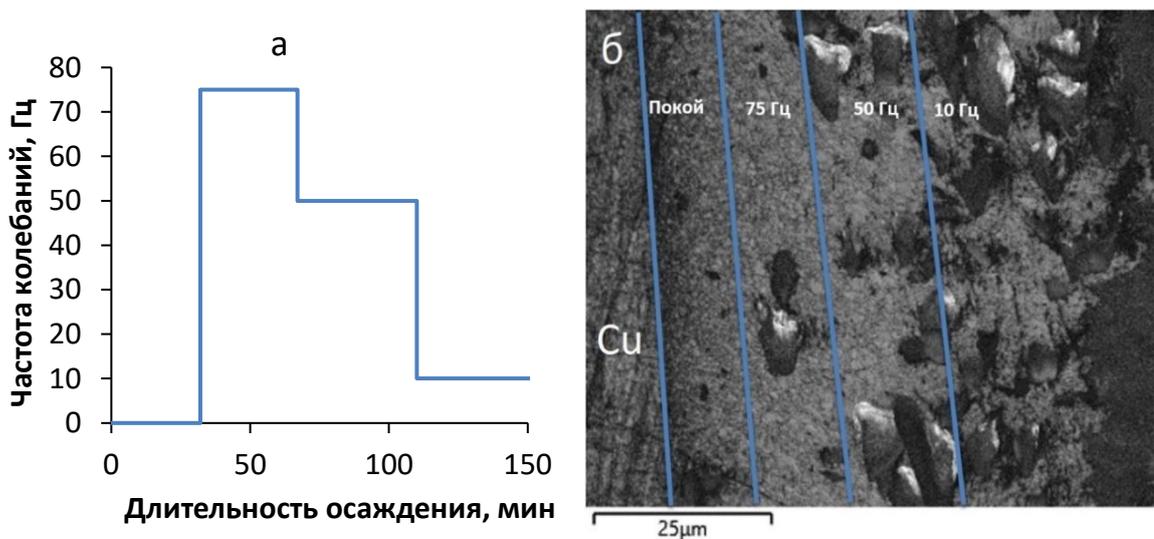


Рисунок 5.41 – Осаждение покрытия Ni-алмаз с градиентным распределением частиц: а) график изменения частоты колебаний во времени; б) поперечное сечение покрытия

Проведенный эксперимент показывает, что за счет регулирования параметров перемешивания возможно регулировать объемную долю армирующих частиц в композиционном покрытии. Это еще одна визуализация действия принципа динамического управления степенью армирования при нанесении композиционных электрохимических покрытий. Данный метод открывает возможности для нанесения покрытий, в которых жестко требуется согласование механических свойств материала основы и покрытия, например, в изделиях, поверхность которых испытывает

интенсивные сдвиговые нагрузки, а также позволяет экономить дорогостоящие керамические или алмазные порошки.

#### 5.4 Износостойкость композиционных покрытий Ni-SiC и Ni-алмаз

Композиционные покрытия чаще всего позиционируются как износостойкие. Сочетание вязкой никелевой матрицы с частицами сверхтвердых материалов, таких как карбид кремния и алмаз, должны обеспечивать высокую износостойкость, что особенно актуально в паре с твердыми материалами.

Оценку износостойкости покрытий Ni-SiC и Ni-алмаз проводили на машине трения УМТ 2168. Для исследований выбрана схема трения «кольцо – кольцо», в которой трение происходит по торцевой поверхности колец за счет вращения одного из них. Перед испытанием на трение рабочие поверхности образца с покрытием и контртела были отполированы. Данные покрытия были получены при одинаковом токовом и температурном режиме при вибрационном перемешивании. Различие составлял гидродинамический режим, поскольку для порошков разной дисперсности оптимальный режим виброперемешивания различается.

Результаты исследований процесса трения представлены и в таблице 5.4. В качестве образца сравнения использовали стандартное никелевое покрытие, осажденное из ванны Уоттса с добавкой 1 г/л сахарина и 0,5 г/л смачивающего агента. Микротвердость покрытия на образце сравнения составляла 4,0 ГПа, контртела, выполненного из стали 09Г2С, – 2,6 ГПа.

Таблица 5.4 – Износостойкость композиционного покрытия Ni-SiC в паре трения со сталью 09Г2С в сравнении с никелевым покрытием

Пара трения	Давление, МПа	Износ образца, г/(км·м <sup>2</sup> )	Износ контртела, г/(км·м <sup>2</sup> )	Усредненный коэффициент трения
Ni – 09Г2С	0,25	28,1	1,9	0,35
Ni(SiC) – 09Г2С	0,25	-21,1	31,9	0,44
Ni(SiC) – 09Г2С	1,00	-7,0	36,7	0,46

Исследование образцов после трения показало, что произошел частичный перенос никеля на сталь, а массовый износ покрытия превышает износ стальной ответной части. При более высокой нагрузке в 1,00 МПа никелевое покрытие разрушилось.

Как показали испытания, композиционное покрытие Ni-SiC обладает более высоким коэффициентом трения, чем никелевое, что объясняется наличием крупных частиц SiC, входящих в зацепление со сталью. При трении для такого покрытия характерен отрицательный износ и более интенсивный износ контртела, чем в паре с никелевым покрытием, таблица 5.4. Повышение давления значительно увеличивает массовый износ испытуемого композиционного покрытия, несколько повышает износ контртела и в целом повышает коэффициент трения. Это объясняется в первую очередь тем, что при увеличении контактного давления значительно повышается количество частиц SiC, вступающих в зацепление со сталью.

Высокий коэффициент трения, усиленный износом контртела говорит о том, что рассматриваемое покрытие в паре трения со сталью работает как абразив. Аналогичный результат наблюдали в [279]. В целом такое покрытие проявляет высокую износостойкость и может быть использовано в парах трения, но твердость материала ответной детали должна быть соответствующей. По этой причине дальнейшие исследования трибологических свойств композиционных покрытий проводили в паре трения с контртелом с корундовым покрытием, которое наносили на стандартные образцы методом детонационного напыления. Микротвердость рабочей поверхности такого контртела составляет  $16,2 \pm 0,1$  ГПа. Полученные результаты трибологических испытаний толстослойных покрытий Ni-SiC и Ni-алмаз в паре трения с корундовой поверхностью приведены в таблице 5.5.

Как видно из представленных данных, покрытия проявляют высокую износостойкость. Корундовое напыление имеет более высокую скорость изнашивания, чем исследуемое композиционное электрохимическое покрытие. Коэффициент трения выше у покрытия с субмикрометровым карбидом кремния, чем у покрытия с микрометровым SiC. Износостойкость покрытий с субмикрометровыми частицами несколько хуже, чем у покрытий, армированных частицами микрометрового диапазона, хотя ожидается, что более мелкодисперсные материалы должны обладать большей прочностью. Это явление объясняется тем, что более мелкие армирующие частицы легче

выкрашиваются при трении и, попадая в зазор между трущимися поверхностями, сами выступают в роли абразивных частиц. Это согласуется с наблюдаемыми коэффициентами трения покрытий по корунду, а также с исследованиями трения металла по керамике с различным размером зерна [382].

Таблица 5.5 – Параметры трения композиционных покрытий на основе никеля в паре трения с корундовым контртелом

Вид покрытия	Микротвердость покрытия, ГПа	Износ покрытия, г/(км·м <sup>2</sup> )	Износ контртела, г/(км·м <sup>2</sup> )	Коэффициент трения
Ni	3,2	19,6	–	–
Ni-SiC M5	7,0	3,3	13,0	0,31
Ni-SiC с субмикронным размером частиц	7,3	4,1	13,7	0,60
Ni-алмаз 5–7 мкм	14,6	1,1	15,6	0,76
Ni-алмаз 0–0,25 мкм	5,1	2,6	15,2	0,42

При трении полированного покрытия микрометровые частицы SiC с большей площадью контакта работают как упорный подшипник скольжения, в то время как субмикронные играют роль абразива. Алмазные частицы 5–7 мкм практически не поддаются механической полировке, что приводит к высокому коэффициенту трения и износу контртела.

Из представленных данных следует важный вывод. Твердость алмаза составляет 70–150 ГПа, в то время как для карбида кремния – 28–34 ГПа. Тем не менее колоссальная разница в твердости армирующей фазы не приводит к существенному улучшению износостойкости. Это означает, что величина твердости армирующих частиц не столь важна для износостойкости и микротвердости композиционного покрытия. Важно, чтобы частицы были намного более твердыми, чем матрица, не деформировались и не разрушались при ее нагружении. Поскольку на свойства композиционных материалов существенное влияние оказывает модуль упругости матрицы, в случае КЭП важно дробление ее структуры и за счет этого повышение ее механических свойств. Отсюда следует, что при выборе армирующих частиц, их размера и объемной доли важно учитывать, какое влияние они оказывают на структуру матрицы.

## 5.5 Выводы по Главе 5

1. Без использования поверхностно-активных веществ установлено, что влияние частоты колебаний вибрационной мешалки зависит от фракционного состава порошка дисперсной фазы, использованного при приготовлении электролита.

2. Показано, что вибрационное перемешивание электролита для осаждения КЭП из электролитов-суспензий позволяет получать покрытия вопреки седиментации и отрицательному  $\zeta$ -потенциалу частиц. Установлено, что для крупных порошков (5–7 мкм) увеличение частоты снижает объемную долю частиц в покрытии, но для мелкодисперсных порошков (менее 2,5 мкм) установлена обратная зависимость.

3. При исследовании осаждения КЭП систем Ni-SiC установлено, что увеличение амплитуды колебаний вибрационной мешалки с 1 до 3 мм увеличивается содержание армирующей фазы в покрытии: с порошками дисперсностью 5–7 мкм в 1,5 раза и с порошками менее 2,5 мкм в 1,7 раза. При этом увеличивается разброс содержания SiC на разных участках поверхности, что требует ограничить амплитуду колебаний величиной 1 мм.

4. Показана возможность регулирования структуры композиционных покрытий за счет изменения частоты колебаний вибрационной мешалки, что позволяет концентрировать армирующую фазу в наиболее нагруженных слоях покрытия, обеспечивая согласование микротвердости основного металла и покрытия, а также снижая расход дорогостоящих порошков.

5. Установлены зависимости объемной доли армирующей фазы в КЭП от концентрации порошка SiC и алмаза различной дисперсности в электролите при вибрационном перемешивании. Определено влияние объемных частиц алмаза и SiC на микротвердость КЭП. Обнаружен минимальный порог армирования, ниже которого внедренные в КЭП частицы не оказывают значительного влияния на их свойства. Величина порога, установленная в системе Ni-алмаз, составляет 6–8 об. %.

6. Внедрение частиц при осаждении КЭП при вибрационном перемешивании без использования поверхностно-активных веществ приводит к дроблению структуры матрицы, интенсивность которого снижается по мере удаления от центра частицы или агломерата. Вокруг каждой частицы или агломерата частиц существует зона влияния на

структуру матрицы. Измельчение микроструктуры матрицы КЭП обусловлено двумя факторами: вмешательством частиц в процесс электрокристаллизации и экранированием поверхности катода, что вызывает локальное повышение перенапряжения восстановления металла.

7. Экспериментально подтверждено, что введение частиц в покрытие оказывает влияние на механические свойства покрытия не только за счет введения сверхтвердого компонента, но и за счет изменения свойств матрицы, обусловленного дроблением ее зерна. Установлено, что в системе Ni-алмаз (размер частиц 5–7 мкм) увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 % и твердости на 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

## ГЛАВА 6.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНВЕРСИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Благодаря сочетанию эксплуатационных свойств и низкой себестоимости для обеспечения износостойкости деталей из алюминиевых сплавов в промышленности преимущественно используют конверсионные технологии, то есть те, в которых покрытие формируется за счет электрохимического превращения поверхностного слоя материала детали в материал покрытия. В общем случае к конверсионным покрытиям относятся такие технологии, как фосфатирование, хроматирование, химическое и термическое оксидирование, анодирование и микродуговое оксидирование, к алюминиевым сплавам применяются оксидирование, но лишь последние два метода используются для придания износостойкости.

Электрохимическое оксидирование гетерогенных алюминиевых материалов независимо от технологии их получения имеет значительный потенциал с точки зрения синтеза композиционных покрытий. Расположенные в объеме таких сплавов кристаллы кремния или иных армирующих фаз с низкой электропроводностью являются электрохимически пассивными и практически не подвергаются анодному окислению. Использование структуры исходного сплава и селективное превращение алюминиевой матрицы в оксидный слой с сохранением частиц армирующей фазы в его объеме позволит получать композиционные покрытия с более высокой износостойкостью, чем традиционные оксидные покрытия. По аналогии со стандартными процессами оксидирования покрытия, полученные с использованием структуры исходного гетерогенного материала, предложено назвать конверсионными КЭП.

Формирование КЭП при использовании конверсионных технологий возможно в следующих случаях:

1. При оксидировании гетерогенных материалов на основе алюминия, в которых присутствуют фазы, устойчивые к окислению или высокотемпературному взаимодействию с алюминием.

2. При получении керамоматричных покрытий за счет электрохимического заполнения пор в оксидных покрытиях.

Первый вариант представляет собой перспективу для получения защитных покрытий на поверхности изделий из литейных сплавов системы Al-Si (силуминов), а также для упрочнения композиционных слоев на основе алюминия, полученных методами порошкового напыления. Электрохимически пассивные фазы, уже содержащиеся в материале, при определенном режиме оксидирования будут включены в состав оксидного покрытия, приводя к его упрочнению.

Второй вариант имеет существенный потенциал для защиты изделий из материалов, не имеющих в своем составе электрохимически инертных фаз, не подвергающихся анодному окислению. Для заполнения пор оксидных матриц никелем был разработан специальный электролит (патент RU 2 713 763 C1), принцип действия которого основан на травлении оксида донной части пор в избытке уксусной кислоты и восстановлении никеля при катодной поляризации.

В главе рассмотрено формирование КЭП за счет анодирования литейного алюминиевых сплава АК7ч, микродуговое оксидирование гетерофазных материалов с алюминиевой матрицей и получение металлокерамических покрытий за счет электрохимического заполнения оксидной матрицы, сформированной МДО, металлическим никелем. Основные результаты исследований опубликованы в [383–391].

### **6.1 Синтез композиционных электрохимических покрытий при анодировании гетерогенных материалов**

Анодное оксидирование (иначе – анодирование) является классическим методом защиты алюминиевых сплавов от абразивных повреждений и коррозии. Наряду с этим анодирование в специальных электролитах позволяет получать электроизоляционные покрытия, покрытия, обеспечивающие адгезию лакокрасочных материалов, или защитно-декоративные покрытия, окрашенные в тот или иной цвет.

Литейные сплавы Al-Si применяются в различных областях техники – от машиностроения и приборостроения до товаров народного потребления. Ввиду малой твердости алюминия для их сплавов актуальна проблема износа, образования

эксплуатационных дефектов или потеря товарного внешнего вида. Также существует проблема коррозии силуминовых изделий, например, корпусов, в условиях морской атмосферы. По этой причине для продления срока службы изделий из этих сплавов применяется анодирование.

Анодирование литейных сплавов системы Al-Si в стандартных электролитах сопровождается локальным травлением образующегося оксида алюминия и частичным удалением кремниевой фазы, что приводит к росту пористых покрытий. Разработка технологии, обеспечивающей сохранность армирующей фазы в оксидной матрице, требует установления причин травления оксидного слоя и детальное исследование изменения микроструктуры покрытия в процессе анодирования.

В качестве объекта исследования для отработки технологии получения конверсионных КЭП и изучения эволюции его микроструктуры в процессе анодирования был выбран сплав АК7ч. Этот сплав применяется в автомобильной промышленности, железнодорожном транспорте, авиастроении, а также для изготовления товаров народного потребления. Состав сплава приведен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав сплава АК7ч (ГОСТ 1583)

Al	Si	Mn	Fe	Cu	Pb	Be	Mg	Zn	Sn	Ti+Zr
Основа	6 – 8	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,05	< 0,1	0,25 – 0,45	< 0,3	< 0,01	< 0,15

Получение функциональных оксидных пленок при анодировании алюминия возможно благодаря наличию на поверхности алюминиевых сплавов природного оксидного слоя толщиной 1–10 нм, который при приложении анодного потенциала утолщается и формируется плотный оксидный слой. В зависимости от природы электролита и обрабатываемого сплава кинетика формирования оксидного слоя различная. За счет включения в оксидный слой компонентов электролита, взаимодействия компонентов электролита с легирующими компонентами сплава могут меняться как механические, так и оптические свойства покрытия. Так, при анодировании сплава АМг6 в сернокислом электролите оксидное покрытие имеет серо-голубую окраску, а при анодировании в сульфосалицилатном – черную [8, 392].

Механизм формирования защитных анодных оксидных покрытий на алюминии следующий. В первые секунды после включения анодного тока происходит интенсивное окисление алюминия и рост толщины беспористого природного оксидного слоя, что сопровождается стремительным увеличением напряжения на ванне. Максимуму напряжения по истечении нескольких десятков секунд соответствует достижение некоторой максимально возможной толщины слоя, после чего барьерный слой разрыхляется, напряжение снижается, затем начинается рост пористого анодного оксидного слоя. В результате образуется двухслойное анодное оксидное покрытие, состоящее из тонкого (несколько десятков или сотен нанометров) сплошного барьерного слоя, прилегающего к алюминию, и значительно более толстого (до нескольких сотен микрон) пористого слоя оксида алюминия [393–397].

По данным [398], рост толщины барьерного слоя на постоянном токе сопровождается линейным ростом напряжения во времени. Толщина беспористого барьерного слоя в течение всего процесса анодирования остается постоянной, а толщина пористого слоя, пропитанного электролитом, непрерывно растет [394, 398]. Несмотря на это, напряжение на ванне анодирования существенно не изменяется.

В результате анодирования на алюминии образуется упорядоченная пористая структура, представленная на рисунке 6.1. На алюминиевых сплавах, в структуре которых отсутствуют электрохимически инертные фазы, оксидный слой пронизан порадиаметром от 10 до 200 нм, которые расположены параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности детали. В основании пор на границе с алюминием лежит барьерный слой, хорошо заметный на представленном в аксонометрии изображении в виде светлой полосы толщиной около 100 нм. Общая толщина оксидной пленки на алюминии составляет 7,8 мкм. По расчетам при 100 %-ном выходе по току за 30 мин анодирования при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  должен окислиться слой алюминия толщиной 6,9 мкм. Разница в толщинах обусловлена пористостью анодной оксидной пленки, наличием сорбированной воды и анионов электролита [8, 394, 399]. Пористая структура анодной пленки весьма упорядочена и однородна, имеет поры диаметром 25–30 нм с плотностью распределения примерно  $1,3 \cdot 10^8 \text{ мм}^{-2}$ . Важно отметить, что в оксидной анодной пленке на алюминии отсутствуют какие-либо включения, рисунок 6.1б.

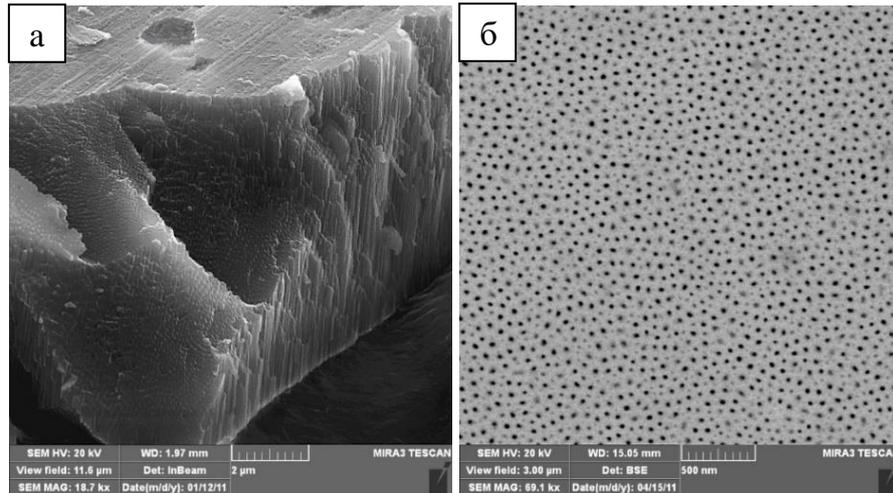


Рисунок 6.1 – Типичная структура анодного оксида на сплаве А0 в стандартном сернокислем электролите (ГОСТ 9.305): а) скол оксидной пленки; б) вид сверху оксидной пленки

Очевидно, что при анодировании силуминов, в составе которых присутствует фаза кремния, микроструктура оксидной пленки иная. По мере роста пористой части оксидного слоя фронт анодирования вынужден огибать препятствия в виде кристаллов кремния и силицидов, что приведет к искажениям в микроструктуре пористого слоя, увеличивая длину пор и ухудшая теплоотвод. Теоретически разогретый кислотный электролит может растворять свежесформированный оксид вблизи кристаллов кремния, что приводит к их удалению. Поэтому для полного использования структуры исходного сплава и формирования композиционного покрытия на силумине необходимо использовать электролиты, наименее агрессивные по отношению к анодному оксиду алюминия. Вместе с тем электролит не должен приводить к высокому напряжению на ванне. По этой причине для исследований были выбраны четыре электролита. Стандартный сернокислый по ГОСТ 9.305, таблица 6.2, электролит 1, выбран, поскольку он предназначен для анодирования алюминия и его сплавов; щавелевокислый электролит по ГОСТ 9.305 таблица 6.2, электролит 2, предназначенный для работы с деформируемыми сплавами, был выбран в качестве экспериментального для оценки влияния щавелевой кислоты на процесс анодирования силуминов; и два экспериментальных электролита: стандартный сернокисло-щавелевокислый с увеличенным содержанием щавелевой кислоты таблица 6.2, электролит 3 и сернокисло-щавелевокислый с пониженным содержанием серной кислоты таблица 6.2, электролит 4, были выбраны как перспективные для разработки технологии анодирования.

Таблица 6.2 – Составы исследованных электролитов

Компонент	Концентрация компонента в электролите №, г/л			
	1	2	3	4
Серная кислота	180	–	180	50
Щавелевая кислота	–	50	30	30

Все стадии формирования оксидных пленок при анодировании алюминия отражаются на хроновольтамметрических кривых (зависимости напряжения на ванне от времени). В качестве точки сравнения для последующего анализа кинетики формирования композиционных покрытий на силумине было исследовано изменение напряжения на ванне во времени анодирования сплава А0 в различных электролитах рисунок 6.2.

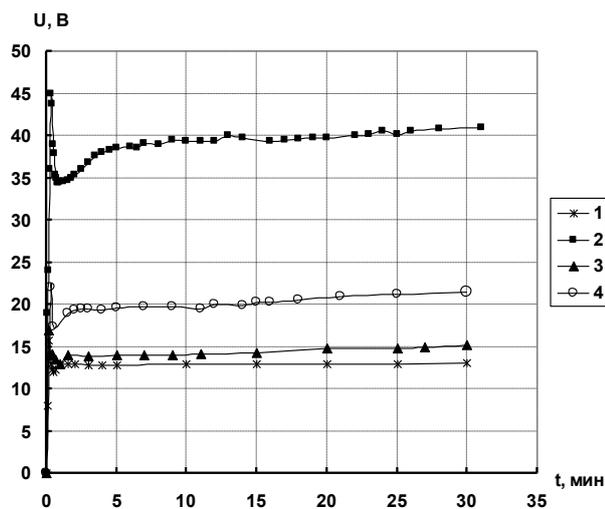


Рисунок 6.2 – Изменение напряжения на ванне при анодировании алюминия А0 в различных электролитах при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Обозначение кривых соответствуют номеру электролита в таблице 6.2

При включении тока плотностью 1 А/дм<sup>2</sup> во всех электролитах напряжение на ванне в течение первых 7–9 секунд линейно возрастает на десятки вольт и проходит через максимум. В это время формируется беспористый барьерный слой, обладающий высоким сопротивлением. Затем напряжение несколько снижается, что вызвано началом образования пор в анодном оксиде алюминия. Толщина пористой части покрытия со временем увеличивается, что характеризуется плавным ростом напряжения. Через 3–6 мин напряжение практически стабилизируется или очень медленно растет. Подобная

зависимость изменения напряжения во времени является классической для анодирования гомогенных алюминиевых сплавов [394, 399–401].

Из данных, представленных на рисунке 6.2 следует, что состав электролита оказывает значительное влияние на величину установившегося напряжения: минимальное напряжение на гальванической ванне (13 В) наблюдается в сернокислом электролите 1 (кривая 1), а наиболее высокое (40–42 В) – в щавелевокислом электролите 2 (кривая 2). Это косвенно подтверждает ингибирование растворения оксидной пленки при анодировании и обоснованность выбора щавелевой кислоты в качестве второго компонента для электролитов 3 и 4. В смешанных электролитах установившееся напряжение имеет промежуточное значение, но в электролите 4 оно примерно на 5 В выше, чем в электролите 3.

Поведение силумина при анодировании совершенно иное. Напряжение на ванне медленно, монотонно увеличивается, достигая максимума лишь через 3–13 мин в зависимости от состава электролита, рисунок 6.3. Резкого подъема напряжения, как на алюминии, при включении тока не наблюдается, то есть образования беспористого барьерного слоя не происходит.

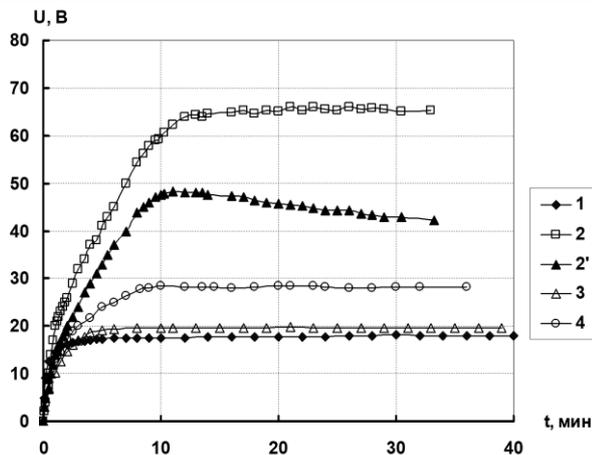


Рисунок 6.3 – Изменение напряжения на ванне при анодировании силумина АК7ч в различных электролитах при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ . Обозначение кривых соответствуют номеру электролита в таблице 6.2 Кривые 1–4 – перемешиваемые электролиты, кривая 2' – неперемешиваемый электролит 2

Напряжение на ванне анодирования силумина в различных электролитах значительно различается: как и при анодировании алюминия А0, минимальное напряжение наблюдается в сернокислом электролите 1, максимальное – в

щавелевокислом электролите 2. Из сопоставления рисунков 6.2 и 6.3 видно, что установившееся значение напряжения на силумине заметно выше, чем на алюминии.

В процессе анодирования поверхность полированного силумина изменяется с серебристой, зеркально-гладкой на матовую, темно-серую. При продолжительности анодирования более двух часов электролит становится опалесцирующим, в нем появляется тонкая взвесь мелких кристаллов. Это говорит об активном растворении композиционной оксидно-кремниевой пленки на поверхности образцов при анодировании на неоптимальном режиме и удалении электрохимически инертных компонентов сплава в объем электролита.

Известно, что существенную роль при анодировании играет перемешивание электролита [392–394, 399]. Особенно велико влияние перемешивания на процесс анодирования силумина в растворе щавелевой кислоты (электролит 2). На рисунке 6.3 показано, что в отличие от перемешиваемого электролита (кривая 2) в отсутствие перемешивания напряжение на ванне анодирования проходит через максимум (кривая 2'). Кроме того, было замечено, что в условиях эксперимента происходит увеличение температуры электролита с 18 °С до 21 °С, то есть без интенсивного перемешивания электролита внешнее охлаждение не справляется с отводом джоулева тепла.

По оценкам [399], температура в оксидной пленке близка к температуре кипения электролита. В таких условиях резко увеличивается скорость химического растворения образующегося оксида алюминия, основной фазой которого является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При некоторой температуре скорости электрохимического образования и химического растворения оксида уравниваются, оксидная пленка перестает расти, весь ток идет на растворение детали [394, 399]. Любые меры, направленные на снижение температуры в зоне тепловыделения и агрессивности электролита, приводят к увеличению скорости образования оксидного покрытия и напряжения на ванне.

Исходя из представленных на рисунке 6.3 кривых, минимальное напряжение (и, следовательно, тепловыделение) наблюдается в сернокислом электролите 1, однако использовать его для получения композиционных покрытий нецелесообразно, поскольку он является наиболее агрессивным по отношению к алюминию и оксиду алюминия. Поскольку добавка щавелевой кислоты в сернокислый электролит ингибирует коррозию алюминия и в несколько раз снижает скорость растворения анодного оксида [392], а

напряжение анодирования алюминия и силумина в смешанном электролите 3 лишь незначительно выше, чем в сернокислом, рисунок 6.3, для дальнейших работ целесообразно выбрать смешанный электролит 3. Электролит близок по составу к электролиту, применяемому для анодирования деформируемых сплавов и не используемого для литейных. Использование электролита 3 обеспечивает универсальность ванны, позволяя минимизировать площадь гальванической линии и упростить производственный процесс.

Для объяснения наблюдаемых особенностей формирования анодного покрытия на силумине были проведены исследования эволюции его микроструктуры в процессе анодирования в электролите 3. На рисунке 6.4а представлена микроструктура поверхности силумина АК7ч в литом состоянии, в которой четко выделяются кристаллы кремния и силицидов.

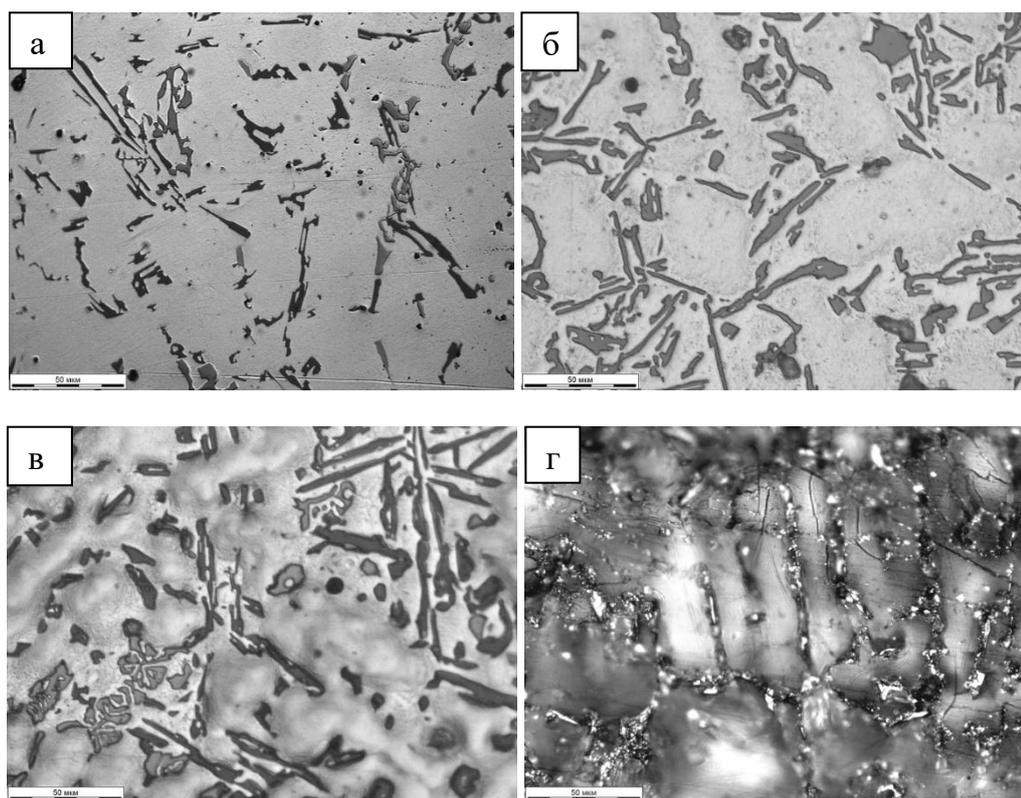


Рисунок 6.4 – Микрофотографии поверхности полированного образца силумина после анодирования в электролите № 3 при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в течение различного времени: а) без анодирования; б) 30 с; в) 5 мин; г) 30 мин

После анодирования в течение 30 с при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  на силумине образуется тонкое оксидное покрытие, рисунок 6.4б, однако оно начинает расти

неравномерно по поверхности: вблизи кристаллов кремния оксидное покрытие белое, а на расстоянии 1–3 мкм от кристаллов – светло-серое с тонкодисперсными включениями. Эта особенность может быть вызвана изменением химического состава алюминиевой матрицы вследствие жидкостной ликвации – обеднения расплава кремнием вблизи растущих кристаллов кремния при кристаллизации эвтектики [402–404].

После анодирования силумина в течение 5 мин, рисунок 6.4в, рост анодного оксида протекает крайне неравномерно, в результате чего на поверхности образуются характерные выступы, поскольку объем анодного оксида алюминия больше, чем объем металла, использованного для его образования [394, 399, 405]. Вблизи границы раздела кремний/матрица оксид алюминия растет заметно медленнее, что может быть обусловлено различием химического состава алюминиевой матрицы [402–404] или экранированием металла кристаллами кремния и перераспределением локальной плотности тока аналогично тому, как это происходит при осаждении классических КЭП.

На рисунке 6.4, г представлена фотография поверхности полностью сформированного анодного покрытия на силумине, полученного после анодирования в течение 30 мин. Покрытие представляет собой композит, в котором микрокристаллы кремния чередуются с участками пористого оксида алюминия. Оксид алюминия имеет сетку микротрещин, появление которой обусловлено высокими внутренними напряжениями. При слишком продолжительном анодировании механические напряжения могут настолько возрасти, что происходит увеличение размеров трещин и удаление кремния. Этот процесс усугубляется локальным разогревом электролита в порах и ускорением химического растворения оксида алюминия. Это означает, что продолжительность анодирования силумина должна быть лимитирована.

Оптическая микроскопия не позволяет однозначно установить причины отсутствия пика формирования барьерного слоя на хроновольтамперметрических кривых. Наблюдаемые кристаллы кремния хоть и велики, но все же занимают относительно небольшую площадь поверхности образцов и вряд ли могут влиять на скорость формирования оксида алюминия. Для ответа на вопрос о причинах отклонения хроновольтамперметрических кривых анодирования силумина от анодирования алюминия было проведено исследование микроструктуры оксидного слоя на АК7ч на этапе анодирования, соответствующего по времени образованию барьерного слоя на сплаве А0, то есть 15 с.

При исследовании микроструктуры покрытия на начальном этапе анодирования сплава АК7ч обнаруживаются неоднородности поверхности. Кроме того, на удалении от крупных кристаллов кремния выявляется множество кристаллических зародышей кремния диаметром 10–100 нм, рисунок 6.5, которые образовались после кристаллизации эвтектики в результате вторичной кристаллизации силумина при распаде  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии [406]. Размеры кристаллов вторичного кремния на три порядка меньше размеров кристаллов эвтектического кремния и близки к толщине барьерного слоя.

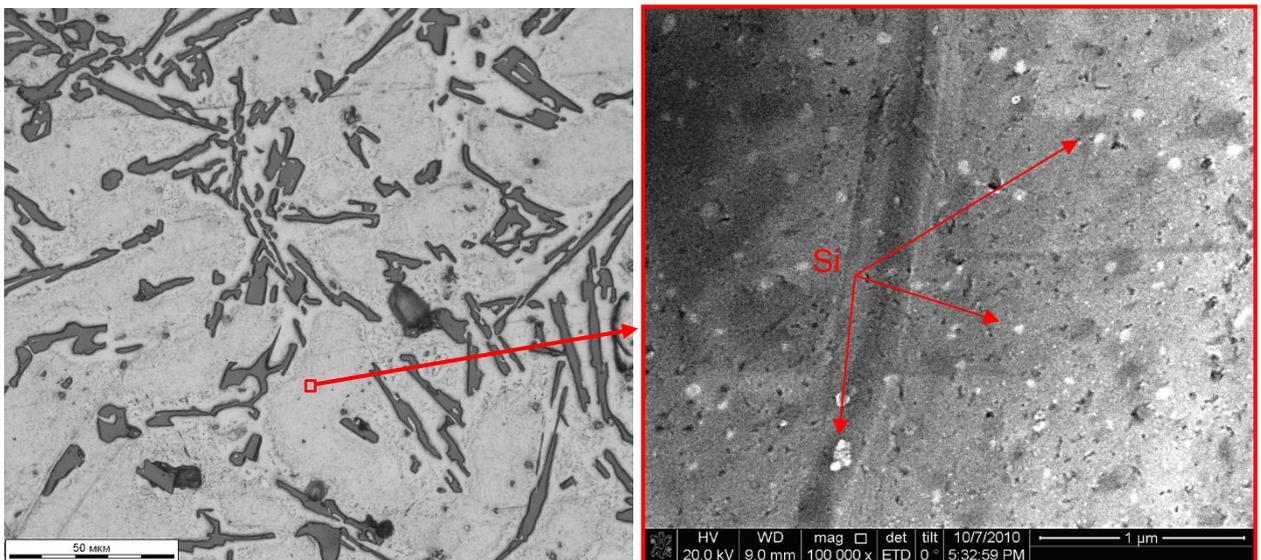


Рисунок 6.5 – Строение анодного оксидного покрытия через 15 с после включения тока (начальная стадия формирования)

По мере продвижения фронта анодирования вглубь силумина в анодном оксидном покрытии накапливается все большее количество нанокристаллов кремния размером не более 100 нм – продукта вторичной кристаллизации силумина. Включаясь в состав анодного оксида алюминия, нанокристаллы вторичного кремния препятствуют формированию беспористого барьерного слоя и нарушают образование регулярной пористой структуры, которая свойственна оксиду, образуемому на чистом алюминии, рисунок 6.1, искажая направление роста и структуру пор. Именно по этой причине при анодировании силумина не происходит образования беспористого барьерного слоя и не наблюдается резкого увеличения напряжения, как на чистом алюминии. Это позволяет заключить, что анодирование композиционных алюмоматричных материалов со значительной плотностью распределения мелкодисперсных непроводящих частиц может

быть затруднительным и необходимо использовать иные технологические подходы, например, микродугового оксидирования.

После анодирования в течение 5 мин, когда происходит устойчивое формирование оксидного слоя на сплаве АК7ч, в структуре конверсионного КЭП наблюдаются участки пористого оксида алюминия с различным строением, рисунок 6.6. Более детальное исследование этих участков выявило, что формирующаяся оксидная матрица композиционного покрытия имеет зоны как с упорядоченной пористой структурой, так и с неупорядоченной. При этом зоны с неупорядоченной структурой расположены вблизи скоплений наноразмерных кристаллов вторичного кремния, что подтверждает его влияние на формирование барьерного слоя при анодировании силуминов.

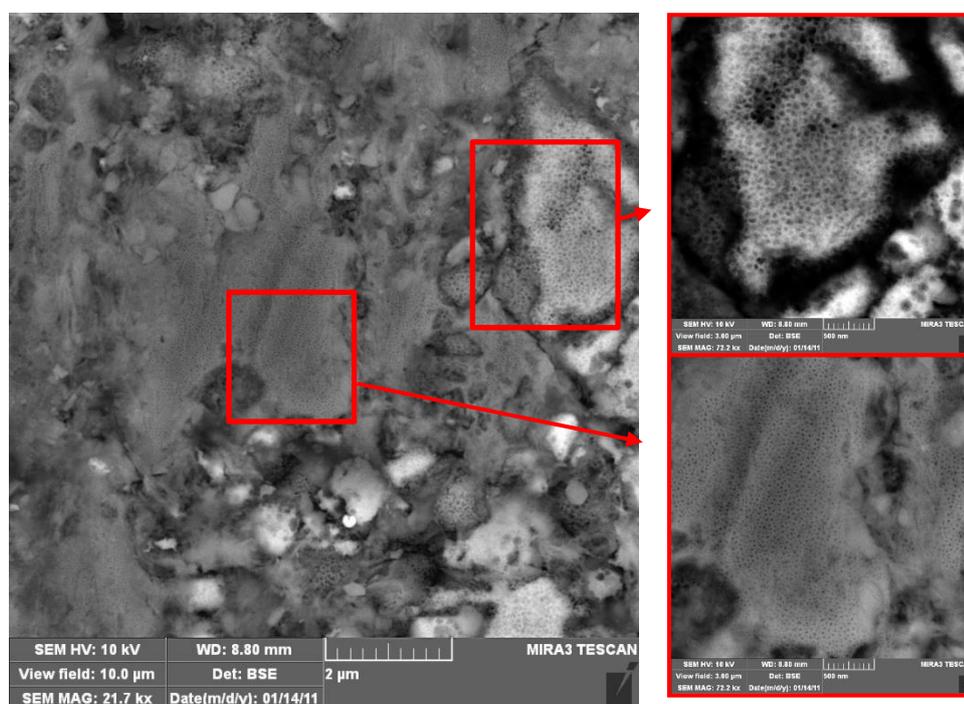


Рисунок 6.6 – Структура анодного оксидного покрытия через 5 мин после включения тока (стадия формирования пористого слоя)

Серия хроновольтограмм в перемешиваемом в термостатированном электролите 3 показала, что плотность тока оказывает значительное влияние на напряжение анодирования сплава АК7ч, рисунок 6.7. При плотности тока  $0,5 \text{ A/дм}^2$  через 30 мин анодирования напряжение на ванне не превышает 10 В и остается примерно таким же через час после включения тока. Анодное покрытие очень тонкое, несплошное и имеет светло-серый цвет. Очевидно, что при малой плотности тока скорость роста оксида

алюминия мала и сопоставима со скоростью его растворения. При плотностях тока 1–3 А/дм<sup>2</sup> на зеркально-гладком полированном силумине образуется плотное, серое, шероховатое покрытие, отличающееся высокой износостойкостью. При плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и выше наблюдается постоянный рост напряжения на ванне, но покрытия получаются черными, рыхлыми, мажущимися. Это происходит из-за слишком интенсивного выделения джоулева тепла, которое не успевает отводиться, и верхние слои оксидного покрытия растравливаются. Таким образом, оптимальная плотность тока анодирования силумина АК7ч лежит в диапазоне 1–3 А/дм<sup>2</sup>.

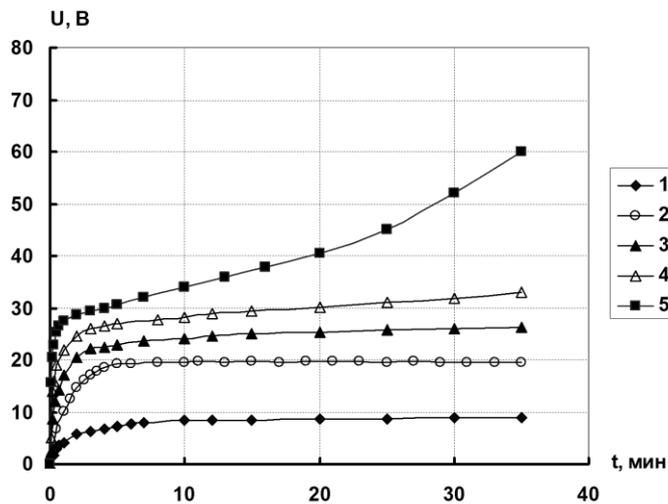


Рисунок 6.7 – Изменение во времени напряжения на ванне анодирования силумина АК7ч в перемешиваемом электролите 3 при температуре электролита 18 °С и различной плотности тока: 1 – 0,5 А/дм<sup>2</sup>; 2 – 1,0 А/дм<sup>2</sup>; 3 – 2,0 А/дм<sup>2</sup>; 4 – 3,0 А/дм<sup>2</sup>; 5 – 5,0 А/дм<sup>2</sup>.

Для уточнения кинетики процесса было исследовано изменение массы образцов силумина при анодировании в электролите 3. На рисунке 6.8 представлены экспериментальные данные по изменению массы при анодировании алюминия А0, рисунок 6.8а, и силумина АК7ч, рисунок 6.8б. Масса силуминовых анодов изменяется различным образом в зависимости от плотности тока: при токе 1 и 2 А/дм<sup>2</sup> масса монотонно растет в течение всего времени анодирования, но скорость увеличения массы постепенно снижается (кривые 3 и 6 соответственно). При плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> масса сначала растет и через 25–30 мин анодирования практически стабилизируется (кривая 8), а при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> масса электрода, достигнув максимальной величины, начинает заметно снижаться (кривая 10), то есть происходит разрушение образовавшегося анодного покрытия и травление поверхности материала.

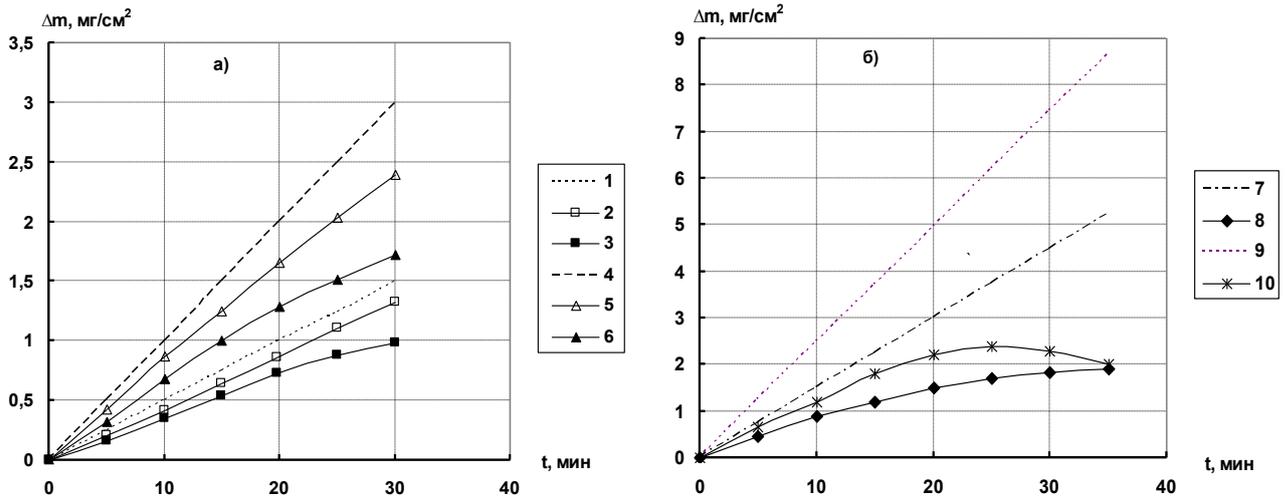


Рисунок 6.8 – Изменение во времени массы алюминия (кривые 2 и 5) и сплава АК7ч (кривые 3, 6, 8 и 10) при анодировании в электролите 3 при плотности тока: кривые 1, 2, 3 – 1 А/дм<sup>2</sup>; кривые 4, 5, 6 – 2 А/дм<sup>2</sup>; кривые 7, 8 – 3 А/дм<sup>2</sup>; кривые 9, 10 – 5 А/дм<sup>2</sup>. Пунктирные кривые 1, 4, 7 и 9 – теоретические кривые изменения массы во времени при плотности тока соответственно 1 А/дм<sup>2</sup>, 2 А/дм<sup>2</sup>, 3 А/дм<sup>2</sup> и 5 А/дм<sup>2</sup>

При анодировании чистого алюминия масса электрода монотонно возрастает, однако кривые изменения массы во времени при плотности тока 1 и 2 А/дм<sup>2</sup> (кривые 2 и 5 соответственно) лежат несколько ниже, чем теоретические кривые 1 и 4, рассчитанные из предположения, что алюминий окисляется до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со 100 %-ным выходом по току. Несовпадение экспериментальных и теоретических кривых показывает, что выход по току при анодировании алюминия А0 составляет примерно 89 % при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> и 81 % при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Если принять, что рост массы силумина также обусловлен образованием безводного оксида алюминия, то по наклону начального участка изменения массы во времени можно рассчитать, что при плотностях тока 1, 2, 3 и 5 А/дм<sup>2</sup> анодирование происходит с выходом по току соответственно 74, 67, 60 и 54 %. Это согласуется с данными А. И. Голубева: при анодировании деформируемых алюминиевых сплавов выход по току также заметно ниже, чем при анодировании чистого алюминия [398].

Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением продолжительности анодирования рост массы электрода и толщины оксидного покрытия замедляется, причем тем скорее, чем выше плотность тока. При высоких плотностях тока зависимости прироста массы от времени проходят через максимум, после чего он начинает снижаться. Это свидетельствует о травлении силумина и соответствующем

изменении геометрических размеров детали, поэтому время анодирования должно задаваться с учетом этой особенности поведения силумина.

Микрошлиф покрытия, полученного на сплаве АК7ч, рисунок 6.9, подтверждает, что разработанное покрытие на силумине является композиционным материалом и включает в себя кристаллы кремния и другие компоненты сплава. Учитывая высокую микротвердость кристаллического кремния, анодное композиционное покрытие может быть использовано как подслоя для нанесения какого-либо функционального покрытия, так и как самостоятельное защитное и износостойкое покрытие. Это подтверждается значениями микротвердости анодных покрытий, сформированных в одном и том же электролите на основе серной и щавелевой кислот на разных сплавах, таблица 6.2.

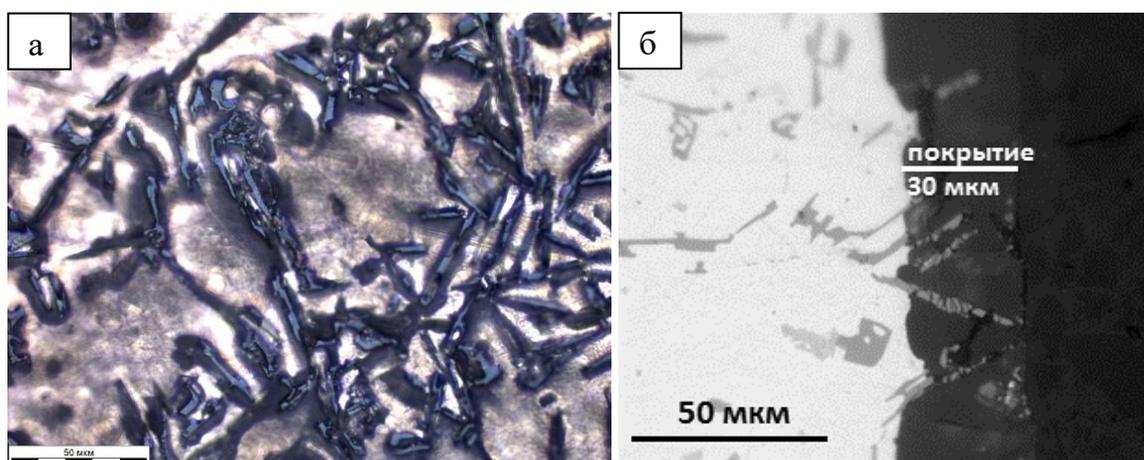


Рисунок 6.9 – Микроструктура поверхности (а) и поперечное сечение (б) покрытия на сплаве АК7ч, полученного анодированием в течение 30 мин в электролите № 3 при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$

Композиционные покрытия обладают более высокой износостойкостью, чем у анодных покрытий, полученных анодированием сплава А5 в том же электролите. Для демонстрации этого были изготовлены образцы для машины трения в виде колец из сплава А5 и АК7ч и испытаны в паре трения с полированным корундовым покрытием, полученным методом детонационного напыления. Для испытаний использовалась схема трения кольцо – кольцо, скорость вращения образцов относительно друг друга составила 50 об/мин, контактное давление 0,5 МПа. Испытания проводили с водной смазкой в течение 2 ч. Данные по износостойкости покрытий приведены в таблице 6.3. Образцы для испытаний анодировали в разработанном электролите состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  180 г/л +  $\text{H}_2\text{CO}_4$  30 г/л при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  в течение 30 мин.

Таблица 6.3 – Механические характеристики композиционного и стандартного покрытия Ан.окс в сравнении с основным металлом без покрытия

Материал	Микротвердость, ГПа	Износ образца, мг/(км·см <sup>2</sup> )
АК7ч + Ан.окс	5,95	59,3
АК7ч	0,32	541
А5 + Ан.окс	4,81	122,2
А5	0,26	567

Таким образом, технология анодирования, учитывающая структуру исходного материала и использующая ее особенности, позволяет получать композиционные покрытия, обладающие более высокими свойствами, чем стандартные покрытия Ан.окс. Оптимальными условиями оксидирования для сплава АК7ч является электролит  $\text{H}_2\text{SO}_4$  180 г/л +  $\text{H}_2\text{CO}_4$  30 г/л, температура не более 25 °С, плотность тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>.

## 6.2 Микродуговое оксидирование гетерофазных покрытий с алюминиевой матрицей

Развитием концепции конверсионных КЭП является применение более интенсивной разновидности электролитического оксидирования – микродугового оксидирования. Микродуговое оксидирование (МДО) является электрохимическим процессом, позволяющим, аналогично анодированию, получать оксидные слои на поверхности алюминиевых, магниевых или титановых сплавов [407, 408]. На алюминиевых сплавах возможен синтез покрытий с высокой твердостью и прочностью, превышающей таковые для классического анодирования [392, 409, 410]. Такие покрытия по механическим и коррозионным свойствам, равно как и по фазовому составу, приближаются к керамическим [409].

По аппаратному оформлению микродуговое оксидирование близко к классическому анодированию, однако специфика применяемых электролитов приводит к настолько высоким значениям падения напряжения в растущем оксидном слое, что в нем возникает электрический пробой, сопровождающийся микродуговыми разрядами. В отличие от анодирования, напряжение на ванне достигает 500–600 В [411]. Температура плазмы в разрядах варьируется от 3500 до 16000 К [412], поэтому, несмотря на кратковременное их существование, в растущем покрытии формируются

высокотемпературные модификации оксидов, лишенные кристаллизационной воды. Это обуславливает более высокие механические свойства покрытий и химическую инертность. В концепции конверсионных КЭП главным преимуществом МДО перед технологией анодирования является использование щелочных электролитов и формирование модификаций оксидов, устойчивых к действию компонентов рабочих растворов.

Процесс МДО можно разбить на следующие стадии. На начальном этапе при включении тока через погруженную в электролит деталь на ее поверхности начинается процесс анодирования, рисунок 6.10, однако из-за специфики используемого электролита сопротивление оксидного слоя намного выше, чем при классическом анодировании. Из-за этого падение напряжения в оксидном слое быстро возрастает. По истечении некоторого времени оксидная пленка утолщается настолько, что падение напряжения в ней достигает значений, необходимых для электрического пробоя, и формируется микродуговой разряд. Процесс переходит в стадию микродугового оксидирования. Микродуговые разряды являются крайне короткоживущими, а после их угасания в структуре покрытия остаются характерные поры [409, 413, 414]. По мере увеличения продолжительности процесса толщина оксидного слоя возрастает, мощность отдельных дуг увеличивается, а плотность их распределения снижается.

Прежде чем процесс выходит в микродуговой режим, состояние оксидной пленки, как и в случае анодирования, определяется равновесием между образованием оксидной пленки и ее растворением. Это равновесие во многом зависит от природы и концентрации компонентов электролита [409, 410]. Как правило, в электролит входят пассивирующие вещества, способствующие формированию оксидной пленки с высоким сопротивлением, и компоненты, обеспечивающие их стабильность в электролите, а также стабильность рН электролита.

Плазма в дуге содержит элементы, входящие в химический состав обрабатываемого сплава и электролита, поэтому при затухании микродугового разряда в образующийся оксид часто включаются элементы из солей, введенных в раствор [409]. В отличие от анодирования, внедрение химических элементов, входящих в состав электролита, происходит не за счет сорбции, а за счет их встраивания в кристаллическую

решетку оксида. Например, при МДО алюминия в стандартном силикатно-щелочном электролите формируется фаза муллита ( $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ ) [415].

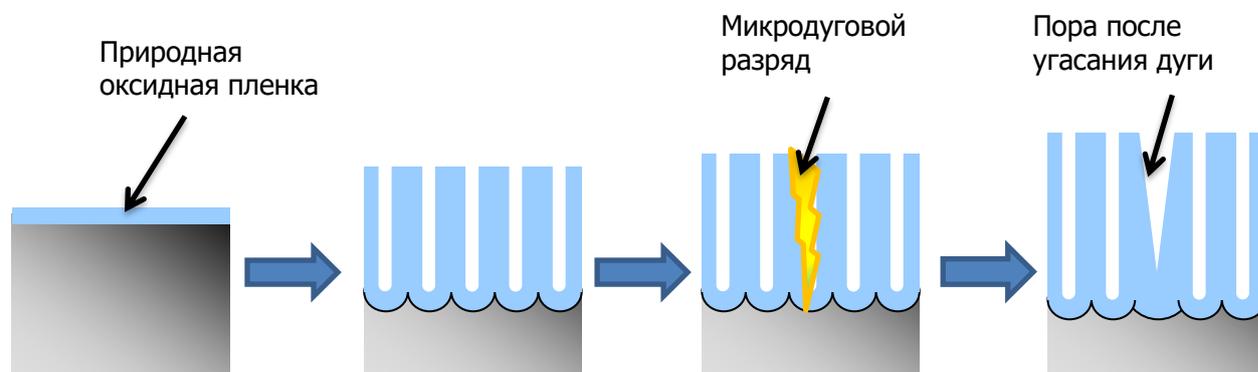


Рисунок 6.10 – Схема процесса микродугового оксидирования

Из-за высокого напряжения на ванне происходит интенсивный разогрев электролита, что приводит к необходимости применять охлаждение. Наряду с высокими затратами электроэнергии на сам процесс, обусловленными высоким напряжением на ванне, существенные расходы электричества требуются для обеспечения работы охлаждающих систем. Поэтому расход электроэнергии при МДО многократно выше, чем при анодировании. Соответственно, всегда необходимо оценивать, когда технический результат оправдывает экономические затраты. Тем не менее МДО часто является единственным возможным методом получения высокотвердых износостойких покрытий на алюминиевых изделиях сложной формы.

Особенности микродугового оксидирования композиционных слоев в различных электролитах были подробно описаны в публикациях [386–391]. Полученные результаты доказывают возможность применения технологии МДО для получения конверсионных КЭП, используя тот же принцип, что и при анодировании гетерогенных материалов. При устойчивости частиц наполнителя к окислению, или хотя бы при неполном окислении упрочняющей фазы в обрабатываемом композиционном материале, появляется возможность синтеза композиционных покрытий с еще более высокими свойствами, чем у классических МДО-покрытий.

Строго говоря, покрытия, полученные микродуговым оксидированием, могут сами иметь композиционное строение. Так, в работе [385], показано, что при МДО алюминия в боратном электролите, содержащем  $\text{H}_3\text{BO}_3$  25 г/л и  $\text{NaOH}$  5 г/л, происходит

формирование двух модификаций оксида алюминия:  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом содержание высокотемпературной  $\alpha$ -модификации зависит от времени оксидирования, рисунок 6.11.

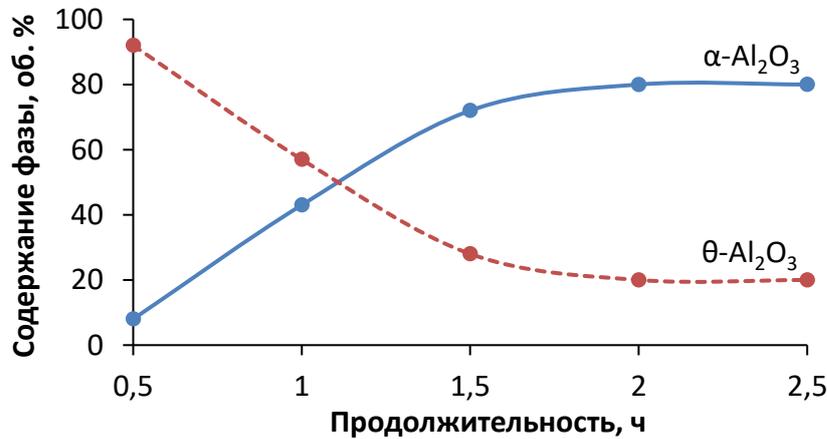


Рисунок 6.11 – Влияние продолжительности МДО в боратном электролите на фазовый состав покрытия. Плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>

На начальном этапе МДО формируется более низкотемпературная модификация оксида алюминия  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По мере роста толщины покрытия происходит увеличение мощности и времени существования микродуг, а также снижение плотности их распределения [412]. Это приводит к более интенсивному термическому воздействию на формирующийся оксид и переходу уже сформировавшегося  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Термическое воздействие микродуговых разрядов может приводить к изменению химического состава армирующей фазы материала за счет гидротермальных реакций, что необходимо учитывать при разработке КЭП. Поскольку боратный электролит позволяет получать МДО-покрытия на алюминии, состоящие только из различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а компоненты электролита в оксидный слой не включаются, в этом электролите было проведено исследование МДО гетерофазного покрытия  $\text{Al-SiC}$ , полученного «холодным» газодинамическим напылением порошковой смеси, содержащей 5 об. % кррида кремния. Результаты этого эксперимента были опубликованы в [388].

Для обеспечения идентичности фазового состава исходного порошка и покрытия необходимо связывать армирующие частицы с матрицей. Для этого перед напылением порошковую смесь  $\text{Al-SiC}$  предварительно подвергали механосинтезу в вибрационном чашевом истирателе. Средний размер частиц алюминия составлял 40–60 мкм, а размер

частиц SiC – 2 мкм. В результате обработки был получен поверхностно армированный композиционный порошок, который не содержит отдельных частиц карбида кремния. Структура частицы композиционного порошка Al-SiC приведена на рисунке 6.12а.

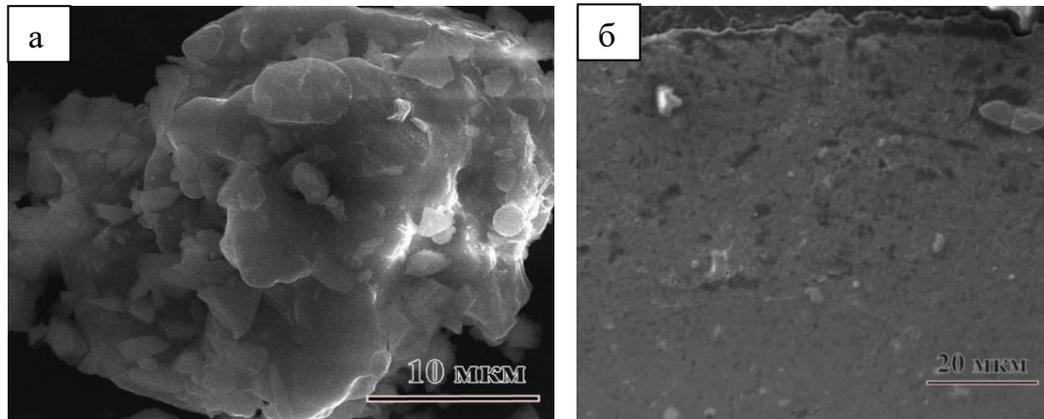


Рисунок 6.12 – Структура частицы композиционного порошка Al-SiC (а) и микроструктура покрытия Al-SiC

В результате напыления композиционного порошка было получено гетерофазное покрытие толщиной 50 мкм, микроструктура которого представлена на рисунке 6.12б. Как показал рентгеноструктурный анализ, микродуговое окисление таких композитов в боратном электролите, проведенное в течение 1,5 ч, приводит к образованию  $\theta$ - и  $\alpha$ -модификаций оксида алюминия, составляющих матрицу покрытия, карбид кремния и кварц. Наиболее вероятным процессом, который привел к появлению кварца в составе покрытия, является гидротермальная реакция окисления SiC, протекающая при температурах около 1300 °С. Очевидно, что в условиях МДО этот процесс может протекать только в непосредственном контакте частиц SiC с микродуговыми разрядами.

Таким образом, несмотря на высокую устойчивость карбида кремния к окислению, искровые разряды, проходящие в непосредственной близости от частиц SiC, приводят к их реакции с перегретым паром и превращению в кварц. Тем не менее часть карбида кремния сохраняется, обеспечивая композиционную структуру покрытия.

Исходя из полученных результатов, микродуговые разряды способны приводить к полиморфным превращениям как оксида алюминия, так и влиять на состав армирующей фазы. При использовании корунда в качестве второй фазы в напыленных слоях окисление армирующей компоненты не может произойти в принципе, что позволяет получать

высокопрочные композиционные покрытия с низкой пористостью [390] и высоким содержанием  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такие покрытия обладают микротвердостью до 16,0 ГПа.

Комбинирование напыления композиционных слоев с микродуговым оксидированием позволяет наносить МДО-покрытия и на стальные детали относительно простой геометрии. Схематично строение такого покрытия приведено на рисунке 6.13. Для апробации этой схемы были изготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 20 мм и длиной 100 мм из прутка стали 14X17H2. На образцы с помощью метода «холодного» газодинамического напыления было нанесено композиционное покрытие  $\text{Al}/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Далее это покрытие было отшлифовано и подвергнуто МДО в боратном электролите при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> с целью получения композиционного покрытия конверсионного типа. Характеристики слоев покрытия приведены в таблице 6.4.

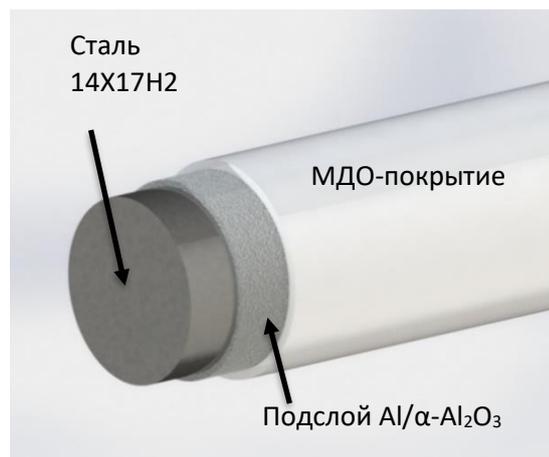


Рисунок 6.13 – Схема конверсионного композиционного покрытия на стальном образце

После оксидирования хвостовики образцов были изолированы эпоксидной смолой, и в таком состоянии образцы были подвергнуты коррозионным испытаниям в камере нейтрального соляного тумана при температуре 35 °С. Коррозионные испытания комбинированных покрытий, полученных на стали 14X17H2 с помощью МДО композиционного слоя  $\text{Al}/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показали, что они обладают высокой стойкостью в условиях соляного тумана. После 1000 ч экспозиции в камере нейтрального соляного тумана, на образцах не наблюдалось ни красной, ни белой коррозии, рисунок 6.14.

Таблица 6.4 – Основные характеристики композиционного конверсионного покрытия на стали 14X17H2

Наименование параметра	Значение
Общая толщина покрытия, мкм	100–120
Толщина МДО-слоя, мкм	51–53
Микротвердость МДО-слоя, ГПа	16,0
Микротвердость слоя Al/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ГПа	2,2
Микротвердость стали, ГПа	2,3

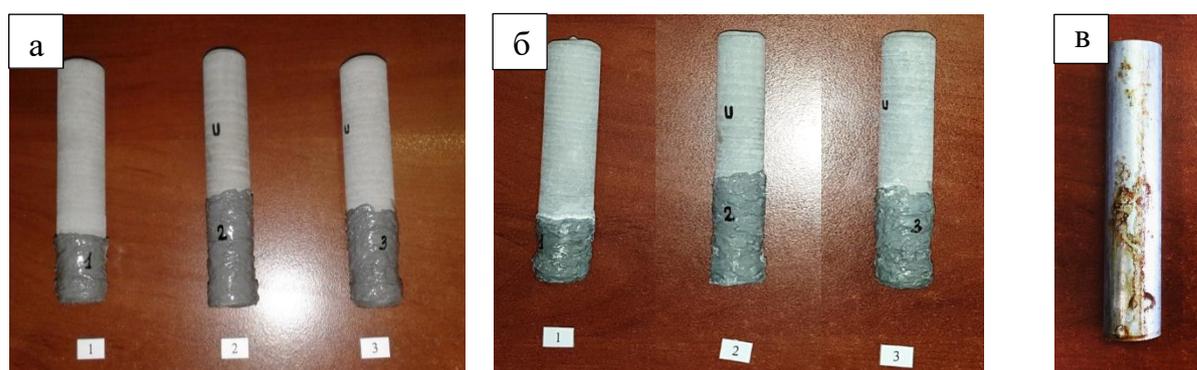


Рисунок 6.14 – Результаты коррозионных испытаний композиционного покрытия Al/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-МДО в камере соляного тумана в течение 1000 ч: а) до испытаний; б) после испытаний; в) образец-свидетель без покрытия после испытаний

Описанные результаты показывают эффективность разработанного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, однако с учетом того, что методы напыления имеют ограничение по геометрии изделия, реализовывать такой подход далеко не всегда возможно. Для изделий с простой конфигурацией получение покрытий за счет МДО композиционных слоев, напыленных на сталь, является весьма перспективным. Примером таких деталей могут быть штоки и валы, в том числе применяемые в морской технике. Однако для деталей сложной формы, в особенности с узкими внутренними полостями, этот вариант неприменим.

### 6.3 Получение конверсионных композиционных керамоматричных покрытий на гомогенных алюминиевых сплавах

Для получения конверсионных КЭП на гомогенных легких сплавах подходы, рассмотренные ранее, априори не применимы. Термическая обработка покрытий может

нарушать структуру материала детали, классические КЭП не обладают достаточной адгезией, а оксидирование не приведет к формированию композита. Однако с применением микродугового оксидирования возможен способ своеобразной инверсии – то есть не внедрение керамических частиц в металлическую матрицу, а наоборот, электрохимическое заполнение пористой керамической матрицы металлом. При этом металл, в зависимости от его природы, несет функцию вязкой компоненты, твердой смазки или изолирует алюминиевую основу от воздействия агрессивной для нее среды.

Известно, что при микродуговом оксидировании в покрытии присутствует некоторая пористость [385, 387, 409, 413, 414], в лучшем случае соответствующая максимально допустимому значению для защитных покрытий, а иногда и превышающая данный порог. Как правило, такая пористость считается недостатком, однако ею можно воспользоваться для синтеза композиционных покрытий. Для этого было использовано заполнение пор МДО-покрытия никелем с помощью электрохимического осаждения.

Реализация этого подхода возможна только при получении керамической матрицы с достаточным объемом пор, обеспечивающим возможность инициировать электрохимический процесс восстановления металла и устойчивую диффузию ионов никеля. Известно, что в различных электролитах при МДО в идентичных условиях образуются оксидные покрытия с разной пористой структурой. Поэтому перед формированием собственно композиционного покрытия была исследована структура потенциальных оксидных матриц, полученных оксидированием в типовых электролитах: силикатно-щелочном, боратном и силикатно-фосфатно-щелочном.

На рисунке 6.15 представлена структура керамических МДО-покрытий, синтезированных на сплаве А5 в течение 1,5 ч в трех типовых электролитах. Структура полученных покрытий исследована с применением метода ионного сечения. В отличие от любых механических способов подготовки поперечного сечения образцов, метод ионного сечения не вносит напряжений и не инициирует образование трещин, позволяя выявить истинную структуру МДО-покрытий. Как видно из рисунка 6.15а, МДО в боратном электролите приводит к формированию плотных покрытий с низкой пористостью. Поры имеют конфигурацию каналов, выходящих на поверхность покрытия под углом, плотность их распределения мала. В покрытии, полученном в силикатно-щелочном электролите, наблюдаются крупные поры размером до 40 мкм, рисунок 6.15б. Объяснить

наличие столь крупных полостей можно слиянием нескольких хаотически ориентированных дуговых каналов в процессе МДО либо формированием мощных долгоживущих дуговых разрядов, наблюдаемых при МДО на больших плотностях тока. Поскольку в силикатно-щелочном электролите в качестве основной фазы образуется муллит с относительно низкой температурой плавления, появление крупных пор можно объяснить частичным расплавлением оксида в непосредственной близости от плазменного канала микродугои и вытеснением части расплава за счет давления плазмы [415, 416].

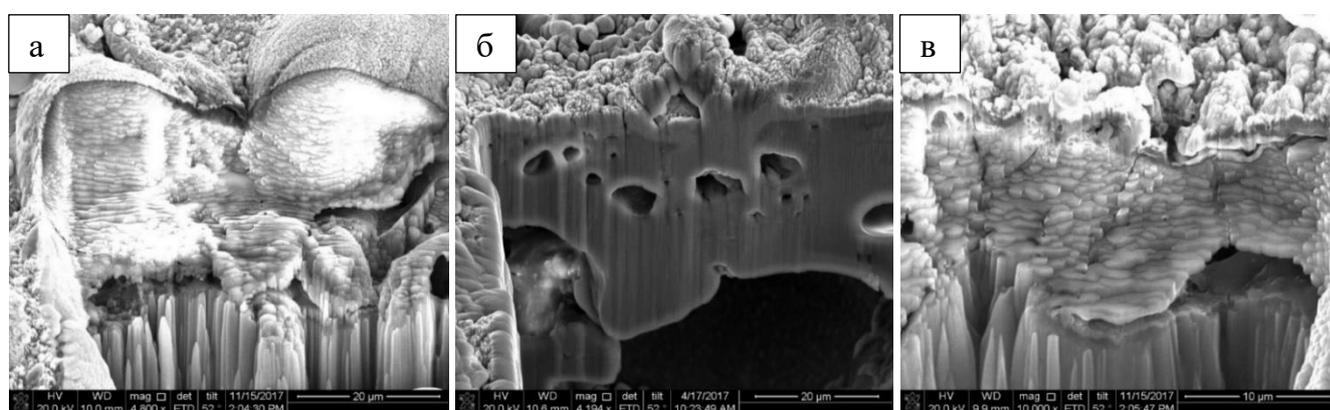


Рисунок 6.15 – Структура пор МДО-покрытий, полученных в различных электролитах: а) боратный; б) силикатно-щелочной; в) силикатно-фосфатно-щелочной

В силикатно-фосфатно-щелочном электролите образуются поры, склонные распространяться вдоль поверхности раздела между оксидом и металлом, рисунок 6.15в, объем пор значительно уступает покрытиям, полученным в силикатно-щелочном электролите.

Следует отметить, что в МДО-покрытиях, полученных в боратном и силикатно-фосфатно-щелочном электролитах в структуре покрытия наблюдаются сквозные трещины. В то же время в силикатно-щелочном электролите образуются оксидные слои без микротрещин. Исходя из структуры МДО-покрытий, полученных на алюминии в различных типовых электролитах, следует заключить, что успешное решение задачи по заполнению пор металлом возможно в случае покрытий, полученных микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите.

Заполнение объема сквозных пор в керамической матрице проводили из специально разработанного электролита, позволяющего наносить никелевые покрытия на титан и алюминий без предварительной гидридной или цинкатной обработки, часто применяемых в этих случаях (патент № RU 2543584). Электролит содержит значительное количество ацетата натрия и уксусной кислоты, а концентрация ионов никеля уменьшена. Благодаря значительному количеству ацетат-ионов в электролите и кислой среде при катодной поляризации происходит растворение оксида алюминия в донной части пор оксидной матрицы и металл осаждается непосредственно на ювенильную поверхность алюминия. По мере осаждения, никель прорастает в сквозных порах МДО-покрытия, заполняя их объем и формируя композиционное покрытие, рисунок 6.16а.

На стадии, когда никель полностью заполняет пору, рост металлической фазы некоторое время происходит локально в местах выхода никеля на поверхность оксидной матрицы, формируя округлые частицы. Заполнение пор происходит не одновременно, рисунок 6.16а, что объясняется их разным объемом. Округлая форма никелевых частиц, вероятно, обусловлена сферической диффузией ионов никеля к редкорасположенным центрам роста. По мере увеличения размеров, частицы никеля сливаются, в результате чего на поверхности КЭП формируется монолитный металлический слой, рисунок 6.16б.

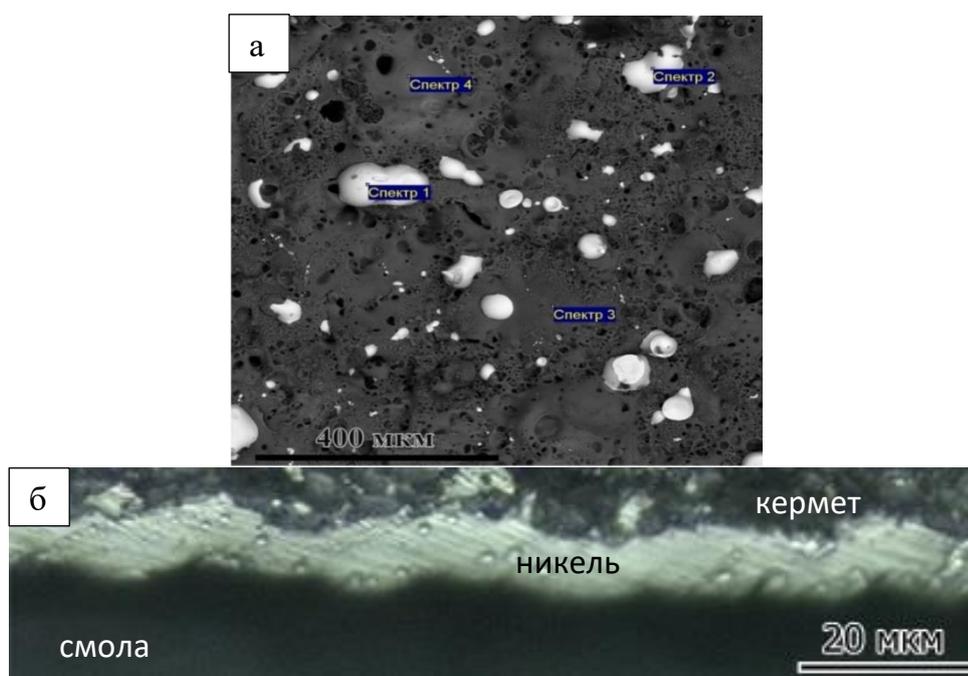


Рисунок 6.16 – Микроструктура композиционного покрытия типа «оксидная матрица – никель»: а) структура поверхности на финальной стадии заполнения пор; б) поперечное сечение покрытия с внешним металлическим слоем

Полученное конверсионное композиционное покрытие является полноценным керметом и обладает микротвердостью до 10,0 ГПа и устойчивостью к коррозии в щелочах (скорость коррозии в 5М NaOH 0,005–0,007 мм/год). Скорость износа в паре трения скольжения несколько ниже, чем у МДО-покрытия, и составляет 0,008 г/км, что обеспечивается заполнением пор вязким компонентом. Данный подход также применим для получения КЭП и для обеспечения адгезии металлических гальванопокрытий на алюминии при небольшой толщине оксидной матрицы.

#### 6.4 Выводы по Главе 6

1. При синтезе конверсионного КЭП на сплаве АК7ч показано, что, в отличие от анодирования чистого алюминия, на хроновольтамперметрических кривых для АК7ч не наблюдается пика образования барьерного слоя. Оксидная матрица формируется неоднородно, что обусловлено искажениями в строении барьерного слоя. Установлено, что эти искажения вызваны присутствием в сплаве мелкодисперсных кристаллов вторичного кремния размером около 100 нм. Вследствие искаженной структуры формирующегося слоя при анодировании силуминов выделяется значительное количество джоулевого тепла, что требует принятия мер по его отведению и снижению агрессивности электролита.

2. Разработан сернокисло-щавелевокислый электролит и режим для анодирования сплавов АК7ч. Разработанные режимы обеспечивают эффективный рост покрытия, минимизируя растравливающее действие электролита в пористой части оксидного слоя и позволяют получать композиционные покрытия толщиной до 30 мкм. Покрытия состоят из фаз оксида алюминия и металлического кремния и обеспечивают износостойкость в 3,2 раза выше, чем неармированные покрытия, сформированные анодированием гомогенных сплавов.

3. Показано, что термическое воздействие микродуговых разрядов при МДО оксидировании влияет на фазовый состав покрытий, в которых происходят полиморфные превращения в оксиде алюминия с образованием корунда и гидротермальные реакции армирующей фазы напыленных композиционных слоев.

4. Получены композиционные электрохимические покрытия с использованием микродугового оксидирования композиционных материалов с алюминиевой матрицей. При напылении композиционных покрытий на основе алюминия и последующем МДО формируются двухслойные покрытия, обеспечивающие высокие защитные антикоррозионные свойства. Испытания показали, что покрытие на стальной основе выдерживает 1000 ч в камере нейтрального соляного тумана. Показано, что область применения такой технологии ограничена геометрией покрываемой детали и возможностями технологии порошкового напыления.

5. Методом ионного сечения исследована микроструктура оксидных покрытий на алюминии, полученных МДО в различных электролитах. Обосновано использование силикатно-щелочного электролита для синтеза пористой матрицы для последующего заполнения ее металлом. Показана возможность электрохимического осаждения никелевой фазы в развитую систему пор МДО-покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите, что позволяет получать износостойкие покрытия, устойчивые в щелочных средах.

## ГЛАВА 7.

## ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

В данной главе проведено обобщение полученных ранее результатов исследований, направленных на получение композиционных электрохимических покрытий различных типов: кристаллизационных, классических и конверсионных. Проведен краткий анализ особенностей разработанных технологий, сравнение эксплуатационных свойств, на основании чего определены области их применения. Также кратко описаны примеры практического применения разработанных технологий получения КЭП различных типов.

### **7.1 Сопоставление свойств разработанных покрытий и определение областей их применения**

Разнообразие используемых материалов и конфигураций деталей машин требует применения различных материалов покрытий и технологий их нанесения. Результаты исследования эксплуатационных свойств позволяют определить области применения разработанных технологий получения композиционных электрохимических покрытий.

С точки зрения материалов покрываемых деталей классические КЭП имеют самый широкий спектр применения, ограничением являются алюминиевые и титановые сплавы, которые ввиду сложности подготовки поверхности экономически целесообразно защищать методами оксидирования. Разработанная технология нанесения классических КЭП, основанная на использовании вибрационного перемешивания электролита с дисперсными частицами, обеспечивает высокую износостойкость покрытий и устраняет необходимость контроля электрокинетических параметров частиц дисперсной фазы в электролите, что труднореализуемо в заводских условиях. Недостатком этой технологии является ограничение по габаритам детали. При масштабировании размеров детали и ванны возникают проблемы, вызванные ограниченностью высоты виброоживленного слоя. Для поддержания стабильности суспензии в верхних слоях электролита в высоких

ваннах возникает необходимость увеличения амплитуды колебаний вибрационной мешалки, что, как показано в разделе 5.1, вызывает образование стабильных четко выраженных потоков электролита с частицами, движущимися с разными скоростями. Это приводит к макронеоднородности распределения армирующей фазы на поверхности изделия и, следовательно, свойств.

Для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин предпочтительно использование классических КЭП, полученных по разработанной технологии осаждения из электролитов-суспензий при вибрационном перемешивании. Это аргументируется формированием покрытия за одну технологическую операцию (не считая подготовки поверхности) и отсутствием необходимости термообработки. Разработанные покрытия с никелевой матрицей проявляют высокую износостойкость в паре трения с корундом по схеме трения «кольцо – кольцо». Скорость износа этих покрытий в одинаковых условиях испытаний (скорость вращения 60 об/мин, давление 1 МПа, водная смазка) приведена на рисунке 7.1.

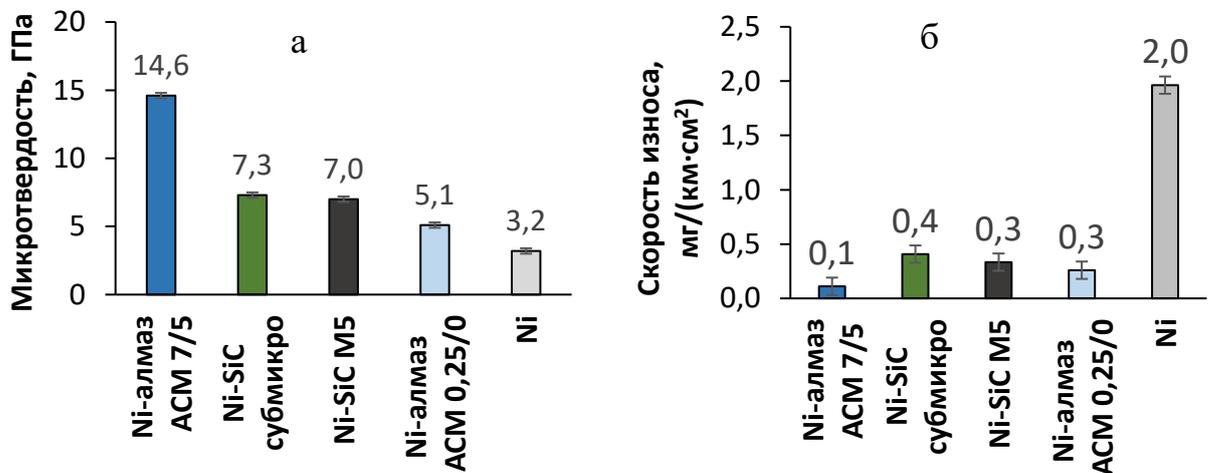


Рисунок 7.1 – Сравнение микротвердости (а) и скорости износа классических КЭП, полученных в условиях виброперемешивания, с гальваническим никелем по ГОСТ 9.305

Износостойкость покрытий с субмикронными частицами несколько хуже, чем у покрытий, армированных частицами микрометрового диапазона, рисунок 7.1, хотя ожидается, что более мелкодисперсные материалы должны обладать большей прочностью. Это объясняется тем, что более мелкие армирующие частицы легче выкрашиваются при трении и, попадая в зазор между трущимися поверхностями, сами выступают в роли абразивных частиц. Никель-алмазные покрытия с малым размером

частиц проигрывают по микротвердости своим аналогам с частицами SiC в следствие меньшей объемной доли армирующей компоненты, но несколько превосходят их по износостойкости. Однако с учетом высокой стоимости алмазных порошков их применение в машиностроении нецелесообразно.

Для покрытия крупногабаритных деталей целесообразно использовать кристаллизационные КЭП, выбор системы покрытия обусловлен как уровнем требуемых свойств, так и материалом изделия. Поскольку для нанесения прекурсорных слоев из неравновесных сплавов не используются электролиты суспензии, обеспечивается однородность химического состава по поверхности детали. В дальнейшем при термообработке происходит равномерное образование армирующей фазы.

Сравнение значений микротвердости для разработанных кристаллизационных КЭП оптимального состава и термообработанных по оптимальному режиму показывает, что наибольшую микротвердость обеспечивает покрытие системы Co-W, термообработанное при температуре 600 °С, рисунок 7.2а. Закономерно, что это покрытие обладает наименьшей скоростью износа в паре трения скольжения с водной смазкой, рисунок 7.2б. Никель-вольфрамовое покрытие (оптимальная температура термообработки 600 °С) обладает несколько меньшей микротвердостью и износостойкостью, однако оба покрытия превосходят по микротвердости покрытие «хром твердый», которое используется в настоящее время, на 20–26 %. По износостойкости разработанные покрытия соответствуют покрытию «хром твердый».

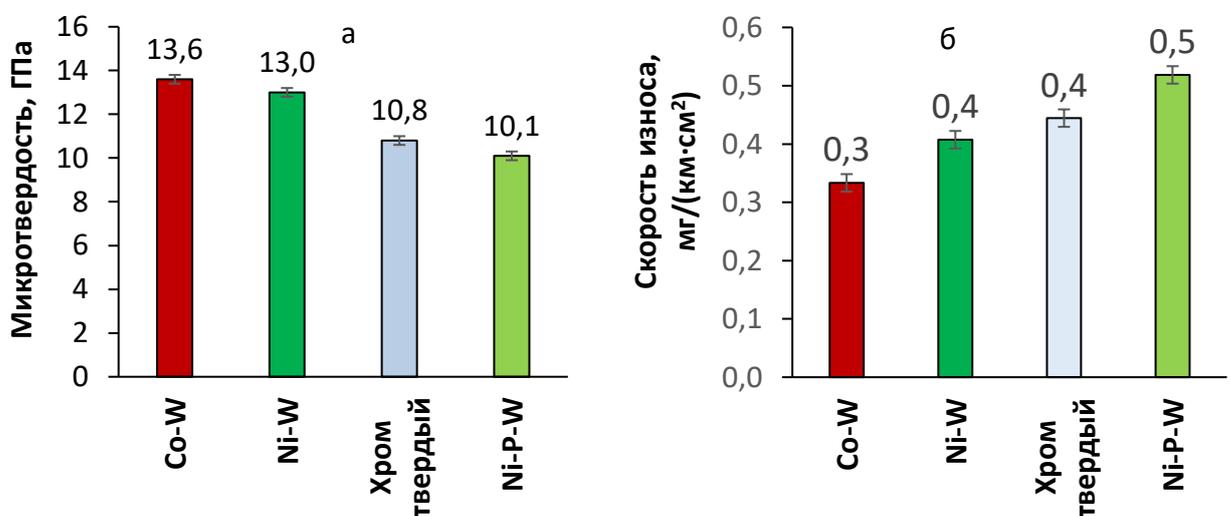


Рисунок 7.2 – Сравнение микротвердости (а) и скорости износа в паре трения с корундом (б) кристаллизационных композиционных покрытий

Поскольку температура 600 °С применима только к деталям, выполненным из материалов с высоким отпуском, для защиты деталей из сталей и сплавов с низким и средним отпуском было разработано КЭП на основе низкотемпературной системы Ni-P-W. Данное покрытие упрочняется при температуре 350 °С, что приемлемо для большинства материалов. Оно характеризуется меньшей микротвердостью, чем покрытия систем Ni-W и Co-W, но находится на одном уровне с покрытием «хром твердый», рисунок 7.2а. По износостойкости покрытия системы Ni-P-W проигрывают как стандартному покрытию «хром твердый», так и покрытиям Ni-W и Co-W. Это ограничивает их использование в паре трения с твердыми материалами, но не исключает возможность использования в паре с уплотнениями гидроцилиндров.

Средняя скорость коррозии разработанных кристаллизационных КЭП в 3,5 %-ном растворе NaCl, полученная за время экспозиции образцов 300 ч, приведена на рисунке 7.3. Из представленной диаграммы следует, что максимальной коррозионной стойкостью в растворе 3,5 % NaCl обладает покрытие системы Ni-P-W. Как было показано в разделах 3.3.3 и 3.4.3, в этих условиях скорость образования пассивных пленок на покрытиях Ni-W и Co-W мала, что отражается на средней скорости коррозии. Исходя из этого, их использование для защиты от коррозии в условиях трения ограничено.

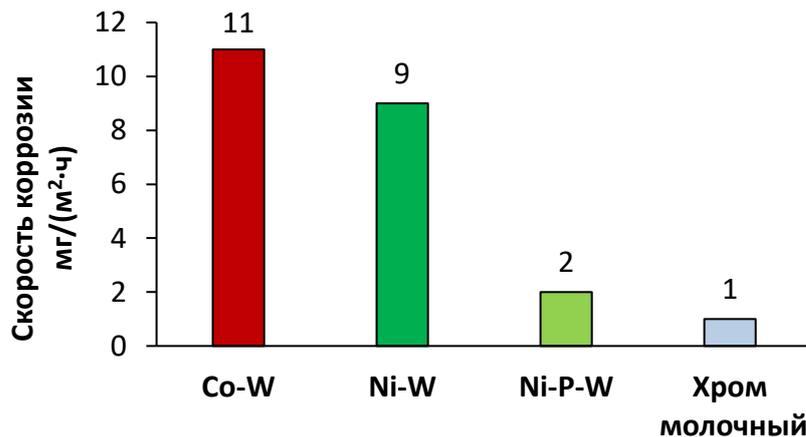


Рисунок 7.3 – Средняя скорость коррозии (за 300 ч) при экспозиции разработанных кристаллизационных покрытий в 3,5 %-ном растворе NaCl

Покрытия системы Ni-P-W легко пассивируются, о чем говорит низкое значение средней скорости коррозии покрытия в 3,5 %-ном растворе NaCl полученной за 300 ч экспозиции. Это в совокупности с низкой температурой термообработки стало аргументом для выбора этого покрытия для практической апробации.

Разработанные конверсионные КЭП, основанные на электрохимическом превращении поверхностного слоя материала детали в материал покрытия, используют два метода оксидирования: микродуговое и анодное (анодирование). Значения скорости изнашивания разработанных покрытий в паре трения «кольцо – кольцо», представлены на рисунке 7.4. Испытания проводили с корундовым напылением в качестве контртела при контактном давлении 0,5 МПа, скорости вращения 60 об/мин с водной смазкой.

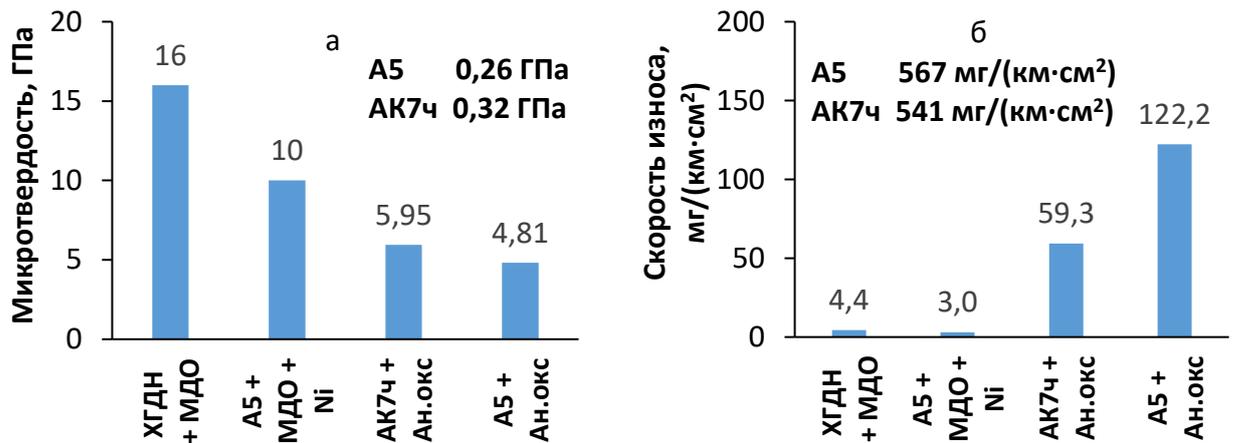


Рисунок 7.4 – Сравнение микротвердости (а) и скорости изнашивания (б) конверсионных покрытий

Из представленных данных следует, что максимальной износостойкостью обладает композиционное покрытие, полученное напылением с последующим МДО. Этот вид покрытий обеспечивает двадцатикратное преимущество по износостойкости по сравнению с анодированием алюминиевых сплавов и изнашивается на два порядка медленнее по сравнению с неоксидированными сплавами в тех же условиях трения. Различие по износостойкости анодирования и комбинации ХГДН/МДО объясняется фазовым составом покрытия: основной фазой покрытия Ан.окс является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а в покрытии ХГДН/МДО – корунд. Тем не менее сопоставление этих результатов с данными по скорости износа кристаллизационных и классических КЭП, рисунки 7.2 и 7.3, показывает, что МДО им проигрывает, несмотря на вдвое меньшее контактное давление. Так, скорость износа покрытия ХГДН/МДО составляет 12 мг/км, в то время как для классических и кристаллизационных КЭП этот параметр не превышает 1,4 мг/км. Это обусловлено присутствием пор в структуре МДО-покрытий и наличием в

нем микротрещин. Внедрение в поры металлического никеля позволило повысить износостойкость покрытия в 1,5 раза.

Для обеспечения износостойкости и коррозионной стойкости изделий из литейных сплавов Al-Si целесообразно использовать методы анодирования по технологии, учитывающей и использующей особенности структуры основного металла. В этом случае в качестве армирующей фазы используются кристаллы кремния, уже содержащиеся в металле. При этом технология практически не накладывает ограничений на форму обрабатываемой детали. За счет включения кристаллов кремния в структуру покрытия обеспечивается более высокая износостойкость, чем у стандартного покрытия, рисунок 7.4.

Высокую антикоррозионную защиту и износостойкость обеспечивают покрытия, полученные по двухступенчатой технологии, совмещающей напыление композиционного подслоя и микродуговое оксидирование. Покрытия, полученные таким образом, выдерживают в камере нейтрального соляного тумана в течение 1000 ч (раздел 6.2). Эта технология позволяет наносить защитное покрытие на любые металлические материалы, но имеет ограничение по форме, обусловленное особенностями напыления, и по химическому составу армирующей фазы, что обусловлено возможностью гидротермальных реакций и полиморфных превращений, спровоцированных микродуговыми разрядами.

Несмотря на стойкость в нейтральном соляном тумане, такие покрытия уязвимы к коррозии в щелочах по причине существенной открытой пористости, характерной для МДО. Электрохимическое заполнение пор никелем в МДО-покрытии позволяет существенно повысить антикоррозионную защиту алюминия и его сплавов в щелочах. Так, экспонирование в 5 М NaOH снижает скорость коррозии алюминиевых образцов до 0,005–0,007 мм/год.

## 7.2 Примеры практического использования композиционных электрохимических покрытий различных типов

### 7.2.1 Кристаллизационные композиционные покрытия Ni-P-W

В России и за рубежом для обеспечения износостойкости и противокоррозионной защиты используют гальваническое хромирование с применением электролитов на основе солей Cr(VI), обладающих токсичностью, канцерогенностью и химической агрессивностью. Процесс весьма требователен к качеству подготовки поверхности и включает в себя ряд подготовительных операций, режим которых подбирается индивидуально для каждой марки стали. Сложность процесса создает существенный риск брака, который выявляется лишь в процессе эксплуатации.

Хромовые покрытия составляют со сталью контактную пару, из-за чего при повреждениях хромовых покрытий основной металл активно корродирует, что приводит к выходу изделий из строя. Стандартные хромовые покрытия часто не удовлетворяют современным требованиям по противокоррозионной защите. В ходе экспертиз гидроцилиндров, проведенных НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», показано, что при использовании современных систем уплотнений, в которых реализуются щели и гальванические пары с различными материалами, возможна щелевая коррозия хромовых покрытий. Стандартная технология хромирования не позволяет восстанавливать дефекты покрытий. В случае возникновения дефектов стандартных хромовых покрытий единственным способом их восстановления является удаление хрома со всей поверхности детали, механическая обработка и повторное хромирование и полировка. При этом для обеспечения размеров детали необходимо наносить покрытие большей толщины. Такая технология восстановления экономически затратна, а для высокопрочных марок стали повторное хромирование более трех раз не допускается. В этом случае при необходимости хромирования детали более трех раз деталь утилизируется, что ведет к существенным экономическим потерям.

При выборе КЭП в качестве альтернативы для защиты таких крупногабаритных деталей, как штоки гидроцилиндров, необходимо применять кристаллизационные КЭП, поскольку они обеспечивают однородное распределение армирующих частиц по всей

поверхности покрытия и позволяют обеспечить одинаковый уровень свойств по всему штоку.

В рамках технического эксперимента на производственных мощностях ПАО «Пролетарский завод» было нанесено покрытие Ni-P-W на экспериментальный контршток гидравлического цилиндра из стали 07X16H4Б, проходивший испытания, которые показали возможность дальнейшего использования покрытия.

В главе 4 настоящей диссертации показано, что кристаллизационные композиционные покрытия системы Ni-P-W, в которых реализовано легирование матрицы вольфрамом, обладают той же микротвердостью, что и твердые хромовые покрытия, и могут составлять им конкуренцию. Преимуществом является более простая технология нанесения покрытия, не требующая предварительной анодной обработки, толчка тока или нанесения двухслойного покрытия. Важно отметить и экологическую сторону вопроса. Разработанный электролит намного менее токсичен, чем электролиты хромирования, и не содержит агрессивных реагентов. По этой причине этот вид покрытий был выбран для апробации на производстве.

Сравнительные испытания показали, покрытие Ni-P-W по эксплуатационным свойствам не уступает хромовым. Однако для широкомасштабного использования данного вида покрытий вместо хромирования необходимо провести дополнительные коррозионные испытания, учитывающие все контактные пары и особенности сопряжений деталей целевого гидроцилиндра, а также возможные механические повреждения покрытия.

Несмотря на недостаточность проведенных испытаний, испытанное покрытие было признано перспективным для защиты штоков гидроцилиндров судовых машин различного типа.

### **7.2.2 Классические композиционные электрохимические покрытия Ni-SiC**

На ООО «Невский инструментальный завод» методом реверс-инжиниринга в инициативном порядке был разработан отечественный многофункциональный минитрактор, оснащенный манипулятором для монтажа сменных устройств, рисунок 7.5а. Для перемещения трактор использует гидравлические приводы, что

обеспечивает ему высокую мощность при компактных габаритах двигательных систем. В движение устройство приводится с помощью гидромоторов роторно-поршневого типа, рисунок 7.5б.



Рисунок 7.5 – Опытный образец мини-трактора производства ООО «Невский инструментальный завод» (а) и демонстрационный гидромотор с открытым кожухом (б)

Ходовые испытания выявили, что в процессе работы гидромоторов происходит износ поршней с последующим их заклиниванием, что выводит трактор из строя через 20–100 ч эксплуатации. Фотография поврежденного поршня приведена на рисунке 7.6. Для решения этой проблемы необходимо наносить защитное износостойкое покрытие на цилиндрические поверхности поршня.



Рисунок 7.6 – Поршень гидромотора с эксплуатационным повреждением

Известно, что для защиты цилиндров двигателей внутреннего сгорания, а также для высоконагруженных поверхностей роторов двигателей Ванкеля используется покрытие

системы Ni-SiC, известное под торговой маркой Nikasil [214]. На этом основании обеспечения износостойкости поршней гидромоторов было решено использовать покрытия Ni-SiC по технологии, разработанной в ходе выполнения данной диссертационной работы.

Для испытаний была изготовлена опытная партия поршней для радиально-поршневых гидромоторов NMSE05 производства ООО «Невский инструментальный завод». В НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» на поршни в количестве 6 шт. было нанесено композиционное покрытие никель-карбид кремния с содержанием SiC 34 об. %. Для нанесения покрытия использован электролит Уоттса с добавкой порошка карбида кремния фракции М5. Стабилизация электролита-суспензии осуществлялась с помощью метода вибрационного перемешивания, исследованного в настоящей диссертации. На рисунке 7.7 приведены фотографии поршня без покрытия, с покрытием Ni-SiC до и после испытаний.

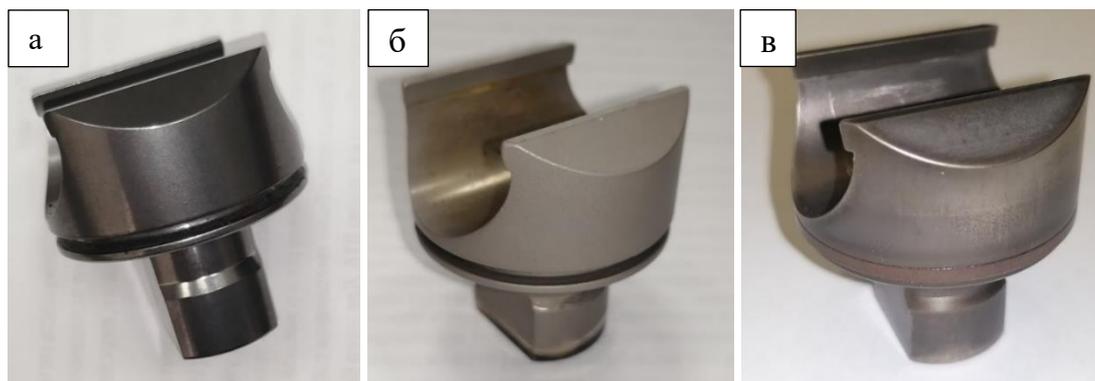


Рисунок 7.7 – Поршень гидромотора NMSE05: а) без покрытия; б) с покрытием Ni-SiC; в) после испытаний в течение 1000 ч

Из опытной партии были отобраны 4 поршня и установлены в гидромотор для испытаний. Испытания проводили при скорости вращения вала гидромотора 200 об/мин при штатном давлении в гидравлической системе 35 МПа периодами по 7 ч. Суммарная наработка составила 1000 ч, что соответствует минимальному гарантийному сроку. Весь период испытаний проходил в штатном режиме без сбоев в работе двигателя. Визуальный осмотр поршней после эксплуатации не выявил повреждений покрытия, характерных для выхода из строя. Успешные испытания покрытий Ni-SiC являются примером, демонстрирующим перспективу применения разработанных научных подходов и технологических приемов для обеспечения износостойкости деталей машин.

### 7.2.3 Конверсионные композиционные покрытия

В настоящее время для радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) широко используются корпуса из литейных алюминиевых сплавов. Самым распространенным является сплав ADC12 (российский аналог АК12), содержащий до 11,5 % кремния и обладающий высокими литейными свойствами. Однако, как и для других алюминиевых сплавов, для него характерен недостаток – низкая микротвердость и износостойкость, а также склонность к коррозии в морской атмосфере. Как следствие, корпуса подвержены царапинам или появлению налета продуктов коррозии. Кроме того, в ряде случаев необходимо обеспечить электроизоляционные свойства корпуса, сохранив при этом теплопроводность для обеспечения теплоотвода, что не позволяет использовать полимерные материалы. Решением проблемы является нанесение защитных композиционных покрытий.

Сплав ADC12 относится к эвтектическим силуминам и содержит в своей структуре значительное количество кристаллов кремния. Это позволяет использовать его структуру для получения конверсионных КЭП с оксидной матрицей и кремниевой упрочняющей фазой методом анодирования. Очевидно, что анодирование этого сплава подчиняется тем же закономерностям, что и АК7ч, поэтому для нанесения покрытия использован электролит на основе серной и щавелевой кислот, выбранный по результатам работ, описанных в разделе 6.1. Апробацию анодирования сплава ADC12 проводили на опытной партии корпусов ВХ31В-1, рисунок 7.8а, предоставленной ООО «СП Инжиниринг».

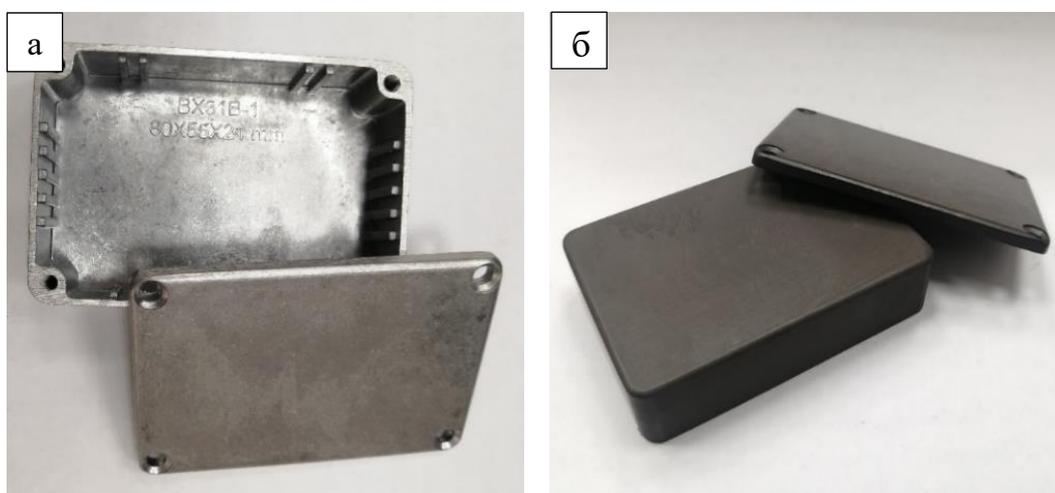


Рисунок 7.8 – Корпус типа ВХ31В-1 до нанесения покрытия (а) и после (б)

При попытке анодирования сплава в стандартном электролите на основе серной кислоты (180 г/л  $H_2SO_4$ ) при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>, происходило растравливание поверхности корпусов и образование черного налета из мелкодисперсных частиц кремния. Анодирование в разработанном электролите при тех же условиях позволило за 20 мин сформировать прочный композиционный слой темного цвета, рисунок 7.8б. Измерение толщины покрытия вихретоковым методом показало, что покрытие имеет толщину 12 мкм, которая обеспечивает защитно-декоративные свойства покрытия.

Полученные покрытия на сплаве ADC12 обладают преимуществом перед микродуговым оксидированием. Несмотря на то что микродуговое оксидирование позволяет получать твердые оксидные слои большой толщины, оно не обеспечивает прочного сцепления покрытия со сплавом ADC12. Это обусловлено наличием крупных пор на границе раздела между покрытием и металлом, рисунок 7.9а, чего не наблюдается при анодировании, рисунок 7.9б. Другим технологическим преимуществом является то, что полученные композиционные покрытия легко подвергаются стандартной постобработке, то есть наполнению в воде или хроматных растворах по ГОСТ 9.305, а сама технология анодирования требует гораздо меньше энергозатрат как на оксидирование поверхности детали, так и на охлаждение электролита.

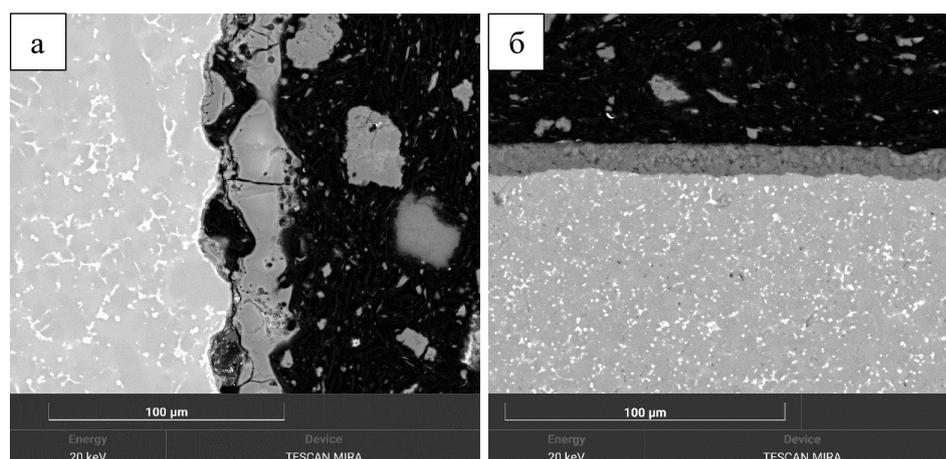


Рисунок 7.9 – Сравнение микроструктуры покрытий, полученных микродуговым оксидированием (а) и анодированием (б) на сплаве ADC12

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования разработанной технологии для защиты литых корпусов РЭА. Разработанный электролит обладает универсальностью и позволяет обрабатывать различные марки сплавов Al-Si.

#### 7.4 Выводы по Главе 7

1. Показано, что для защиты малогабаритных деталей целесообразно осаждение классических КЭП из электролитов с дисперсными частицами в условиях вибрационного перемешивания. Метод не имеет ограничений по маркам сталей и сплавов, но ограничен габаритами деталей.

2. Для обеспечения износостойкости или антикоррозионной защиты крупногабаритных деталей машин предлагается использование кристаллизационных КЭП. При этом для сталей и сплавов, подвергаемых высокому отпуску, целесообразно применение покрытий Ni-W и Co-W, а для материалов, подвергаемых среднему отпуску, – покрытие Ni-P-W.

3. Для обеспечения износостойкости деталей из литейных сплавов или композитов на основе алюминия является синтез конверсионных КЭП методами оксидирования. Конверсионные КЭП, полученные методами микродугового оксидирования напыленных композиционных слоев, обеспечивают высокую антикоррозионную защиту, но имеют ограничения по сложности формы детали и химическому составу армирующей фазы, что обусловлено возможностью гидротермальных реакций и полиморфных превращений, спровоцированных микродуговыми разрядами.

4. Приведены примеры практического использования результатов работы. Кристаллизационное КЭП Ni-P-W было апробировано в качестве альтернативы покрытию «хром твердый». Акт внедрения подписан главным инженером ПАО «Пролетарский завод» (Приложение А). За счет использования разработанной технологии осаждения классических КЭП Ni-SiC при вибрационном перемешивании была обеспечена работоспособность поршней роторно-поршневого гидромотора NMSE05, что отмечено в акте внедрения от ООО «Невский инструментальный завод», подписаном генеральным директором (Приложение Б). Технология получения конверсионных КЭП была применена для придания износостойкости корпусам радиоэлектронной аппаратуры из сплава ADC12. Акт внедрения от ООО «СП Инжиниринг» подписан генеральным директором (Приложение В).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы созданы научные основы получения КЭП, в том числе, новых типов, а также разработан и внедрен комплекс технологий получения покрытий с высокой микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью для защиты деталей машиностроения и приборостроения.

1. Разработана технология получения кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-W и Co-W.

1.1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и структурой исходных неравновесных покрытий Ni-W. Рост покрытия происходит через стадию образования промежуточных короткоживущих соединений (интермедиатов), содержащих и никель, и вольфрам. При осаждении покрытия формируются биметаллические кластеры типа  $Ni_xW_y$ , что предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов. Восстановление интермедиатов происходит на поверхности этих кластеров. По мере осаждения покрытия кластеры стремятся вырасти до кристаллитов, сохраняя структуру твердого раствора, но этому росту препятствует два фактора: кинетический и кристаллографический. Первый фактор связан с торможением поверхностной диффузии атомов металлов адсорбированными соединениями вольфрама, включая интермедиаты его восстановления. Второй фактор обусловлен тем, что перенасыщенные по вольфраму твердые растворы имеют значительные искажения в кристаллической решетке и образование новых кластеров становится более энергетически выгодным, чем рост уже имеющихся зерен. На основании анализа имеющихся литературных данных и полученных результатов сделан вывод о том, что эта схема электроосаждения может быть экстраполирована на сплавы W с Fe, Ni, Co.

1.2. Установлены закономерности электроосаждения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W. При осаждении системы никель-вольфрам показано, что применение цитратных электролитов, хоть и позволяет получать богатые по вольфраму покрытия, все же имеет ограничения по сроку службы электролита. Установлено, что срок службы цитратных электролитов крайне мал, что обосновывает применение мембранного электролиза. Для мембранного электроосаждения уточнены зависимости состава и выхода по току сплавов Ni-W и Co-W от условий осаждения и концентраций сплавообразующих ионов и разработаны составы электролитов и технологические

режимы получения покрытий Ni-W и Co-W без микротрещин с содержанием вольфрама до 44–45 мас. % W. Мембранный электролиз использован для получения покрытий Ni-W, Co-W и Ni-P-W из цитратных электролитов. Показано, что при электроосаждении покрытия Co-W захватывают значительное количество водорода, приводящего образованию пор размером 10-13 нм.

1.3. В исходном состоянии коррозионная стойкость осажденных покрытий Ni-W и Co-W в растворе NaCl снижается по мере обогащения вольфрамом и определяется размером кристаллитов, а также скоростью формирования оксидных пассивирующих пленок в данной конкретной среде. После термообработки, обеспечивающей формирование КЭП, происходит снижение скорости коррозии, что объясняется кристаллизацией твердого раствора и увеличением размера кристаллитов покрытия. Благодаря образованию пассивных пленок на поверхности покрытий Ni-W и Co-W их коррозионная стойкость значительно превышает стойкость изделий из низколегированных сталей.

1.4. Исследовано влияние условий термообработки покрытий Ni-W и Co-W на фазовые превращения. При температуре 500 °С в неравновесных покрытиях систем Ni-W и Co-W происходит кристаллизация неравновесных твердых растворов, причем в системе Co-W после термообработки существуют как ГПУ, так и ГЦК твердый раствор вольфрама в кобальте. При более высоких температурах (600 °С и 750 °С) кристаллизация покрытий Ni-W, Co-W протекают по разным механизмам, обусловленным различной степенью пересыщения по вольфраму исходных твердых растворов. В покрытии Ni-W формируется матрица из твердого раствора, в которой расположены частицы интерметаллидов NiW и Ni<sub>4</sub>W. Показано, что размер структурных элементов зависит от температуры обработки. В системе Co-W происходит полное превращение квазиаморфного твердого раствора в интерметаллид Co<sub>3</sub>W по всему объему покрытия. Установлено, что вблизи границы раздела с основным металлом (сталь 20) из-за диффузионных процессов в покрытиях Co-W образуются карбиды (Co,Fe)<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C. По совокупности микротвердости и износостойкости для обеих систем рекомендован режим термообработки 600 °С, 5 ч.

1.5. Для достижения максимальной оптимальных микротвердости и износостойкости требуется термообработка при 600 °С, покрытия на основе систем Ni-W и Co-W допустимы только для изделий из сталей и сплавов с высоким отпуском. Для получения кристаллизационных КЭП на материалах, подвергаемых среднему отпуску разработана технология осаждения квазиаморфного покрытия Ni-P-W, содержащего 11,5 % P и 5 % W. Его упрочнение происходит за счет кристаллизации Ni<sub>3</sub>P и нанокристаллического твердого раствора W в ГЦК-Ni при температуре 350 °С, что допустимо для большинства сталей и сплавов. Экспериментально доказано упрочнение

кристаллизационных КЭП за счет легирования матрицы покрытия Ni-P вольфрамом, что выражается в повышении микротвердости до 10,1 ГПа, которая соответствует уровню покрытий «хром твердый».

2. Созданы научные основы осаждения КЭП из электролитов-суспензий при вибрационном перемешивании.

2.1. Показано, что вибрационное перемешивание электролита для осаждения КЭП из электролитов-суспензий позволяет получать композиционные покрытия вопреки седиментации и отрицательному  $\zeta$ -потенциалу частиц. Установлено, что влияние частоты колебаний вибрационной мешалки зависит от фракционного состава порошка дисперсной фазы электролита-суспензии. Для систем Ni-SiC и Ni-алмаз установлены взаимосвязи содержания дисперсной фазы в электролите и ее объемной доли в КЭП. Показана возможность регулирования структуры композиционных покрытий за счет изменения частоты колебаний вибрационной мешалки, что позволяет концентрировать армирующую фазу в наиболее нагруженных слоях покрытия, снижая расход дорогостоящих порошков.

2.2. Анализ зависимостей микротвердости от объемной доли частиц показал существование минимального порога армирования, ниже которого внедренные в КЭП частицы не оказывают значительного влияния на их упрочнение. Величина порога, установленная в системе Ni-алмаз, составляет 6-8 об. %.

2.3. Внедрение частиц при осаждении КЭП приводит к измельчению микроструктуры матрицы, интенсивность которого снижается по мере удаления от центра частицы (или агломерата). Вокруг каждой частицы (или агломерата частиц) существует зона ее влияния на структуру матрицы. Экспериментально подтверждено, что введение частиц в покрытие оказывает влияние на механические свойства покрытия не только за счет введения сверхтвердого компонента, но и за счет изменения свойств матрицы, обусловленного измельчением ее зерна. В системе Ni-алмаз (размер частиц 5-7 мкм) увеличение модуля Юнга матрицы составляет 35 %, и твердости на 57 % по сравнению с гомогенным никелем, осажденным в идентичных условиях.

3. Для обеспечения износостойкости материалов на основе алюминия созданы конверсионные КЭП, принцип получения которых состоит в селективном превращении металлической фазы обрабатываемой поверхности в оксидную матрицу и использования структуры исходного материала.

3.1. Для литейных сплавов Al-Si разработан сернокисло-щавелевокислый электролит и режим анодирования, которые позволяют получать конверсионные КЭП на силумине АК7ч толщиной до 30 мкм, обеспечивающих износостойкость в 3,2 раза выше, чем неармированные покрытия Ан.окс на гомогенных сплавах. Установлено, что при

анодировании сплава АК7ч оксидный слой формируется неоднородно, что обусловлено искажениями в строении барьерного слоя, вызванными присутствием в сплаве кристаллов кремния. Вследствие искаженной структуры формирующегося слоя при анодировании силуминов выделяется значительное количество джоулевого тепла, что требует принятия мер по его отведению и снижению агрессивности электролита. Разработанные электролит и режимы анодирования обеспечивают эффективный рост покрытия, минимизируя растравливающее действие электролита в пористой части оксидного слоя.

3.2. Получены композиционные электрохимические покрытия с использованием микродугового оксидирования гетерофазных покрытий с алюминиевой матрицей. При МДО таких покрытий формируются двухслойные покрытия, обеспечивающие высокие защитные антикоррозионные свойства. Испытания показали, что покрытие на стальной основе выдерживает 1000 ч в камере нейтрального соляного тумана. Важно отметить, что область применения такой технологии ограничена геометрией покрываемой детали и возможностями технологии порошкового напыления.

3.3. Разработан метод получения композиционных керамоматричных покрытий на алюминии, основанный на синтезе матрицы методом микродугового оксидирования и электрохимическом заполнении пор никелем. Покрытие обеспечивает высокую износостойкость и устойчивость покрытия к щелочам.

4. Сравнение разработанных технологических особенностей получения композиционных покрытий и их свойств позволило установить области их применения. Для защиты малогабаритных деталей целесообразно осаждение классических КЭП в условиях вибрационного перемешивания, для обеспечения износостойкости или антикоррозионной защиты крупногабаритных деталей машин – использование кристаллизационных КЭП, выбор которых зависит от марки материала покрываемой детали. Для сталей и сплавов, подвергаемых высокому отпуску целесообразно использование покрытий системы Ni-W, для материалов со средним отпуском – покрытий Ni-P-W. Наиболее эффективным методом обеспечения износостойкости деталей из литейных сплавов или композитов на основе алюминия является синтез конверсионных КЭП методами оксидирования. Конверсионные КЭП, полученные методами микродугового оксидирования напыленных композиционных слоев обеспечивает высокую антикоррозионную защиту, но имеют ограничения по сложности формы детали.

5. Результаты работы нашли практическое использование в качестве альтернативы покрытию «хром твердый» (опробовано в условиях ПАО «Пролетарский завод»), для обеспечения работоспособности поршней роторно-поршневого гидромотора

NMSE05 производства ООО «Невский инструментальный завод» и для придания износостойкости корпусам РЭА из сплава ADC12, использованных ООО «СП Инжиниринг», что подтверждено актами внедрения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Fink C. G., Prince J. D. The codeposition of copper and graphite // *Trans. Am. Electrochem. Soc.* – 1928. – V. 54. – P. 315–321.
2. Walsh F. C., de Leon P. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // *Transactions of the IMF.* – 2014. – V. 92, N 2. – P. 83–98.
3. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
4. Walsh F. C., Wang S., Zhou N. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges // *Current Opinion in Electrochemistry.* – 2020. – V. 20. – P. 8–19.
5. Винокуров Е. Г., Марголин Л. Н., Фараонов В. В. Электроосаждение композиционных покрытий // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2020. – Т. 63, № 8. – С. 4–38.
6. Helle K., Walsh F. C. Electrodeposition of Composite Layers Consisting of Inert Inclusions in a Metal Matrix // *Transactions of the IMF.* – 1997. – V. 75. – P. 53–58.
7. Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И.Е. Гальванотехника. Справ.изд. / под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
9. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд. – Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с.
10. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. – 2001. – Т. 3, кн. 1.. – 872 с.
11. Mahalingam T., Raja M., Thanikaikarasan S., Sanjeevira C., Velumani S., Moon H., Kim Y. D. Electrochemical deposition and characterization of Ni–P alloy thin films // *Materials Characterization.* – 2007. – V. 58. – P. 800–804.

12. Apachitei I., Tichelaar F.D., Duszczyk J., Katgerman L. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic Ni-P and NiP-SiC coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 149 – P. 263–270.
13. Brenner A., Burkhead P., Seegmiller E. Electrodeposition of tungsten alloys containing iron, nickel and cobalt // *Journal of research of the national bureau of standards.* – 1947. – V. 39, N 4. – P. 351–383.
14. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. – Л.: Машиностроение, 1986. – 112 с.
15. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1977. – 172 с.
16. Yamasaki T. High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition // *Mater. Phys. Mech. L.* – 2000. – V. 1. – P. 127–132.
17. Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y., Schloßmacher P., Ehrlich Y. Formation of ductile amorphous & nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition // *Plating & surface finishing.* – 2000. – N 87. – P. 148–152.
18. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals // *Morden Aspects of Electrochemistry.* – 2008. – N 42. – P. 191–301.
19. Younes O., Zhu L., Rosenberg Y., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys // *Langmuir.* – 2001. – V. 17. – P. 8270–8275.
20. Younes O., Gileadi E. Electroplating of Ni/W alloys. I. Ammoniacal citrate baths // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149, N 2. – P. C100–C111.
21. Younes-Metzler O., Zhu L., Gileadi E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel // *Electrochimica Acta.* – 2003. – N 48. – P. 2551–2562.
22. Krishnan R. M., Kennedy C. J., Jayakrishnan S., Sriveeraraghavan S., Natarajan S. R., Venkatakrisnan P. G. Electrodeposition of nickel-tungsten alloys // *Metal Finishing.* – 1995. – V. 93, N 7. – P. 33–39.
23. Sulitanu N. Structural origin of perpendicular magnetic anisotropy in Ni-W thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2001. – V. 231. – P. 85–93.

24. Захарова А. А. Электроосаждение сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа // Дисс... канд. техн. наук. – Л.: Ленингр. технологич. ин-т им. Ленсовета, 1981. – 187 с.
25. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 2. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
26. Банных О. А., Дриц М. Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. – М.: Metallurgy, 1986. – 442 с.
27. Database documentation [Электронный ресурс] // FactSage software and databases: [сайт]. [2023]. URL: <https://factsage.com/database-documentation/> (дата обращения: 26.06.2025).
28. Seim H. J., Holt M. L. The electrodeposition of molybdenum alloys // *Journal of Electrochemical Society*. – 1949. – N 96. – P. 205–213.
29. Elezovic N. R., Grgur B. N., Krstajic N. V., Jovic V. D. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – N 70. – P. 879–889.
30. Elezovic N. R., Jovic V. D., Krstajic N. V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution // *Electrochim. Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 5594–5601.
31. Barbano E.P., de Carvalho M.F., Carlos I.A. Electrodeposition and characterization of binary Fe–Mo alloys from trisodiumnitrotriacetate bath // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – V. 775. – P. 146–156.
32. Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H., Tsyntaru N. Design of highly active electrodes for hydrogen evolution reaction based on Mo-rich alloys electrodeposited from ammonium acetate bath // *Coatings*. – 2019. – V. 9, N 2. – ID 85.
33. Васько А. Т., Ковач С. К. Электрохимия тугоплавких металлов. – Киев: Техніка, 1983. – 160 с.
34. Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Yermolenko I. Y., Zyubanova S. I., Kolupaeva Z. I. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten // *Functional Materials*. – 2015. – V. 22, N 5. – P. 181–187.

35. Голянин К. Е. Электрохимический синтез каталитических систем железо-молибден и изучение свойств полученного материала: Автореф. дисс... канд. хим. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 17 с.
36. Lietzeke M. H., Holt M. L. Codeposition of tungsten and iron from aqueous ammonical citrate bath // J. of Electrochem. Soc. – 1948. – V. 94, N 5. – P. 252–261.
37. Nicolenco A., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Fe (III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys // J. Electrochem. Soc. – 2017. – N 164(9). – P. D590–D596.
38. Vasauskas V., Padgurskas J., Rukuiža R., Cesiulis H., Celis J.P., Milčius D., Prosyčevs I., Vasauskas V. Cracking behavior of electrodeposited nanocrystalline tungsten-cobalt and tungsten-iron coatings // Mechanics. – 2008. – V. 72, N 4. – P. 21–27.
39. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study // Electrochimica Acta. – 2000. – N. 45. – P. 3389–3396.
40. Александрова Г. С., Варыпаев В. Н. Особенности электроосаждения сплава никель молибден на сетчатый катод // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т. 54, № 8. – P. 1849–1851.
41. Васько А. Т. Электрохимия вольфрама. – Киев: Техніка, 1969. – 164 с.
42. Болтушкин А. В., Шадров В. Г., Точицкий Т. А., Архипенко Ж. П. Исследование влияния режима электролиза на формирование столбчатой структуры пленок Co-W // Электрохимия. – 1990. – Т. 9, № 1105–1108.
43. Шадров В. Г., Тагиров Р. И., Болтушкин А. В. Угловые зависимости магнитных характеристик и механизмы перемагничивания электрохимических пленок с перпендикулярной анизотропией // Физика металлов и металловедение. – 1992. – № 11. – С. 82–86.
44. Шадров В. Г., Болтушкин А. В., Точицкий Т. А. Особенности формирования столбчатой структуры электролитических пленок Co-W // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1990. – № 4. – С. 61–64.
45. Sanches L.S., Domingues S.H., Carubelli A., Mascaro L.H. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo Alloys from sulfate-citrate acid solutions // J. Braz. Chem. Soc. – 2003. – V. – P. 556–563.

46. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Skridaila N. Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions // *Электронная обработка материалов*. – 2010. – N 5. – P. 17–26.
47. Kuznetsov V. V., Kalinkina A. A., Pshenichkina T. V., Balabaev V. V. Electrocatalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction // *Russ. J. Electrochem.* – 2008. – V. 44. – P. 1350–1358.
48. Casciano P. N. S., Benevides R. L., Santana R. A. C., Correia A. N., de Lima-Neto P. Factorial design in the electrodeposition of Co–Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 723. – P. 164–171.
49. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2012. – V. 48, N 6. – P. 491–520.
50. Bodaghi A., Hosseini J. Corrosion behavior of electrodeposited cobalt-tungsten alloy coatings in NaCl aqueous solution // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – N 7. – P. 2584 – 2595.
51. Gotelyak A.V., Silkin S.A., Yakhova E.A., Dikusar A.I. Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co–W coatings electrodeposited from concentrated boron–gluconate electrolyte // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 90, N 4. – P. 541–546.
52. Ved M., Shtefan V., Bayrachnaya T., Sakhnenko N. New Approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition // *Functional materials*. – 2007. – V. 14, N 4. – P. 580–584.
53. Cesiulis H., Xie X., Podlaha-Murphy E. Electrodeposition of Co-W alloys with P and Ni // *Material science*. – 2009. – V. 15, N 2. – P. 115–122.
54. Seenivasan H., Bera P., Balaraju J.N., Rajam K. S. XPS Characterization and microhardness of heat treated Co–W coatings electrodeposited with gluconate bath // *Advanced Science Focus*. – 2013. – V. 1, N 3. – P. 262–268.
55. Eliaz N., Sridhar T. M., Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, N 14. – P. 2893–2904.

56. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J. P., Sort J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 104. – P. 94–103.
57. Chassaing E., Portail N., Levy A. F., Wang G. Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo alloys // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34. – P. 1085–1091.
58. Стасов А. А., Пасечник С. Я. Электроосаждение никельмолибденовых покрытий из пирофосфатного электролита // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1973. – Т. 16, № 4. – С. 600–603.
59. Chialvo M. R. G., Chialvo A. C. Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1 – x) + Mo(x) alloys ( $0 \leq x \leq 0.25$ ). // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 448, N 1. – P. 87–93.
60. Bigos A., Beltowska-Lehman E., Kot M. Studies on electrochemical deposition and physicochemical properties of nanocrystalline Ni–Mo alloys. // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 317. – P. 103–109.
61. Allahyarzadeh M. H., Roozbehani B., Ashrafi A., Shadizadeh S. R., Kheradmand E. Electrochemically deposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni–Mo using ionic liquids as additive // *ECS Trans.* – 2012. – V. 41, N 44. – P. 11–28.
62. Indyka P., Beltowska-Lehman E., Faryna M., Berent K., Rakowska A. Microstructural and micromechanical characterization of the nickel-based thin films prepared by electrodeposition // *Archive of metallurgy and materials.* – 2010. – V. 55, N 2. – P. 421–427.
63. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten – Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. – New York: Kluwer, 1999. – 434 с.
64. Павлова М. Р. Электроосаждение сплава никель-молибден // Автореферат дис... канд. хим. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – 16 с.
65. Holt M. L., Vaaler L. E. Electrolytic reduction of aqueous tungstate solutions // *J. Electrochem. Soc.* – 1948. – V. 94. – P. 50–58.
66. Пшеничкина Т. В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства: Дисс. ...канд. хим. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 147 с.
67. Соловьева З. А., Ваграмян А. Т. Исследование катодной поляризации при совместном разряде ионов железа и вольфрама. // *Известия АН СССР. Отд. хим. наук.* – 1954. – № 2. – С. 230–234.

68. Соловьев Е. М. Исследование процесса электролитического осаждения никель-вольфрамовых сплавов из аммиачно-лимоннокислых растворов: Автореферат дисс... канд. техн. наук. – Л.: Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина, 1976. – 11 с.
69. Бондаренко В. П., Рябухин А. Г. Рентгенографическое исследование влияния некоторых параметров процесса электролиза на состав сплавов никеля с вольфрамом // Труды Курганского машиностроительного института. Сер. электрохимия и коррозия. – 1971. – № 17. – С. 34–36.
70. Сурвила А., Канапецкайте С., Вальсюнас И., Ясулайтене В. Парциальные процессы при соосаждении кобальта и молибдена из растворов, содержащих оксикислоты // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1248–1255.
71. Францевич-Заблудовская Т.Ф., Заяц А.И., Барчук В.Т. К вопросу о механизме электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа. 1. Исследование методом построения частных поляризационных кривых. // Укр. хим. журн. – 1959. – Т. 25, № 6. – С. 713–721.
72. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И., Барчук В.Т. К вопросу о механизме электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа. 2. Осциллографическое исследование // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, № 1. – С. 10–14.
73. Akiyama T., Fukushima H. Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys // ISIJ International. – 1992. – V. 32, N 7. – P. 181–198.
74. Neilsen M. L., Holt M. L. Cathode films in tungstate containing plating baths. // Trans. Electrochem. Soc. – 1942. – V. 82, N 1. – P. 217–225.
75. Ernst D. W., Holt M. L. Cathode potentials during the electrodepositions of molybdenum alloys from aqueous solutions. // J. Electrochem. Soc. – 1958. – V. 105, N 11. – P. 686–692.
76. Clark W. E., Litzke M. N. The mechanism of the tungsten alloy plating process // J. Electrochem. Soc. – 1952. – V. 99, N 6. – P. 245–249.
77. Рачинская В. С., Матулис Ю. Ю., Бучене Н.А. Электролитические магнитные сплавы на основе кобальта. (5. О роли водорода в процессе электролиза кислых растворов

CoSO<sub>4</sub>, содержащих Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) // Труды АН Лит. ССР. – 1972. – Сер. Б, Т. 5 (72). – С. 87–98.

78. Рачинскас В. С. Исследования в области электроосаждения металлов. Материалы к 13 республиканской конференции электрохимиков. // О механизме возникновения предельных плотностей тока при электроосаждении сплавов кобальта. – Вильнюс, – 1974. – С. 271–272.

79. Наркявичус А. А., Бубялис Ю. С., Бяртонас А. К. Исследования в области электроосаждения металлов. Материалы к 14 республиканской конференции электрохимиков. // О процессе электроосаждения кобальта из лимоннокислых растворов. – Вильнюс, – 1975. – С. 105–110.

80. Рачинскас В. С., Матулис Ю. Ю., Харлушене В. Э. Электролитические магнитные сплавы на основе кобальта. (12. Новые экспериментальные данные о механизме процессов, происходящих при электроосаждении Co-W сплавов) // Труды АН Лит. ССР. Сер. Б. – 1974. – Т. 1 (80). – С. 55–68.

81. Наркявичус А. А. Изучение вторичных электродных процессов, обуславливающих электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам // Автореферат дисс... канд. хим. наук. – Вильнюс. 1980. – 20 с.

82. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codepositon. I. An Experimental investigation of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 3. – С. 885–892.

83. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codepositon. II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 3. – P. 893–899.

84. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codepositon. III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, N 5. – P. 1672–1680.

85. Gómez E., Pellicer E., Vallés E. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt–molybdenum electrodeposition // J. Appl. Electrochem. – 2003. – V. 33. – P. 245–252.

86. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – V. 517, N 1–2. – P. 109–116.

87. Gómez E., Pellicer E., Vallés E. Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 580. – P. 238–244.
88. Кузнецов В.В., Морозова Н.В., Кудрявцев В. Н. Хроноамперометрические исследования в аммиачно-цитратном электролите для осаждения сплава никель-молибден // *Электрохимия.* – 2006. – Т. 42, № 6, С. 741–745.
89. Кузнецов В. В., Пшеничкина Т. В. Кинетика катодных реакций при осаждении сплава кобальт-молибден // *Электрохимия.* – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 423–432.
90. Aravinda A., Muralidharan V. S., Mayanna S. M. Electrodeposition and Dissolution of Co–W Alloy Films // *J. App. Electrochem.* 2000. – V. 30. – P. 601–606
91. Weston D. P., Harris S. J., Shipway P. H., Weston N. J., Yap G. N. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co–W alloy coatings produced from a gluconate bath // *Electrochimica. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 5695–5708.
92. Belevskii S. S., Yushchenko S. P., Dikusar A. I. Anomalous electrodeposition of Co–W coatings from a citrate electrolyte due to the formation of multinuclear heterometallic complexes in the solution // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2012. – V. 48. P. 97–98.
93. Krishnan C. V., Garnett M., Hsiao B., Chu B. Electrochemical measurements of isopolyoxomolybdates: 1. pH dependent behavior of sodium molybdate // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2007. – V. 2, N 1. – P. 29–51.
94. Красиков В. Л., Беркман Е. А., Александрова Г. С., Варыпаев В. Н. Каталитически активный катод на основе сплава молибден-никель для гидронных батарей // *Электротехническая промышленность. Сер. Химические и физические источники тока.* – 1997. – № 2. – С. 8–9.
95. Fink C.G., Jones F.L. The Electrodeposition of Tungsten from aqueous solutions // *Trans. Electrochem. Soc.* – 1931. – V. 59, N 1. – P. 461–481.
96. Гольц Л. Н., Харламов В. И. Способ получения электролитического покрытия сплавом вольфрама с никелем. – Авторское свидетельство 42775, Апр. 30, 1935.
97. Гольц Л. Н., Харламов В. Н. Электролитическое осаждение сплавов вольфрама, никеля и меди из водных растворов // *Журнал прикладной химии.* – 1936. – Т. 9. – С. 640–652.

98. Кузнецов В. В., Голянин К. Е. 7-я международная выставка и конференция "Покрyтия и обработка поверхности" // Осаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита. – 17–19 марта 2010. – С. 51–52.
99. Ермоленко И. Ю., Ведь Н. Д., Сахненко А. В., Каракуркчи А. В., Мирная Т. Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 6 (104). – С. 47–54.
100. Каракуркчи А. В., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Зюбанова С. И., Ермоленко И. Ю. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов // Актуальные проблемы теории и практики. – 2014. – Т. 1. – С. 133–137.
101. Jakšić J. M., Vojnović M. V., Krstajić N. V. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes // *Electrochim. Acta.* – , 2000. – V. 45. – P. 4151–4158.
102. Mech K., Żabiński P., Mucha M., Kowalik R. Electrodeposition of catalytically active Ni–Mo alloys // *Archives of metallurgy and materials.* – 2013. – V. 58. – N 1. – P. 227–229.
103. Martínez S., Metikoš-Huković M., Valek L. Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni–15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2006. – V. 245. – P. 114–121.
104. Ibrahim M. A. M., Abd El Rehim S. S., Moussa S. O. Electrodeposition of noncrystalline cobalt-tungsten alloys from citrate electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* – 2003. – V. 33. – P. 627–633.
105. Ghaferi Z., Raeissi K., Golozar M. A., Edris H. Characterization of nanocrystalline Co–W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – V. 206. – P. 497–505.
106. Weston D. P., Haris S. J., Capel H., Ahmed N., Shipway P. H., Yellup J. M. Nanostructured Co–W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2010. – V. 88. – P. 47–56.
107. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A., Ye X., Juskenas R., Celis J. P. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings // *Surface & Coatings Technology.* – 2012. – V. 206, N 19–20. – P. 4262–4269.

108. Bobanova Z., Dikusar A.I., Cesiulis H., Celis J. P., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings of iron-tungsten alloys electrodeposited from citrate-ammonia solutions // *Russ. J. Electrochem.* – 2009. – V. 45, N 8. – P. 895–901.
109. Chassaing E., Vu Quang K., Wiart R. Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* – 1989. – V. 19. – P. 839–844.
110. Beltowska-Lehman E., Bigos A., Indyka P., Kot M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings // *Surf Coatings Technol.* – 2012. – V. 2011. – P. 67–71.
111. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths // *Electrochim Acta.* – 2005. – V. 50. – P. 1405–1412.
112. Halim J., Abdel-Karim R., El-Raghy S., Nabil M., Waheed A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline ni-mo catalysts for hydrogen production // *Journal of Nanomaterials.* – 2012. – T. 2012. – ID 845673.
113. Popczyk M., Łosiewicz B. The influence of current density of electrodeposition on the electrochemical properties of Ni-Mo alloy coatings // *Solid State. Phenom.* – 2015. – V. 228. – P. 269–272.
114. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co-Mo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6 // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2004. – V. 8. – P. 497–504.
115. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Developing plating baths for the production of cobalt–molybdenum films // *Surface & Coatings Technology.* – 2005. – V. 197. – P. 238–246.
116. Atanassov N., Gencheva K., Bratoeva M. Properties of nickel-tungsten alloys electrodeposited from sulfamate electrolyte // *Plating and Surface Finishing.* – 1997. – V. 84. – N 2. – P. 67–71.
117. Kone M., Courtin P. Enhanced polymerization of molybdate ions in the presence of antimonite acid // *Can. J. Chem.* – 1990. – V. 68, N 1. – P. 36–40.
118. Cotton A. F., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry.* 6-th ed. – New York: Wiley, 1999. – P. 1396
119. Eliaz N., Gileadi E. The mechanism of induced co-deposition of Ni–W alloys // *ECS Transactions.* – 2007. – V. 2. – P. 337–349.

120. Bratoeva M., Atanasov N. Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni–W alloy electrodeposition // *Russisn Journal of Electrochemistry*. – 2000. – V. 36. – P. 60–63.
121. Nishi Y., Mogi Y., Oguri K., Watanabe T. Preparation of Fe–W amorphous films by an electroplating method // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1995. – V. 14. – P. 1–3.
122. Красиков А. В., Красиков В. Л. Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2016. – № 36 (62). – С. 12–23.
123. Соколов А. Ю. Изучение закономерностей электрохимического получения сплавов на основе молибдена: Автореф. дисс... доктора философии (Ph.D.). – Алматы.: Казахский национальный университет им. Аль-Фараби., 2009. – 24 с.
124. Beltowska-Lehman E., Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 2046–2041.
125. Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. – 208 с.
126. Ahmad Y. H., Mohamed A. M. A., Golden T. D., D'Souza N. Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Mo alloys from alkaline glycinate solutions // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V. 9. – P. 6438–6450.
127. Cesiulis H., Baltutiene A., Donten M., Donten M., Stojek Z. Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys // *J. Solid State Electrochem.* – 2002. – V. 6. – P. 237–244.
128. Cesiulis H., Podlaha-Murphy E.J. Electrolyte considerations of electrodeposited Ni–W Alloys for microdevice fabrication // *Materials Science (Medziagotyra)*. – 2003. – V. 9. – P. 324–327.
129. Tsyntsar N., Belevsky S., Dikusar A., Celis J.P. Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters // *Trans. Inst. Metal Finish.* – 2008. – V. 86. – P. 301–307.
130. Tsyntsar N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.P., Bobanova Z., Sidelnikova S., Belevskii S., Yapontseva Y., Bersirova O., Kublanovski V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2009. – V. 48. – P. 419–428.

131. Кукушкина К. В. Электроосаждение сплавов Ni-W и Co-W: Автореф. канд. дисс. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева., 2004. – 17 с.
132. Zhu L., Younes O., Ashkenasy N., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. STM/AFM Studies of the Evolution of Morphology of Electroplated Ni/W Alloys. // *Appl. Surface Sci.* – 2002. – V. 200. – P. 1–14.
133. Sridhar T. M., Eliaz N., Gileadi E. Electroplating of Ni<sub>4</sub>W // *Electrochemical and Solid-State Letters.* – 2005. – V. 8, N 3. – P. C58–C61.
134. Younes O., Gileadi E. Electrodeposition of High Tungsten Content Ni/W Alloys // *Electrochemical and solid state Letters.* – 2000. – V. 3, N 12. – P. 543–545.
135. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. Formation of nanofibres in thin layers of amorphous W alloys with Ni, Co and Fe obtained by electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, N 2. – P. C95–C98.
136. Bera P., Seenivasan H., Rajam K.S., Grips V. K. W. XRD, FESEM and XPS studies on heat treated Co–W electrodeposits // *Materials Letters.* – 2012. – V. 76. – P. 103–105.
137. Admon U., Dariel M. P. Magnetic properties of electrodeposited Co-W thin films // *J. Appl. Phys.* 1987. – V. 62, N 5. – P. 1943–1947.
138. Donten M. Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt // *J. Solid State Electrochem.* – 1999. – V. 3. – P. 87–96.
139. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings // *Functional materials.* – 2008. – V. 15. – N 4. – P. 613–617.
140. Цынцару Н. И., Белевский С. С., Володина Г. Ф., Берсирова О. Л., Японцева Ю. С., Кублановский В. С., Дикусар А. И. Состав, структура и коррозионные свойства покрытий из сплавов Co-W, электроосажденных на постоянном токе // *Электронная обработка материалов.* – 2007. – № 5. – С. 9–15.
141. Bigos A., Beltowska-Lehman E., Kania B., Szczerba M. Ni-Mo alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating bath // *Inżynieria materiałowa.* 2013. – V. 34, N 3. – P. 135–139.

142. Силкин С. А., Тиньков О. В., Петренко В. И., Цынцару Н. И., Дикусар А. И. Электроосаждение сплавов Co–W: роль температуры // *Электронная обработка материалов*. – 2006. – № 4. – С. 11–18.
143. Сидельникова С. П., Володина Г. Ф., Грабко Д. З., Дикусар А. И. Электрохимическое получение Co–Mo покрытий из цитратных растворов, содержащих эдта: состав, структура, микромеханические свойства // *Электронная обработка материалов*. – 2007. – № 6. – С. 20–25.
144. Белевский С. С. Индуцированное соосаждение нанокристаллических Co–W покрытий и их механические свойства: Дисс... канд. хим. наук. Кишнев: Институт прикладной физики. – 2012. – 160 с.
145. Niu Z. J., Yao S. B., Zhou S. M. In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe–Mo alloy // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – V. 455, N. 1–2. – P. 205–207.
146. Богомолов С. А. Восстановление и поверхностное упрочнение стальных деталей электролитическими сплавами на основе железа: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Курск: ЮЗГУ, 2015. – 15 с.
147. Żabiński P. R., Kowalik R., Piwowarczyk M. Cobalt-tungsten alloys for hydrogen evolution in hot 8 M NaOH // *Archives of metallurgy and materials*. – 2007. – V. 52, N 4. – P. 627–634.
148. Huang C. H. A study of the effects of diammonium citrate on electroformed nickel-tungsten alloy // *Plating & Surface Finishing*. – 1997. – V. 84, N 4. – P. 62–65.
149. Zheng M., Hilty R. D. The synergic impact of saccharin and 2-butyne-1,4-diol on the electrodeposition of nanocrystalline NiW alloy // *ECS Transactions*. – 2010. – V. 25, N 41. – P. 117–123.
150. Дорогань Т. Е. Анализ состава неравновесных фаз в бинарных сплавах молибдена и вольфрама на основе представлений о межатомном взаимодействии компонентов // *Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта*. – 2010. – № 34. – С. 199–205.
151. Landolt D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition // *Electrochim. Acta*. – 1994. – V. 39, N 8–9. – P. 1075–1090.

152. Mizushima I., Tang P. T., Hansen H. N., Somers M. A. J. Residual stress in Ni–W electrodeposits // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51, N 27. – P. 6128–6134.
153. Mizushima I., Tang P. T., Hansen H. N., Somers M. A. J. Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 51, N 5. – P. 888–896.
154. Donten M., Gromulski T., Stojek Z. The Interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co–W amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* – 1998. – V. 279, N 2. – P. 272–278.
155. Tsyntaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikumar A., Celis J. P. Int. Conference Balttrib // *Electrodeposition and tribological characterization of nanostructural Co–W and Fe–W alloys.* Kaunas – 2009. – P. 19–21.
156. Schuh C. A., Nieh T. G., Iwasaki H. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni // *Acta Materialia.* – 2003. – V. 51, N 2. – P. 441–443.
157. Safizadeh F., Sorour N., Ghali E., Houlachi G. Corrosion behavior of Fe–Mo and Fe–Mo–P cathodic coatings in the simulated electrolyte for sodium chlorate production // *Electrochimica acta.* – 2018. – V. 269. – P. 340–349.
158. Tsyntaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikumar A. P. I., Celis J. P. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths // *Surface and Coating Technology.* – 2009. – V. 203, N 20–21. – P. 3136–3141.
159. Kublanovsky V., Bersirova O., Dikumar A., Bobanova Z., Cesiulis H., Sinkeviciute J., Prosycevas I. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe–W alloys // *Physicochemical Mechanics of Materials.* – 2008. – V. 7. – P. 308–314.
160. Trelewicz J. R., Schuh C. A. Hot nanoindentation of nanocrystalline Ni–W alloys // *Scripta Materialia.* – 2009. – V. 61, N 11. – P. 1056–1059.
161. Кулемина А. А., Ковенский И. М. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова.* – 2021. – Т. 19, № 1. – С. 35–41.

162. Ковенский И. М., Корешкова Е. В., Кулемина А. А., Чаугарова Л. З. Влияние молибдена на структуру и свойства электроосажденных сплавов железа и никеля // Нефть и газ. – 2021. – № 6. – С. 134–143.
163. Mulone A., Nicolenco A., Fornell J., Pellicer E., Tsyntsaru N., Cesiulis H., Sort J., Klement U. Enhanced mechanical properties and microstructural modifications in electrodeposited Fe-W alloys through controlled heat treatments // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 350. – P. 20–30.
164. Budreika A. The study of the electrodeposition of Ni, Co and their alloys with tungsten and molybdenum: Summary of Doctoral Dissertation. – Vilnius: Vilnius university, 2010. – 28 с.
165. Oue S., Nakano H., Kobayashi S., Fukushima H. Structure and codeposition behavior of Ni–W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions // J. Electrochem. Soc. – 2009. – V. 156, N 1. – P. D17–D22.
166. Заблудовский В. А., Герасименко Д. В. Изучение ближнего порядка сплавов Co-W, полученных с помощью импульсного электроосаждения // Вестник Днепропетровского университета. Серия "Физика. Радиоэлектроника". – 2007. – Т. 14, № 12/1. – С. 141–144.
167. Grabchikov S. S., Potuzhnaya O. I., Sosnovskaya L. V., Sheleg M. U. Microstructure of amorphous electrodeposited Co-Ni-W films // Russian Metallurgy (Metally). – 2009. – V. 2009. – P. 164–171.
168. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. – М.: Машгиз, 1962. – 312 с.
169. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
170. Ninh V. Q., Chassing E., M. Saurat. Electroplating of crack-free corrosion resistant Co-Mo alloy coatings // Electrodeposition and surface treatment. – 1975. – V. 3, N 3. – P. 205–212.
171. Lima-Neto P., Correia A. N., Vaz G. L., Casciano P. N. S. Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings // J. Braz. Chem. Soc. – 2010. – V. 21, N 10. – P. 1968–1976.

172. Huang L., Dong J. X., Yang F. Z., Xu S. K., Zhou S. M. Studies on the mechanism, structure and microhardness of Ni–W alloy electrodeposits // *Trans. IMF.* – V. 77, N 5. – 1999. – P. 185–187.
173. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Пуровская О. Г., Свиридова Т. В. Функциональные наноструктурированные пленочные покрытия, содержащие W, Mo и/или их оксиды // *Нанотехника.* – 2005. – № 2. – С. 54–60.
174. Бобанова Ж. И., Грабко Д. З., Даницэ З., Миргородская Я., Дикусар А. И. Электроосаждение и свойства сплава железо-вольфрам // *Электронная обработка материалов.* – 2007. – № 4. – С. 12–21.
175. Zhou Q., Ge H., Wei G., Wu Q. Influence of bath composition on the electrodeposition of cobalt-molybdenum amorphous alloy thin films // *Journal of University of Science and Technology Beijing.* – 2008. – V. 15, N 5. – P. 611–617.
176. Mizushima I. Electrodeposition of the Ni-W alloy and characterisation of microstructure and properties of the deposits // *Thesis...Ph.D.* – Copenhagen: National Technical University of Denmark, 2006. – 134 с.
177. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Yermolenko I.Y., Yarmukamedova G.S. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten // *Applied Surface Science.* – 2016. – V. 383, N 15. – P. 346–352.
178. Schloßmacher P. Y. T. Structural analysis of electroplated amorphous-nanocrystalline Ni-W // *Mikrochim. Acta.* – 2000. – V. 132. – P. 309–313.
179. Mousavi R., Raeissi K., Saatchi A. The effect of pH on the properties of Ni-Mo nanocrystalline electrodeposits // *International Journal of Modern Physics.* – 2008. – V. 22, N. 18–19. – P. 3060–3068.
180. Gómez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E. Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51, N 16. – P. 3214–3222.
181. Sidel'nikova S. P., Volodina G. F., Grabko D. Z., Dikusar A. I. Electrochemical obtaining of Co–Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2007. – V. 43, N 6. – P. 425–430.

182. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina N. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 445. – P. 298–307.
183. Ved' M., Yermolenko I., Sachanova Y., Sakhnenko N. Refractory metals influence on the properties of Fe-Co-Mo(W) electrolytic alloys // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 6. – P. 121–128.
184. Kumar K.S., Van Swygenhoven H., Suresh S. Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Metals and Alloys // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, N 19. – P. 5743–5774.
185. Bicelli L. P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – V. 3, N 4. – P. 365–408.
186. Верт Ч. Захват водорода в металлах // *Водород в металлах. 1. Основные свойства*. – М.: Мир, 1981. – С. 362.
187. Bigos A., Bełtowska-lehman E., Indyka P., Szczerba M.J., Kot M., Grobelny M. Electrodeposition and properties of nanocrystalline Ni-based alloys with refractory metal from citrate baths // *Archives of metallurgy and materials*. – 2013. – V. 58, N 1. – P. 247–253.
188. Tsyntaru N. I., Bobanova Z. I., Kroitoru D. M., Cheban V. F., Poshtaru G. I., Dikusar A. I. Effect of a multilayer structure and lubrication on the tribological properties of coatings of Fe–W alloys // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2010. – V. 46. – P. 538–546.
189. Subramania A., Priya A. R. S., Muralidharan V. S. Electrocatalytic cobalt–molybdenum alloy deposits // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32, N 14. – P. 2843–2847.
190. Козин Л. Ф., Машкова Н. В. Кинетика и механизм выделения водорода на никелевом катоде, модифицированном сплавом никель-молибден, в щелочном растворе // *Укр. хим. журн.* – 2009. – Т. 75, № 11. – С. 48–54.
191. Krolkowski A., Plonska E., Ostrowski A., Donten M., Stojek Z. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – V. 13. – P. 263–275.
192. Cesiulis H., Sinkeviciute J., Bersirova O., Ponthiaux P. The International Conference BALTRIB 2009 // *Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron*. – 2009. – P. 253–258.

193. Hosseini M. G., Abdolmaleki M., Ebrahimzadesh H., Sadjadi S. S. A. Effect of 2-butene-1,4-diol on the nanostructure and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni-W-B coatings // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – V. 6, N 4. – P. 1189–1205.
194. Yar-Mukhamedova G., Ved M., Sakhnenko N.K.A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten // *Applied Surface Science.* – 2016. – V. 383. – P 346–352.
195. Anicai L., Costovici S., Cojocaru A., Manea A., Visan T. Electrodeposition of Co and CoMo alloys coatings using choline chloride based ionic liquids – evaluation of corrosion behavior // *Transactions of the IMF.* – 2015. – V. 93, N 6. – P. 302–312.
196. Yao S., Zhao S., Guo H., Kowaka M. A New amorphous alloy deposit with high corrosion resistance // *Corrosion.* – 1996. – V. 52, N 3. – P. 183–186.
197. Galikova Z., Chovancova M., Danielik V. Properties of Ni-W alloy coatings on steel substrate // *Chemical Papers.* – 2006. – V. 60, N 5. – P353–359.
198. Cesiulis H., Budreika A. Hydrogen evolution and corrosion of W and Mo alloys with Co and Ni // *Physicochemical Mechanics of Materials.* – 2010. – N 8. – P. 808-814.
199. Obradovic M., Stevanovic J., Despic A., Stevanovic R., Stoch J. Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2001. – V. 66, N 11–12. – P. 899–912.
200. Chianpairot A., Lothongkum G., Schuh A.C. Boonyongmaneerat Y. Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt. %NaCl solutions // *Corrosion Science.* – V. 53, N 3. – 2011. – P. 1066–1071.
201. Кузнецов В. В., Пшеничкина Т. В., Шаталов А. С. 7-я Международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности» // Коррозионно-электрохимическое поведение осадков Ni-Mo, полученных из аммиачно-цитратного электролита. Москва. – 2010. – С. 48–50.
202. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten and cobalt–tungsten–iron alloys // *Wear.* – 2003. – V. 255, N 7–12. – P. 917–923.
203. He F., Yang J., Lei T., Gu C. Structure and properties of electrodeposited Fe–Ni–W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253, N 18. – P. 7591–7598.

204. Захаров Е. Н., Гамбург Ю. Д., Горюнов Г. Е., Ляхов Б. Ф. Влияние катионов щелочных металлов и аммония на процесс осаждения и структуру сплавов железо-вольфрам // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 993-998.
205. Pekala M., Donten M., Stojek Z. Crystallization study of amorphous Ni–W alloys. T. 226. // *Rapidly Quenched & Metastable Materials*. – Amsterdam: Elsevier, 1997. – P. 125–127.
206. Yamasaki T., Schloßmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization // *Nanostructured Materials*. – 1998. – V. 10, N 3. – P. 375–388.
207. Tharamani C. N., Beera P., Jayaram V., Begum N. S. Studies on electrodeposition of Fe–W alloys for fuel cell applications // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 253, N 4. – P. 2031–2037.
208. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57, N 16–17. – P. 2558–2564.
209. Chen H., Ren X., Zhang X., Li J. Wear and corrosion properties of crystalline Ni–W alloy coatings prepared by electrodeposition // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 849. – P. 671–676.
210. NiCom Alternative coatings overview [Электронный ресурс] // USTechnologies: [сайт]. URL: <https://usctechnologies.com/nicom-overview/> (дата обращения: 01.07.2025).
211. Friedman H. E. O., Feldman Y., Moshkovich A., Perfiliev V., Rapoport L., Cohen H., Yoffe A., Tenne R. Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surfaces // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18, N 11. – ID 115703.
212. Кисель Ю. Е., Гурьянов Г. В., Кроитроу Д. М. Износостойкость композиционных электрохимических покрытий на основе сплавов железа // *Электронная обработка материалов*. – 2009. – № 6. – С. 30–34.
213. Protsenko V. S., Vasilieva E. A., Smenova I. V., Baskevich A. S., Danilenko I. A., Konstantinova T. E., Danilov F. I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO<sub>2</sub> coatings from a methanesulfonate bath // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – V. 51. – P. 66–75.

214. Kuo S. L., Chen Y. C., Ger M. D., Hwu W. H. Nano-particles dispersion effect on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 5, N 1. – P. 5–10.
215. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А. Электроосаждение композиционных покрытий цинк – углеродные нанотрубки // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 56–58.
216. Шевченко Т. Ю., Соловьева Н. Д. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий на основе цинка в реверсивном режиме электролиза // *Вестник саратовского технологического университета*. – 2011. – Т. 4, № 1 (59). – С. 121–126.
217. Павлов А. В., Баранов, О. Н., Квасников М. Ю., Зеленская А. Д., Баталов Р. С. Антикоррозийная эффективность цинк-полимерных покрытий, получаемых электроосаждением на катоде // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. 31, № 11. – С. 58–56.
218. Fayomi O. S. I., Popoola A. P. I. Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC particle loading on the microstructural strengthening characteristics of Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC matrix composite coating // *Egyptian journal of basic and applied sciences*. – 2014. – V. 1, N 2. – P. 120-125.
219. Кузьмар И. И., Вакульчик В. А., Кушнер Л. К., Хмыль А. А. Оптимизация условий электроосаждения композиционных покрытий олово-ультрадисперсный алмаз // *Доклады БГУИР*. – 2011. – № 6 (60). – С. 34–38.
220. Яскельчик В. В., Жарский И. М., Буркат Г. К., Черник А. А. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2015. – № 28. – С. 26–28.
221. Сайфуллин Р. С., Фомина Р. Е., Мингазова Г. Г. Поведение ультрадисперсных частиц в различных растворах электролитов и физико-химические свойства композиционных электрохимических покрытий с матрицей из меди // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2003. – № 1. – С. 262–267.
222. Сафронова И. В. Электроосаждение серебра в присутствии модифицированных детонационных наноалмазных материалов // *Дис. канд. хим. наук*. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 110 с.

223. Исаев А. В., Жирнова Т. А., Михаленко М. Г., Исаев В. В., Бакаев В. В. Влияние ультрадисперсных алмазов на катодное осаждение серебра // Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. – 2014. – № 2 (104). – С. 231–240.
224. Асланян И. Р., Шустер Л. Ш. изнашивание электролитических NiP покрытий при трении скольжения // Труды ВМAM. – 2015. – № 3. – С. 52–61.
225. Субакова И. Р., Петухов И. В., Медведева Н. А., Варанкина Т. В., Абашев Г. Г., Шкляева Е. В. Электрохимическая активность композиционных Ni-P покрытий, полученных с добавками углеродных нанотрубок в реакции выделения водорода // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18, № 5. – С. 2378–2381.
226. Овчинникова К. В., Дегтярь Л. А., Кучеренко С. В., Жукова И. Ю. Особенности и кинетические закономерности электроосаждения композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид алюминия из хлоридного электролита // Известия вузов. Северо-кавказский регион. – 2019. – № 3 (203). – С. 50–56.
227. Shi L., Sun C., Gao P., Zhou F., Li W. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating // Applied surface science. – 2006. – V. 252, N 10. – P. 3591–3599.
228. Alizadeh M., Safaei H. Characterization of Ni-Cu matrix, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced nanocomposite coatings prepared by electrodeposition // Applied surface science. – 2018. – V. 456. – P. 195–203.
229. Hou K. H., Sheu H. H., Ger M. D. Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni-W/diamond composite coatings // Applied Surface Science. – 2014. – V. 308. – P. 372–379.
230. Cardinal M. F., Castro P. A., Baxi J., Liang H., Williams F. J. Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS<sub>2</sub> composite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 204, N 1–2. – P. 85–90.
231. Liu J. H., Liu Y. D., Pei Z. L., Li W. H., Shi W. B., Gong J., Sun C. Influence of particle size and content on the friction and wear behaviors of as-annealed Ni-Mo/diamond composite coatings // Wear. – 2020. – V. 452–453. – ID 203300.
232. Юдина Е. М., Кадыров М. Р. К выбору параметров технологического процесса восстановления золотников гидрораспределителя // Известия великолукской ГСХА. – 2016. – № 1. – С. 26–32.

233. Мухин В. А., Антонова Т. В., Мухина М. В., Князева В. В. Получение композиционного покрытия медь–диоксид титана на алюминии // Вестн. Омского университета. – 2009. – № 4. – С. 120–124.
234. Haghghi N. E., Nadianfard M. J. Fabrication of Ni–ZrO<sub>2</sub> nanocomposites through a new electroforming bath and Assessment of their morphology, wear, and corrosion resistance // Heliyon. – 2024. – V. 10, N 15. – ID e35779.
235. Жарновникова Ю. В., Васильева А. А., Евреинова Н. В. Влияние оксида ниобия (V) на свойства никелевых покрытий, получаемых из сульфатного электролита // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2018. – № 44 (70). – С. 31–34.
236. Pinate S., Ispas A., Leisner P., Zanella C. Electrocodeposition of Ni composites and surface treatment of SiC nano-particles // Surface & Coatings Technology. – 2021. – V. 406. – P. ID 126663.
237. Галевский Г. В., Руднева В. В., Гарбузова А. К. Электроосаждение, структура и свойства композиционного покрытия «никель — карбид титана» // Глобальная энергия. – 2015. – № 1(214). – С. 154–164.
238. Medelienė V., Kosenko A. Structural and functional properties of electrodeposited copper metal matrix composite coating with inclusions of WC // Materials Science. – 2008. – V. 54, N 1. – P. 29–33.
239. Foster J., Cameron B. The effect of current density and agitation on the formation of electrodeposited composite coatings // Transactions of the IMF. – 1976. – V. 54, N 1. – P. 178–183.
240. Дегтярь Л. А., Иванина И. С., Жукова И. Ю. Особенности формирования композитных электрохимических покрытий на основе никеля и наноструктурного диборида циркония // Вестник ДГТУ. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 31–37.
241. Ноздрин И. В., Руднева В. В., Галевский Г. В. Электроосаждение и свойства гальванических композиционных покрытий цинк – борид хрома CrB<sub>2</sub> // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2013. – № 3 (5). – С. 43–46.
242. Hefnawy A. E. N., Essam A. Ni–TiN and Ni-Co–TiN composite coatings for corrosion protection: Fabrication and electrochemical characterization // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 735. – P. 600–606.

243. Pompei E., Magagnin L., Lecis N., Cavallotti P. L. Electrodeposition of nickel–BN composite coatings // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, N 9. – P. 2571–2574.
244. Sangeetha S. P. K. G. Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni–W/BN (hexagonal) nano-composite coatings // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41, N 9. – P. 10415–10424.
245. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г., Целуйкина Г. В., Соловьева Н. Д. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 466–469.
246. Low C. T. J., Walsh. F. C., Chakrabarti M. H., Hashim M. A., Hussain M. A. Electrochemical approaches to the production of grapheme flakes and their potential applications // *Carbon*. – 2013. – V. 54. – P. 1–21.
247. Севидова Е. К., Гуцаленко Ю. Г., Крюкова Н. В. Повышение износостойкости поверхности наноструктурными покрытиями // *Электронная обработка материалов*. – 2014. – № 50 (3). – С. 92–94.
248. Бородин И., Шатов Ю., Ширяев В., Щеренкова И. Структура и свойства хромовых покрытий с наноалмазными упрочняющими частицами // *Наноиндустрия*. – 2011. – № 2. – С. 40–43.
249. Li B., Mei T., H. C., Wang J., Du S., Miao Y., Zhang W. Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni/diamond composite coatings and its structure and electrochemical properties // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 73. – P. ID 105475.
250. Буркат Г. К., Горницкий И. В., Долматов В. Ю. Электроосаждение никеля в присутствии наноуглеродных добавок // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. – 2011. – № 11. – С. 97–99.
251. Маслов А. Л., Полушин, И. Н., Овчинникова М. С., Кучина И. Ю. Исследование наноалмазного порошка и композиционных электрохимических покрытий, упрочненных нанодисперсными алмазами // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 65–68.
252. Popczyk M., Łosiewicz B. The influence of temperature of electrodeposition on the electrochemical properties of Ni+MoS<sub>2</sub> composite coatings // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 228. – P. 263–268.

253. Li H., He Y., Luo P., Zhou H., Liu B., He Y., Song R., Zhang Z., Fan Y. Construction and anti-corrosion behavior study of silanol-modified Ni-WS<sub>2</sub> superhydrophobic composite coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – V. 450. – P. ID 129008.
254. Клеменкова В. С., Соболева Е. С., Кошель С. Г. Получение композиционного никельфторпластового покрытия, обладающего антифрикционными свойствами // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 28–31.
255. Robin A., Rosa J. L., Silva M. B. Electrodeposition and characterization of Cu–Nb composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 205, N 7. – P. 2152–2159.
256. Masoudi M., Hashim M., Kamari H. M., Salit M. S. Fabrication and characterization of Ni–SiC–Cr nanocomposite coatings // *Applied Nanoscience*. – 2013. – V. 3. – P. 357–362.
257. Williams R. V., Martin P. W. Electrodeposited composite coatings // *Transactions of the IMF*. – 1964. – V. 42, N 1. – P. 182–188.
258. Brandes E. A., Goldthorpe D. Electrodeposition of cermets // *Metallurgia*. – 1967. V. 76, N 457. – P. 195–198.
259. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // *Journal of Electrochemical Society*. – 1972. – V. 119, N 8. – P. 1009–1012.
260. Celis J. P., Roos J. R., Buelens C. A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134, N 6. – P. 1402–1408.
261. Stojak J. L., Fransaer J., Talbot J. B. Review of electrodeposition. T. 7 / Alkire R. C., Kolb D. M (Ed.) // *Advances in electrochemical science and engineering* – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2001. – P. 193–223.
262. Fransaer J., Celis J. P., Roos J. R. Analysis of the electrolytic codeposition of non-Brownian particles with metals // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1992. – V. 139, N 2. – P. 413–425.
263. Vereecken P. M., Shao I., Searson P. C. Particle codeposition in nanocomposite films // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147, N 7. – P. 2572–2575.

264. Bercot P., Pena-Munoz E., Pagettia J. Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – V. 157, N 2–3. – P. 282–298.

265. Тюриков Е. В. Исследование служебных свойств покрытий, полученных в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащего нанопорошок оксида алюминия с размером частиц 5–50 нм // *Авиационные материалы и технологии*. – 2009. – № 1 (10). – P. 13–17.

266. Aruna S. T., Lashmi P. G., Seema H. M. The effect of additives on the properties of electrodeposited Ni–zircon composite coatings // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, N 14. – P. 11185–11192.

267. Wang S. C., Wei W. C. J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 78, N 3. – P. 574–580.

268. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиций. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 238 с.

269. Baru G. N. K. R., Jayakrishnan S. Development and characterization of electro deposited Nickel–Titanium Carbo Nitride (TiCN) metal matrix nanocomposite deposits // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 206, N 8–9. – P. 2330–2336.

270. Sen R., Das S., Das K. The effect of bath temperature on the crystallite size and microstructure of Ni–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating // *Materials Characterization*. – 2011. – V. 62, N 3. – P. 257–262.

271. Tudela I., Zhang Y., Pal M., Kerr I., Cobley A. Ultrasound-assisted electrodeposition of composite coatings with particles // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 259. – P. 363–373.

272. Nath P., Sahu D. K., Mallik A. Physicochemical and corrosion properties of sono-electrodeposited Cu-Ni thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 307. – P. 772–780.

273. Pinate S., Ekisson F., Leisner P., Zanella C. Effects of SiC particles codeposition and ultrasound agitation on the electrocrystallisation of nickel-based composite coatings // *Journal of Materials Science*. – 2021. – V. 56. – P. 18463–18467.

274. Muralidhara H. B., Nayake Y. A., Balasubramanyam J., Kumar K. Y., Hanumanthappa H., Veena M. S. Electrodeposition of Zn-Graphite nanoparticles composite and their characterization // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2012. – V. 4, N 1. – P. 440–449.
275. Maurin G., Lavanant A. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode // *Journal of applied electrochemistry.* – 1995. – V. 25, N 12. – P. 1113–1121.
276. Badarulzaman N.A., Purwadaria S., Mohamad A.A., Ahmad Z.A. The production of nickel–alumina composite coating via electroplating // *Ionics.* – 2009. – V. 15. – P. 603–607.
277. Johal C. P. S., Kalantary M. R., Gabe D. R.. Vibratory agitation for electrodeposition: III electrodeposition of composites // *Transactions of the IMF.* – 1989. – V. 67, N 1. – P. 31–34.
278. Lapinski J., Pletcher D., Walsh F. C. The electrodeposition of nickel-graphite composite layers // *Surface and Coatings Technology.* – 2011. – V. 205, N 21–22. – P. 5205–5209.
279. Zhou Y., Xie F. Q., Wu X. Q., Zhao W. D., Xhen. X. A novel plating apparatus for electrodeposition of Ni-SiC composite coatings using circulating-solution co-deposition technique // *Journal of alloys and compounds.* – 2017. – V. 699. – P. 366–377.
280. Osborne S. J., Sweet W. S., Vecchio K. S., Talbot J. B. Electroplating of copper–alumina nanocomposite films with an impinging jet electrode // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2007. V. 154, N 8. – P. D394–D399.
281. Thiemig D., Bund A., Talbot J. B. Electrocodeposition of nickel nanocomposites using an impinging jet electrode // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2007. – V. 154, N 10. – P. D510–D515.
282. Fransaer J., Celis J. P. Investigation of the codeposition of polymer lattices with copper on a rotating disk electrode // *MRS Online Proceedings Library.* – 1996. – V. 451. – P. 475–480.
283. Gyftou P., Stroumbouli M., Pavlatou E.A., Spyrellis N. Electrodeposition of Ni/SiC composites by pulse electrolysis // *Transactions of the IMF.* – 2002. – V. 80, N 3. – P. 88–91.

284. Low C. T. J., de Leon C. P., Walsh F. C. The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to the electrodeposition of metals // *Australian Journal of Chemistry*. – 2005. – V. 58, N 4. – P. 246–262.
285. Rudnik E., Burzyńska L., Gębka M. Influence of CTAB cationic surfactant on codeposition of SiC particles with cobalt // *Transactions of the IMF*. – 2011. – V. 89, N 1. – P. 33–38.
286. Tuaweri T. J., Wilcox G. D. Influence of SiO<sub>2</sub> particles on zinc–nickel electrodeposition // *Transactions of the IMF*. – 2007. – V. 85, N 5. – P. 245–253.
287. Survilienė S., Češunienė A., Juškėnas R. Effect of carbide particles on chromium electrodeposition and protective properties of chromium // *Transactions of the IMF*. – 2004. – V. 82, N 5–6. – P. 185–189.
288. Qu N. S., Chan K. C., Zhu D. Pulse co-electrodeposition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers nickel composite coating // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 50, N 4. – P. 1131–1134.
289. Zheng H. Y., An M. Z. Electrodeposition of Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 459, N 1–2. – P. 548–552.
290. Pinate S., Leisner P., Zanella C. Wear resistance and self-lubrication of electrodeposited Ni–SiC:MoS<sub>2</sub> mixed particles composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – V. 421. – ID 127400.
291. Eslami M., Saghafian H., Golestani-Fard F., Robin A. Effect of electrodeposition conditions on the properties of Cu–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings // *Applied surface science*. – 2014. – V. 300. – P. 129–140.
292. Sha R. K., Khan T. I. Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 205, N 3. – P. 890–895.
293. Smallman R. E. *Modern physical metallurgy*. – London: Butterworth, 1985. – 4-th ed. – 544 p.
294. Ghorbani M., Salehi F., Razavizadeh O. Enhanced hardness and corrosion resistance of Zn/SiO<sub>2</sub> films by electrodeposition // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162, N 9. – P. D480–485.

295. Hammami O., Dhouibi L., Berçot P., Rezrazi E.M., Triki E. Study of Zn-Ni alloy coatings modified by nano-SiO<sub>2</sub> particles incorporation // *International Journal of Corrosion*. – 2012. – V. 2012, – P. ID 301392.
296. Aruna S. T., William Grips V. K., Rajam K. S.. Synthesis and characterization of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings containing different forms of alumina // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2010. – V. 40. – P. 2161–2169.
297. Ullal Y., Hegde A.C. Corrosion protection of electrodeposited multilayer nanocomposite Zn–Ni–SiO<sub>2</sub> coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2013. – V. 49, N 2. – P. 161–167.
298. Surviliene S., Lisowska-Oleksiak A., Jasulaitiene V., Češuniene A. Effect of SiC on the corrosion behaviour of chromium coatings // *Transactions of the IMF*. – 2005. – V. 83, N 3. – P. 130–136.
299. Gomes A.D. S. P. M. I., Mendonça M. H., Costa F. M. Zn-TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2005. – V. 9. – P. 190–196.
300. Tulio P. C., Rodrigues S. E. B., Carlos I. A. The influence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi–SiC and ZnNi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocomposite coatings from slightly acidic solutions // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 202, N 1. – P. 91–99.
301. Xia X., Zhitomirsky I., McDermid J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings // *Journal of materials processing technology*. – 2009. – V. 209, N 5. – P. 2632–2640.
302. Jiang L., Ji S.J., Xue H.G., Suen N.T. HER activity of MxNi<sub>1-x</sub> (M = Cr, Mo and W; x ≈ 0.2) alloy in acid and alkaline media // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, N 36. – P. 17533–17539.
303. Ferriday T. B., Middleton P. H., Kolhe M. L. Review of the hydrogen evolution reaction - a basic approach // *Energies*. – 2021. – V. 14, N 24. – ID 8535.
304. Zhang J., Wang T., Liu P., Liao Z., Liu S., Zhuang X., Chen M., Zschech E., Feng X. Efficient hydrogen production on MoNi<sub>4</sub> electrocatalysts with fast water dissociation kinetics // *Nature communications*. – 2017. – V. 8, N 1. – ID 15437.

305. Кузнецов В. В., Калинкина А. А., Пшеничкина Т. В., Балабаев В. В. Электродокаталитические свойства осадков сплава кобальт молибден в реакции выделения водорода // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1449–1457.

306. Кузнецов В. В., Голянин К. Е., Ляшенко С. Е., Ляхов Б. Ф. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2013. – Т. 21, № 4. – С. 18–23.

307. Brooman E. W. Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: cobalt-based and other coatings // *Metal*. – 2004. – V. 102, N 10. – P. 42–54.

308. Brooman E. W. Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates // *Metal Finishing*. – 2004. – V. 102, N 9. – P. 75–82.

309. Sriraman K. R., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W // *Material Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 418, N 1–2. – P. 303–311.

310. Haseeb A. S. M. A., Albers U., Bade K. Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films // *Wear*. – 2008. – V. 264, N 1–2. – P. 106–112.

311. Atz-Dick T., de Castro R. V., Machado T. V., Horn F., Dick L. F. P. Solid-state precipitation of silver nanoparticles nucleated during anodizing: mechanism and properties // *ACS Applied Bio Materials*. – 2025. – V. 8, N 2. – P. 1466–1474.

312. Noyan A. A., Kolesnik I. V., Leontiev A. P., Napolskii K. S. Electrocrystallization of metals in channels of porous films of anodic aluminum oxide: The real template structure and the quantitative model of electrodeposition // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2023. – V. 59. – P. 498–500.

313. Гапоненко Н. В. Фото-, катодо- и рентгенолюминесценция тербия в алюмоитриевых композитах // *Доклады БГУИР*. – 2013. – № 5 (75). – С. 5–11.

314. Krasikov A. V., Krasikov V. L. Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2016. – N 37 (63). – P. 8–14.

315. Красиков А. В., Красиков В. Л., Марков М.А. Особенности структуры сплава Ni-W, осажденного из пиррофосфатного электролита // Журнал прикладной химии, 2020. – Т. 93, № 11. – С. 1589–1596.
316. Красиков А. В., Быкова А. Д., Меркулова М. В., Марков М. А. Исследование технологии электрохимического нанесения нанокристаллических покрытий никель-вольфрам из цитратного электролита // Вопросы материаловедения. – 2020. – № 1 (101). – С. 111–117.
317. Krasikov A. V., Merkulova M. V., Markov M. A., Bykova A. D. Tungsten-rich Ni-W coatings, electrodeposited from concentrated electrolyte for complex geometry parts protection // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1758 – ID 012019.
318. Меркулова М. В., Красиков А. В., Михайлов М. С. Влияние режимов термообработки на структуру и микротвердость нанокпозиционного покрытия Ni-W // Вопросы материаловедения. – 2022. – № 4 (112). – С. 182–190.
319. Красиков А. В., Касцова А. Г., Марков М. А., Быкова А. Д., Кравченко И. Н., Галиновский А. Л. Электрохимический синтез аморфных слоев из неравновесного сплава Co-W как прекурсора для формирования нанокпозиционных покрытий // Электротехнология. – 2022. – № 1. – С. 21–30.
320. Красиков А. В., Меркулова М. В., Михайлов М. С., Петров С. Н. Наноструктура гальванических покрытий никель-вольфрам, отожженных при различных температурах // Вопросы материаловедения. – 2024. – № 2 (118). – С. 46–54.
321. Krasikov A. V., Merkulova M. V., Mikhailov M. S., Basileva E. A., Petrov S. N., Drozdova N. F., Fedoseev M. L. Farmation of a composite coating by crystallisation of a supersaturated solid solution in the Ni-W system // Transactions of Indian institute of metall. – 2024. – V. 77, N 9. – P. 2901–2908.
322. Красиков А. В., Меркулова М. В., Федосеев М. Л., Дроздова Н. Ф., Михайлов М. С. О взаимосвязи состава и коррозионного поведения гальванических покрытий Ni-W и Co-W // Тяжелое машиностроение. – 2025. – № 9. – С. 15–20.
323. Красиков А. В., Меркулова М. В., Гошкодеря М. Е. Эксплуатационные свойства покрытий Ni-W, Co-W и Ni-P-W, упрочненных за счет термической обработки // Вопросы материаловедения. – 2025. – № 3. – С. 80–88

324. Cruywagen J. J., Kruger L., Rohwer E. A. Complexation of tungsten (VI) with citrate // *J. chem. soc. Dalton trans.* – 1991. – N 7. – P. 1727–1731.
325. Donten M., Stojek Z., Osteryoung J. G. voltammetric, optical, and spectroscopic examination of anodically forced passivation of Co-W amorphous alloys // *J. Electrochem Soc.* – 1993. – V. 140, N 12. – P. 3417–3424.
326. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of rich-in-tungsten thin layers of amorphous Co-W alloys // *J. Appl. Electrochem.* – 1996. – V. 26. – P. 665–672.
327. Easther P., Kennady C.J., Saravanan P., Venkatachalam T. Structural and magnetic properties of electrodeposited Ni-Fe-W thin films // *Journal of Non-Oxide Glasses.* – 2009. – V. 1, N 3. – P. 301–309.
328. Murase K., Ogawa M., Hirato T., Awakura Y. Design of acidic Ni-Mo alloy plating baths using a set of apparent equilibrium constants // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2004. – V. 151, N 12. – P. C798–C805.
329. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
330. Morales-Santelices J., Colet-Lagrille M., Garcia-Garcia M. Speciation model of the Mo(VI)-Ni(II)-citrate-S(VI)-N(III) aqueous system for the study of the electrodeposition of molybdenum and nickel oxides films // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2018. – V. 165, N 9. – P. D344–D353.
331. Ивашкин Е. Г., Михаленко М. Г., Плохов С. В., Трунова И. Г., Пачурин Г. В. Комплексообразование Ni (II) в щелочных цитратно-аммиачных растворах // *Фундаментальные исследования.* – 2016. – № 10. – С. 500–503.
332. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1976. – 240 с.
333. Lingane J. J., Small L. A. Polarography of the various oxidation states of tungsten // *Journal of American chemical society.* – 1949. – V. 71, N 3. – P. 973–978.
334. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Грива З. И., Коц В. А., Пиастро В. Д., Томарченко С. Л. – Л.: Химия, 1965. – 1008 с.
335. Бокрис Д., Дамьянович А. Механизм электроосаждения металлов // *Современные аспекты электрохимии.* – 1967. – С. 259–391.

336. Красиков А. В., Красиков В. Л., Нараев В. Н. Механизм катодного восстановления пирофосфатного комплекса никеля // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15. – С. 37–40.
337. Ahmad J., Asami K., Takeuchi A., Inoue A. effect of sodium hypophosphite on the structure and properties of electrodeposited Ni–W–P alloys // Materials Transactions. – 2003. – V. 44, N 4. – P. 705–708.
338. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С., Дикусар А. И. Электроосаждение сплавов Co-Mo из цитратно-пирофосфатного электролита // Укр. хим. журнал. – 2008. – Т. 74, № 3. – С. 44–48.
339. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. – М.: Наука, 1987. – 263 с.
340. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний., 2011. – 746 с.
341. Шапник М. С. Металлокластеры // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 9, С. 54–59.
342. Пичугина Д. А., Николаев С. А., Кузьменко Н. Е. Суперкомпьютерные дни в России // Квантово-химическое моделирование адсорбционных и каталитических свойств наночастиц золота в кластерном подходе. – 2015. – Т. 2015. – С. 556–567.
343. Yuan X., Sun D., Hua Z., Wang L. Initial electrodeposition behavior of amorphous Ni-P alloys // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 154. – P. 535–539.
344. Справочник по электрохимии /Под ред. Сухотина А. М. – Л.: Химия, 1981.
345. Головин Д. А. Совершенствование процесса гальванического золочения из слабокислых и нейтральных электролитов: Автореф. дисс... канд. техн. наук. Иваново: Ивановская государственная химико-технологическая академия, 1994. – 17 с.
346. Berkh O., Burstein L., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. The Chemical and electrochemical activity of citrate on Pt electrodes // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158, N 6. – P. F85–F91.
347. Гуляев А. П. Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов. М.: Наука, 1982. 119 с.

348. Johnson M., Harned M., Adisa S. B., Moradi M., Maughan M., Swenson M. J. Irradiation-induced microstructure and microchemistry effects on mechanical properties in ferritic-martensitic alloys // *Materialia*. – 2021. – V. 20. – P. ID 101228.
349. Busby J. T., Hash M. C., Was G. S. The relationship between hardness and yield stress in irradiated austenitic and ferritic steels // *J. Nucl. Mater.* – 2005. – V. 336. – С. 267–278.
350. Zhang P., Li S. X., Zhang Z. F. General relationship between strength and hardness // *Material science and ingeneering: A*. – 2011. – V. 529. – P. 62–73.
351. Cesiulis H., Budreika A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from pyrophosphate solutions // *Materials Science*. – 2010. – V. 16, N 1. – P. 52–56.
352. Байрачная Т. Н., Ведь М. В., Сахненко Н. Д. Электроосаждение функциональных покрытий сплавами кобальт-вольфрам и никель-вольфрам // *Свиридовские чтения*. – 2008. – № 4. – С. 222–227.
353. Zhaoheng F. Electrodeposition of amorphous Ni-P alloy coatings // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 1997. – V. 7, N 3. – P. 148–151.
354. Гальванотехника: Справочник / Под ред. Гринберг А. М., Иванова А. Л., Кравченко Л. Л. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
355. Красиков А. В. Влияние концентрации гипофосфита натрия в пирофосфатном электролите на состав и свойства электроосажденных покрытий Ni-P // *Вопросы материаловедения*. – 2017. – № 1 (89). – С. 123–129.
356. Красиков А. В. Синтез нанокomпозиционного покрытия из электроосажденных аморфных слоев Ni-P-W // *Вопросы материаловедения*. – 2019. – № 4 (100). – С. 53–60.
357. Красиков А. В., Меркулова М. В. Технологические особенности электроосаждения покрытия Ni-P из пирофосфатных и цитратных электролитов // *Вопросы материаловедения*. – 2025. – № 3 (123). – С. 89–96.
358. Красиков А. В., Меркулова М. В., Старицын М. В. Свойства и технологические особенности электроосаждения покрытий Ni-P-W // *Глобальная энергия*. – 2025. – Т. 31, № 2. – С. 125–135.
359. Андрущенко Ф. К., Орехова В. В., Павловская К. К. Пирофосфатные электролиты. – Киев: Техніка, 1965. – 86 с.

360. Орехова В. В., Байрачный Б. И. Теоретические основы гальваностегических процессов. – Киев: Выша школа, 1998. – 208 с.
361. Пурин Б. А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. – Рига: Зинатне, 1975. – 196 с.
362. Стасов А. А. Электроосаждение никельмолибденовых сплавов из пирофосфатного электролита и исследование их физико-механических свойств: Автореферат дисс.... канд. техн. наук. – Воронеж: Воронеж. технол. ин-т., 1971. – 16 с.
363. Спицина А. А., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, № 7 (136). – С. 126–129.
364. Долгих О. В., Соцкая Н. В., Кравцова Ю. Г., Слепцова О. В. Каталитическая активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. – 2007. – № 1. – С. 33–38.
365. Mahalingam T., Raja M., Thanikaikarasan S., Sanjeeviraja C., Velumani S., Moon H., Kim Y. D. Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films // Materials Characterization. – 2007. – V. 58, N 8–9. – P. 800–804.
366. Wojewoda-Budka J., Wierzbička-Miernik A., Lityńska-Dobrzynska L., Szczerba M. J., Mordarski G., Mosiałek M., Huber Z., Zieb P. Microstructure characteristics and phase transformations of the Ni-P and Ni-P-Re electroless deposited coatings after heat treatment // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 209. – P. 183–191.
367. Красиков А. В. Электроосаждение сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита: Автореферат дисс... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. 20 с.
368. Красиков А. В., Агафонов Д. В., Марков М. А., Быкова А. Д., Беляков А. Н., Кравченко И. Н., Галиновский А. Л., Кузнецов Ю. А. Электроосаждение композиционного покрытия Ni-SiC из вибрационно-стабилизированного электролита суспензии // Электрометаллургия. – 2022. – № 7. – С. 3–12.
369. Красиков А. В., Марков М. А., Красиков В. Л., Кравченко И. Н., Старицын М. В., Быкова А. Д., Беляков А. Н. Влияние параметров вибрации при электроосаждении композиционных покрытий Ni-SiC из вибрационно-стабилизированной суспензии // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2022. – № 4. – С. 34–40.

370. Красиков А. В., Красиков В. Л., Марков М. А., Кравченко И. Н., Галиновский А. Л., Беяков А. Н., Старицын М. В., Быкова А. Д. Влияние параметров вибрации на состав композиционного электрохимического покрытия никель – субмикронный карбид кремния // *Электromеталлургия*. – 2022. – № 10. – С. 11–18.

371. Красиков А. В., Агафонов Д. В., Старицын М. В., Каширина А. А., Меркулова М. В. Структурные особенности композиционных покрытий Ni-SiC с субмикрометровым размером зерна, полученных при вибрационном перемешивании // *Журнал прикладной*. – 2024. – Т. 96, № 7. – С. 670–680.

372. Красиков А.В. Структурные особенности композиционных электрохимических покрытий никель-алмаз // *Вопросы материаловедения*. – 2024. – № 2 (118) – С. 55–60.

373. Krasikov A. V., Kashirina A. A., Staritsyn M. V., Yakovleva N. V., Aleksandrov R. Y., Merkulova M. V., Ulin I. V. On the relationship between the structure and properties of nickel–diamond composite coatings deposited from electrolytes without surfactants under vibration agitation conditions // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2025. – V. 78. – P. ID 123.

374. Александров Р. Ю., Красиков А.В. Вибрационное перемешивание электролита-суспензии как метод получения композиционных электрохимических покрытий с градиентным распределением дисперсной фазы // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2025. – № 74 (100) – С. 16–19.

375. Sharma G., Yadava R. K., Sharma V. K. Characteristics of electrocodeposited Ni-Co-SiC composite coating // *Bulletin of Materials Science*. – 2006. – V. 29. – P. 491–496.

376. Huang C. A., Shen C. H., Li P. Y., Lai P. L. Effect of fabrication parameters on grinding performances of electroplated Ni-B-diamond tools with D150-diamond particles // *Journal of manufacturing Processes*. – 2022. – V. 80. – P. 374–381.

377. Huang C. A., Yang S. W., Shen C. H., Cheng K. C., Wang H., Lai P. L. Fabrication and evaluation of electroplated Ni–diamond and Ni–B–diamond milling tools with a high density of diamond particles // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2019. – V. 104. – P. 2981–2989.

378. Garcia I., Fransaer J., Celis J. P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 148, N 2–3. – P. 171–178.
379. White C., Foster J.A. Study of particle-cathode adhesion during the formation of electrodeposited composite coatings // *Transactions of the IMF*. – 1978. – V. 56, N 1. – P. 92–96.
380. Красиков А. В., Красиков В. Л. Влияние состава пирофосфатного электролита на кинетику электроосаждения кобальта // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, № 5. – С. 792–796.
381. Красиков В. Л., Александрова Г. С. Особенности катодного выделения водорода из слабокислых растворов, содержащих соль алюминия // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2012. – № 17. – С. 31–34.
382. Марков М.А., Манина И.В., Шпотаковский И.Д., Орданьян С.С., Вихман С.В., Снимщиков Д.В., Красиков А.В. Износостойкие керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  с различным размером зерна для опор гироскопов // *Вопросы материаловедения*. – 2016. – № 4 (88). – С. 29–33.
383. Красиков А. В., Нараев В. Н., Красиков В. Л. Исследование анодирования силумина в растворах щавелевой и серной кислот // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2012. – № 12 (39). – С. 33–37.
384. Красиков А. В., Красиков В. Л. Изменение структуры оксидного покрытия на силумине в процессе анодирования // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2012. – № 17 (43). – С. 26–30.
385. Красиков А. В., Марков М. А., Быкова А. Д. Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2016. – № 36 (62). – С. 36–41.
386. Марков М. А., Красиков А. В., Макаров А. М., Геращенко Д. А., Быкова А. Д., Орданьян С. С. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2016. – № 10. – С. 30–36.

387. Марков М. А., Красиков А. В., Геращенко Д. А., Быкова А. Д., Орданьян С. С., Федосеев М. Л. Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым оксидированием с электрохимическим осаждением никеля // Новые огнеупоры. – 2017. – № 11. – С. 53–58.

388. Марков М. А., Перевислов С. Н., Красиков А. В., Геращенко Д. А., Быкова А. Д., Федосеев М. Л. Изучение микродугового оксидирования алюминия, модифицированного частицами карбида кремния // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 472–478.

389. Марков М. А., Быкова А. Д., Красиков А. В., Фармаковский Б. мВ., Геращенко Д. А. Формирование износо- и коррозионностойких покрытий микродуговым оксидированием алюминия // Новые огнеупоры. – 2018. – № 4. – С. 124–133.

390. Кузнецов Ю. А., Марков М. А., Красиков А. В., Быстров Р. Ю., Беляков А. Н., Быкова А. Д., Макаров А. М., Фадин Ю. А. Формирование износостойких и коррозионностойких керамических покрытий комбинированными технологиями напыления и микродугового оксидирования // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 7. – С. 819–826.

391. Марков М. А., Кузнецов Ю. А., Красиков А. В., Быкова А. Д., Фадин Ю. А., Кравченко И. Н., Беляков А. Н., Перевислов С. Н. Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2020. – № 1. – С. 43–51.

392. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.

393. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

394. Томашов Н. Д., Тюкина М. Н., Заливалов Ф. П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. – М.: Машиностроение, 1968. – 157 с.

395. Лайнер В. И. Гальванические покрытия легких сплавов. – М.: Металлургиздат, 1959. – 139 с.

396. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
397. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
398. Гриднев А. Е. Формирование системы концентраторов поля при образовании анодных оксидов алюминия как результат ударной ионизации // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2008. – № 1. – С. 11–16.
399. Голубев А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. – М.: Издательство АН СССР, 1961. – 200 с.
400. Sulka G. D., Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J. P. synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, N 7. – P. D97–D103.
401. Yang X., Zhu X., Jia H., Han T. Oxygen evolution: The mechanism of formation of porous anodic alumina // Chemistry and Materials Science. – 2008. – V. 140, N 6. – P. 595–600.
402. Guthy H. V. Evolution of the eutectic microstructure in chemically modified and unmodified aluminum silicon alloys // A Thesis... Degree of Master of Science. – Worchester: Worchester Polytechnic Institute, 2002. – 199 с.
403. Петров С. С. Новые представления о массопереносе при формировании первичных кристаллов кремния // Науковий та інформаційний журнал МІТОМ. – 2003. – № 1–2. – С. 14–14.
404. Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунова С. В. Структурообразование доэвтектических силуминов после воздействия на расплав электрического тока // Науковий та інформаційний журнал МІТОМ. – 2006. – № 4. – С. 43–52.
405. Паркун В. М., Врублевский И. А., Игнашев Е. П., Паркун М. В. Исследование объемного роста пленок пористого оксида алюминия // Доклады БГУИР. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 66–72.
406. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. Фазовый состав и структура силуминов. М.: МИСИС. – 2008. – 283 с.
407. Корш С. В. Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов // Прогрессивные материалы и технологии. – 1993. – № 1. – С. 188–189.

408. Барыкин Н. В. Разработка технологии восстановления и упрочнения деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием // Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: Рос. гос. аграрный заочный ун-т., 1994. – 19 с.
409. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
410. Суминов И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. – М.: Техносфера, 2011. – 511 с.
411. Walsh F. C., Low C. T. J., Wood R. J. K., Stevens K. T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // Transactions of the IMF. – 2009. – V. 87. – N 3. – P. 122–135.
412. Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J. A., Clyne T. W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203, N 22. – P. 3410–3419.
413. Nominé A., Troughton S. C., et al. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 269, P. 125–130.
414. Troughton S. C., Clyne T. W. Cathodic discharges during high frequency plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 352. – P. 591–599.
415. Curran J. A., Kalkanci H., Magurova Y., Clyne T. W. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201, N 21. – P. 8683–8687.
416. Troughton S. C., Nominé A., Dean J., Clyne T. W. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings // Applied Surface Science. – 2016. – V. 389. – P. 260–269.



ПАО «Пролетарский завод», Россия, 192029, Санкт-Петербург, ул. Дудко, 3  
 тел.: +7(812) 640-11-69, факс: +7(812) 640-11-72  
 e-mail: info@proletarsky.ru, <http://proletarsky.ru>  
 ОКПО 07520955, ОГРН 1027806079289, ИНН 7811039386, КПП 781101001

УТВЕРЖДАЮ



Главный инженер  
 ПАО «Пролетарский завод»  
 А.Н. Костин

» ноября 2025г.

#### АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Красикова А.В. на тему «Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук.

Актуальной проблемой современной гальванотехники является поиск защитных износостойких коррозионностойких покрытий для пар трения судового машиностроения. Применяемые в настоящее время технологии хромирования требуют использования высокотоксичных и агрессивных реагентов, что предъявляет повышенные требования к цеховому оборудованию. Токсичность испарений и аэрозолей, образующихся при работе хромовых ванн, вызывает необходимость использования мощной местной вентиляции, что ведет к повышенным расходам на электроэнергию. В случае появления эксплуатационных повреждения хромовых покрытий реализуется гальваническая пара между хромом и сталью, что приводит к агрессивной контактной коррозии. Технология хромирования состоит из стадий осаждения покрытия «хром молочный» и «хром твердый», требует предварительной анодной обработки в рабочей ванне и применения так



называемого «толчка тока». На каждом из этапов существует вероятность технологического сбоя.

В докторской диссертации А.В. Красикова разработаны принципы получения нового класса защитных композиционных покрытий, основанные на кристаллизации прекурсорных покрытий неравновесного состава, которые наносятся электрохимическим способом и в дальнейшем упрочняются за счет выделения интерметаллических частиц в процессе термической обработки. Предложенный А.В. Красиковым метод позволил создать системы покрытий для защиты различных классов стали, в том числе, с низким отпускком и обеспечить высокую твердость на уровне покрытия «хром твердый», а также сплошность и равномерность нанесения.

Особый практический интерес для ПАО «Пролетарский завод» представляет разработанная технология получения покрытия Ni-P-W. Нанесение покрытия представляет собой легко контролируемый технологический процесс, в отличие от хромирования, не требующий анодной поляризации в ванне и «толчка тока». Это существенно упрощает технологию, а благодаря высокой рассеивающей способности электролита механическая обработка покрытий сводится к минимуму.

Настоящим актом подтверждается, что разработанная технология апробирована в условиях ПАО «Пролетарский завод». Покрытие никель-фосфор-вольфрам использовано при изготовлении экспериментального контрштока гидроцилиндра и проведены испытания на соответствие требованиям ГОСТ 9.303. Показано соответствие эксплуатационных свойств покрытия требованиям указанного стандарта, предъявляемым к хромовым покрытиям. Разработанная технология получения защитных покрытий признана перспективной для защиты штоков гидроцилиндров судовых машин различного типа.

Начальник технологического отдела



Гостевской Р.В.





УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО  
«Невский инструментальный  
завод»

А.В. Хорев

12 2025 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Красикова А.В. на тему **«Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения»**, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

Настоящий акт составлен по результатам успешного завершения опытно-промышленных испытаний и подтверждения эффективности композиционного электрохимического покрытия никель-карбид кремния (Ni-SiC), разработанного в рамках докторской диссертации Красикова А. В. Разработанная технология формирования композиционных металлокерамических покрытий методом электроосаждения обладает гибкостью и адаптивностью и позволяет наносить покрытия на детали сложной геометрии без изготовления индивидуальной оснастки.

При получении композиционных покрытий методом электроосаждения важнейшими проблемами являются агрегативная стабильность электролита-суспензии и обеспечение доставки упрочняющих частиц к поверхности катода. Эти процессы зависят от многих факторов, которые слабо поддаются контролю в заводских условиях. Красиковым А.В. применено вибрационное перемешивание электролита, что позволило решить важнейшую технологическую проблему стабильности суспензии и обеспечило равномерное нанесение защитного композиционного слоя на поверхность детали.

Разработанные технологические режимы позволяют регулировать содержание армирующей фазы и свойства покрытия, получать металлокерамические покрытия с высокой объемной долей керамической компоненты до 30-35 об. %, что обуславливает устойчивость к износу при высоких касательных нагрузках. Технология не требует контроля электрокинетических параметров частиц, труднореализуемого в заводских условиях, и позволяет наносить износостойкие покрытия регулируемой толщины в диапазоне от 10 до 70 мкм, что позволяет решать большинство задач по обеспечению износостойкости.

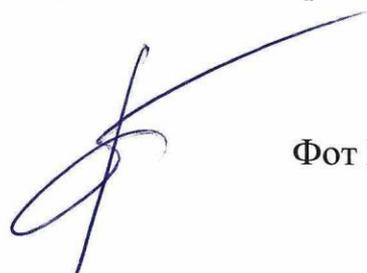


# Невский инструментальный завод

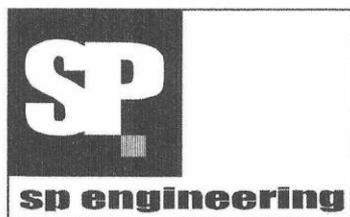
---

Проведены сравнительные ходовые испытания разработанных покрытий Ni-SiC в составе роторно-поршневого гидромотора NMSE05 производства ООО «Невский инструментальный завод». Испытания гидромоторов с наработкой 1000 ч, показали, что предложенное защитное покрытие Ni-SiC малой толщине до 50 мкм обеспечивает бесперебойную работу поршней ротора в течение всего срока испытаний. В соответствии со статистикой отказов разработанное покрытие повышает ресурс гидромоторов в 5,5 раз и обеспечивает надежную эксплуатацию тракторов и перспективно для дальнейшего применения в данном и аналогичных узлах.

Технических директор



Фот М.Г.



## ООО «СП ИНЖИНИРИНГ»

Почтовый адрес:

ИНН: 7801453911; КПП: 781001001;

РФ, 196006, г. Санкт-Петербург,

ул. Новорощинская д.4 оф 335

Тел./факс. +7 812 676 97 82;

e-mail: [inbox@sp-en.ru](mailto:inbox@sp-en.ru) ; web: <http://sp-en.com>

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «СП Инжиниринг»

С.Н. Куликов



2026 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Красикова А.В. на тему «Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

При эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) и в ходе монтажно-демонтажных работ возникают повреждения корпусов приборов из литейных алюминиевых сплавов в виде забоин и царапин. В морском климате корпуса дополнительно подвергаются коррозии и потере декоративного внешнего вида. В ряде случаев необходимо также обеспечить электроизоляционные свойства корпуса, сохраняя теплопроводность для обеспечения теплоотвода, что ограничивает использование полимерных материалов для изготовления корпусов и требует применения алюминиевых сплавов с защитным покрытием.

Большинство корпусов для РЭА изготавливают из эвтектических силуминов. Анодирование этих сплавов представляет собой отдельную проблему в виду высокого содержания мелкодисперсной кремниевой фазы.

В диссертационной работе А.В. Красикова детально исследован процесс получения конверсионных композиционных покрытий на силуминах методом

Общество с ограниченной ответственностью «СП Инжиниринг». ИНН/КПП 7801453911 / 781001001;

Юр. Адрес: РФ, РФ, 196006, г. Санкт-Петербург, ул. Новорощинская д. 4 литера А; оф 335-1;

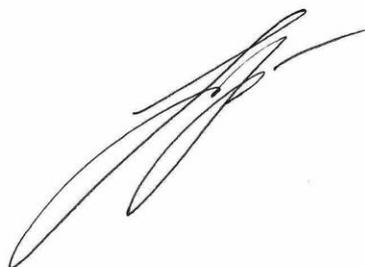
ПАО «РОСБАНК»; р/с 40702810793740000031; к/с 30101810100000000778; БИК 044030778;

анодирования. На основании проведенных научных исследований анодирования сплава АК7ч был разработан универсальный электролит и созданы технические подходы к выбору режима анодирования силуминов, позволяющие с минимальными затратами адаптировать производство к различным сплавам системы Al-Si. В стандартных электролитах по ГОСТ 9.305 процесс анодирования неэффективен, покрытие растёт с низкой скоростью, либо вовсе не образуется и происходит анодное травление детали. У технологии, разработанной А.В. Красиковым, данный недостаток отсутствует.

Технология, разработанная А.В. Красиковым, учитывает нюансы строения обрабатываемого сплава и обладает гибкостью, что позволяет использовать ее для обработки поверхности литейных алюминиевых сплавов различных марок. Так, технологический режим получения композиционных покрытий, разработанный А.В. Красиковым для сплава марки АК7ч, был успешно применен для анодирования эвтектического алюминий-кремниевого сплава ADC12 и апробирован на опытной партии образцов корпуса ВХ31В-1 в количестве 24 шт.

Технология была признана перспективной для использования в радиоэлектронных приборах и силовых установках, изготавливаемых ООО «СП Инжиниринг».

Руководитель технического отдела



Ни Д.Л.