

ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМООБРАБОТКАТА ВЪРХУ НЯКОИ ОСНОВНИ СВОЙСТВА НА ЕЛЕКТРОЛИЗНО ОТЛОЖЕНИ Ni-P ПОКРИТИЯ

Илия Гаджов¹, Росица Манчева², Костадин Кънчев²

¹ХТМУ-София, кат. Електрохимия

²ПУ „П.Хилендарски“, кат. Физикохимия

ABSTRACT

The properties of amorphous Ni-P coatings electrodeposited from an original acid electrolyte are studied. The effect of temperature and duration of the thermal treatment is followed on the chemical composition, surface morphology, micro hardness, corrosion resistance and protective ability of the amorphous alloy.

Comparative investigations are carried out to elucidate the effect of the deposition procedure – constant current or pulse deposition – on the physico-mechanical properties of the produced coatings.

Keywords: Coatings, galvanic procedure, Ni-P, thermal treatment

ВЪВЕДЕНИЕ

Във физиката и техниката интересът към аморфните метални сплави възниква през 60-те години на ХХ век. Основните приложения на тези покрития са за замяна на хромовите и то предимно в случаи, които изискват работа при високи температури. Освен това те могат да се нанасят и като самостоятелни, защитно-декоративни покрития или като бариерен слой преди позлатяване на медни подложки. Заради тяхната химическа устойчивост в основи и органични киселини, този вид никелови покрития се използват все повече в различни стратегически области на машиностроенето и приборостроенето

Целта на настоящето изследване е да се изучат някои свойства на електролизно отложени, аморфни Ni – P покрития от оригинален, кисел електролит и да се проследи влиянието на термообработката /нейната продължителност и време/ върху тяхната структура, фазов състав, микротвърдост, корозионна устойчивост и пористост.

Електролит и режим на отлагане

Киселите електролити за електрохимично получаване на Ni-P покрития са предпочитани пред алкалните, поради тяхната висока скорост на отлагане,

несложен състав, по-ниска концентрация на комплексообразувател, стабилност при работа и престой и др. Самите покрития са ситнокристални, с намалена пористост, повишена корозионна устойчивост, а съдържанието на фосфор в тях достига до 15%.

В настоящето изследване е използван електролит със следния основен състав:

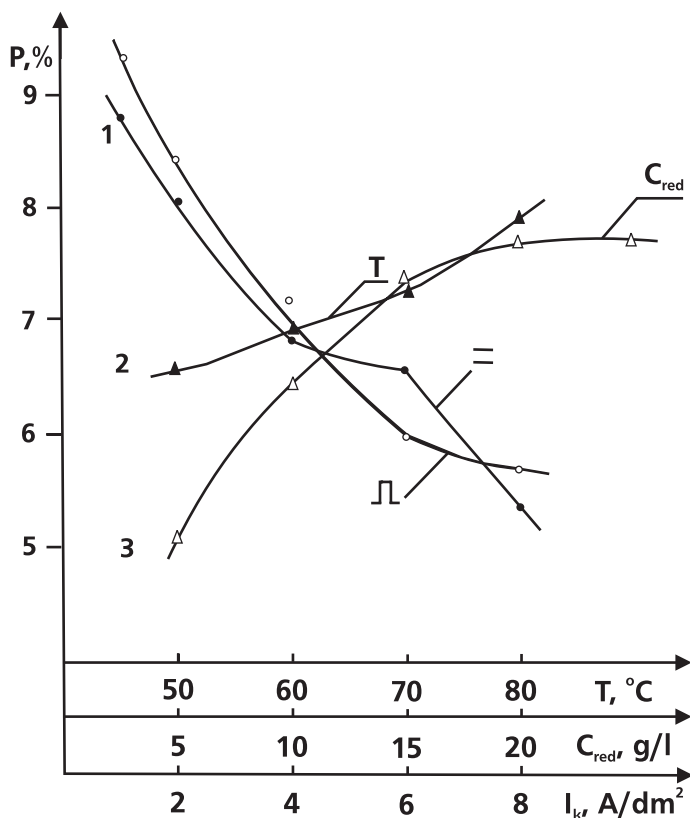
- никелов сулфат 280 – 300гр/л
- натриев хлорид 15 – 20 гр/л
- борна киселина 20 – 30 гр/л
- натриев хипофосфит 20 – 30гр/л
pH = 2 ÷ 2,2

Освен това той съдържа оригинална комбинирана добавка от органична киселина и хлорамин Т в съотношение 1:1.

Отлагането се извършва при два режима-постояннотоков и импулсен. За поддържане на постоянна концентрация на Ni^{2+} бяха използвани депасивирани никелови аноди, които се разтварят активно даже при високи плътности на тока до $80A/dm^2$.

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Химичен състав. Съдържанието на фосфор в покритията се контролираше чрез ултравиолетова спектроскопия. На фиг.1 е показано влиянието на температурата, концентрацията на редутора и плътността на катодния ток върху процентното /в тегловни части/ съдържание на фосфор при двата режима на отлагане.

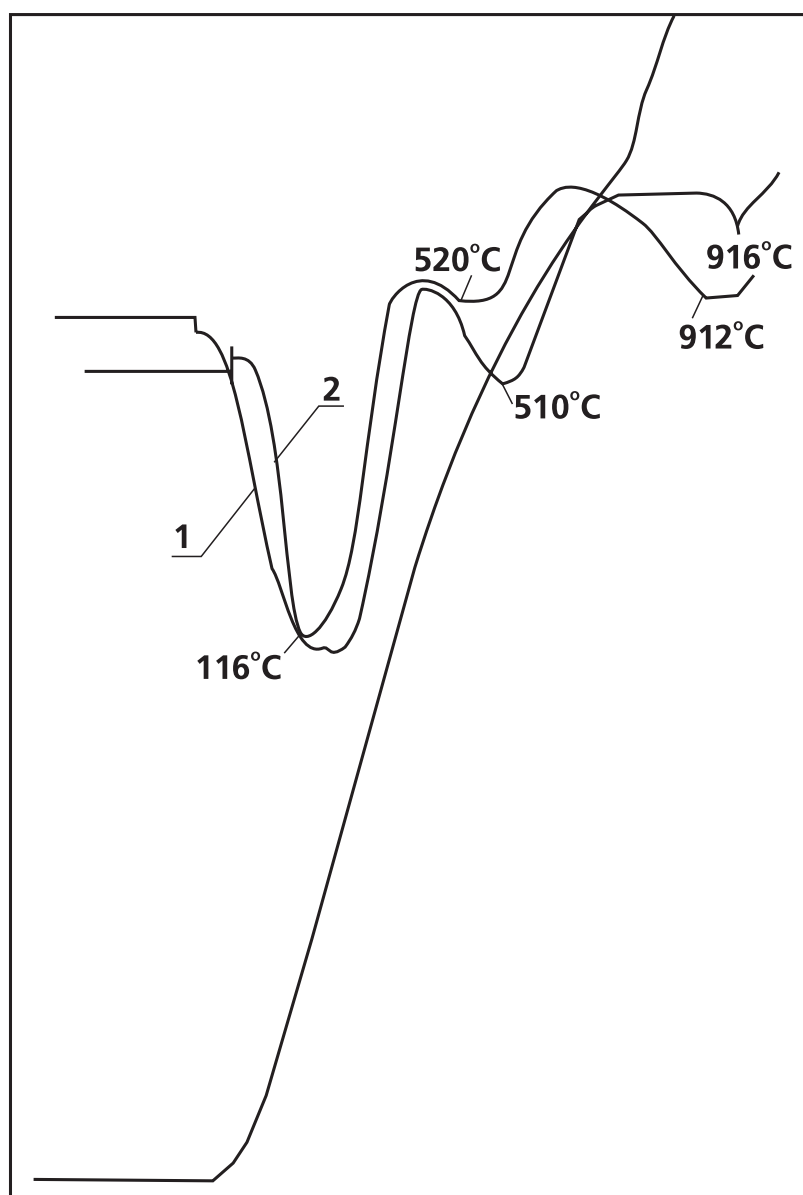


Фигура 1. Влияние на различни фактори върху процентното съдържание на фосфор при постояннотоково (кр.1,2,3) и импулсно (кр. П, И) отлагане

Съпоставянето на данните показва, че при импулсното галванизиране незначително /около 1%/ се повишава съдържанието на фосфора в покритието. Това има значение за тяхната структура, фазов състав, защитни и физико-механични свойства. При аморфни покрития количеството на фосфора трябва да е над 7-8%. Резултатите от фиг.1 показват, че ако плътността на катодният ток

се увеличи от $2\text{A}/\text{dm}^2$ на $6\text{A}/\text{dm}^2$, съдържанието на фосфора намалява от 9,5% на 6%. Следователно, възможно е от разработения от авторите електролит да се получават аморфни покрития при ниски плътности на тока – до $2\text{A}/\text{dm}^2$.

2. Фазов състав и структура на Ni-P покрития. Фазовия състав и структурата бяха изследвани чрез методите на рентгеноструктурния анализ. За да се елиминира влиянието на подложката се отлагаха дебели покрития $/20\text{мкм}/$ при плътности $2\text{-}6\text{A}/\text{dm}^2$. Установи се, че покритията отложени при $2\text{A}/\text{dm}^2$ са много близки до стъклоподобното аморфно състояние. Пренебрежимо малка е кристалната фаза от $\alpha\text{-Ni}$, притежаващ кубична кристална решетка с ориентация $[111]$. Съществуването на две фази-кристална и аморфна е констатирано при по-ниско съдържание на фосфора – до 6%. Този факт е потвърден и от други автори [1].



Фигура 2. Диференциално термичен анализ на Ni-P покрития отложени постоянно-токово при $i_k = 6\text{ A}/\text{dm}^2$ (кр.1) и $i_k = 4\text{ A}/\text{dm}^2$ (кр.2)

Прилагането на термообработка върху покрития отложени при плътност $2\text{A}/\text{dm}^2$ и съдържащи фосфор около 8% променя техния фазов състав и структурата им. Ако продължителността на термообработката е 1 час при температура 200°C измененията са незначителни. Обаче при 400°C се нарушава аморфното състояние и структурата става подчертано кристална. Разгледаните фазови превръщания са потвърдени и от диференциално-термичния анализ – фиг. 2 Наблюдаваните изменения в характерната температура, съответстваща на втория минимум е обичайно за системи, представляващи твърд разтвор. Именно с различната структура и фазов състав се обясняват и разликите във физико-механичните и защитни свойства на Ni-P

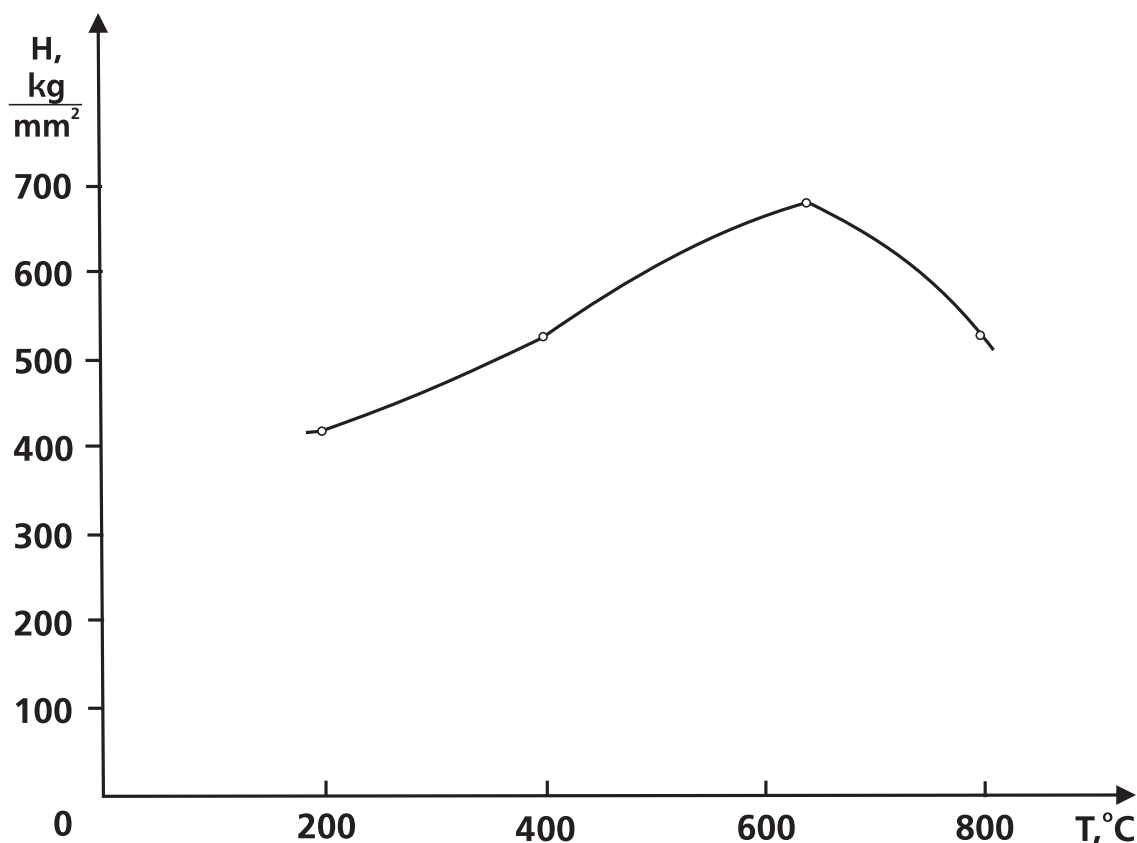
покрития в изходно състояние и след термообработка [2].

3. Микротвърдост на Ni-P покрития. Тя бе определяна по метода на Викерс.

Получените резултати налагат извода, че прилагането на импулсен ток повишава микротвърдостта с около 100kg/mm^2 , което се дължи на по-високото съдържание на фосфор, а от тук и на по-ясно изразената аморфна структура.

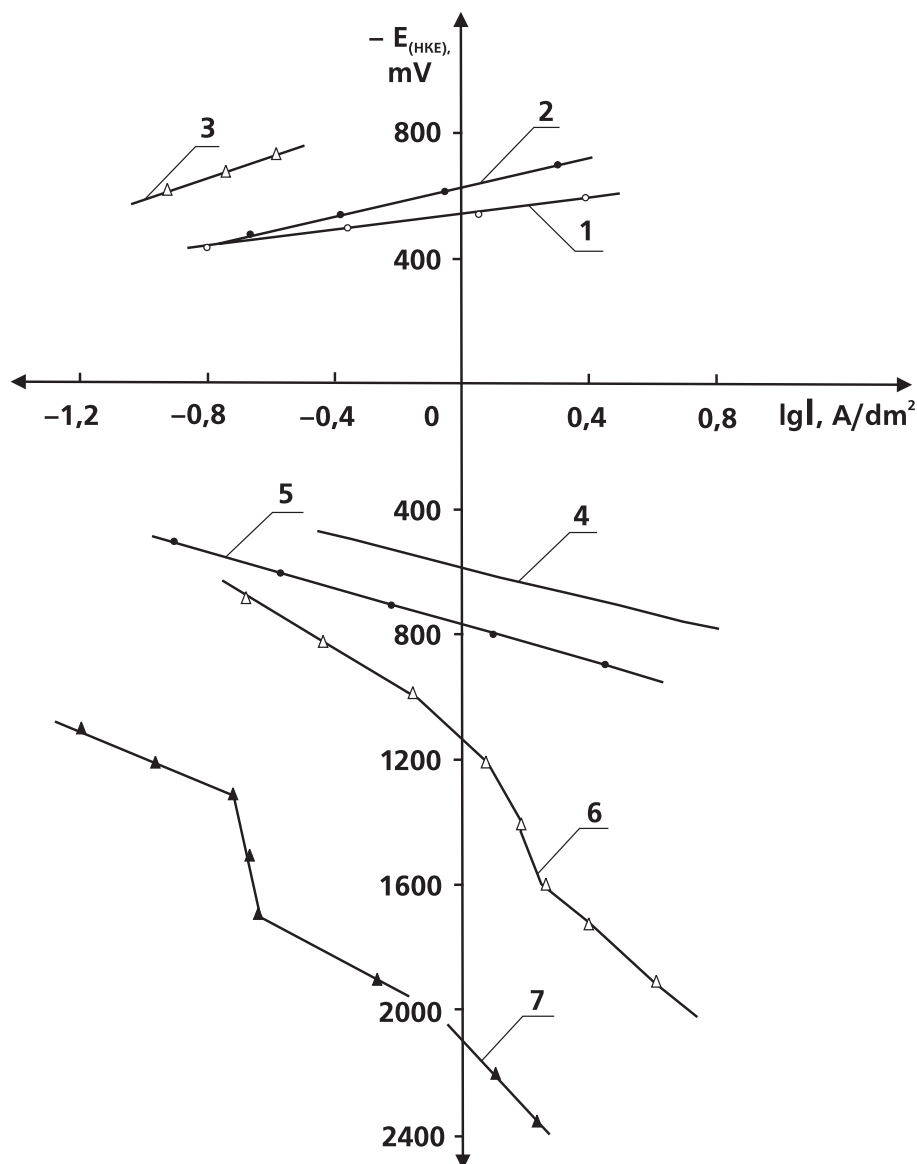
Оптималната температура за термообработка на покритията е 600°C – фиг. 3.

При нея микротвърдостта се повишава повече от два пъти – от 320kg/mm^2 на 680kg/mm^2 . Този опитно установен факт се различава от препоръчаните от други автори оптимални температури от 300°C [2] и 200°C [3], време на термообработка 24 часа и свободен достъп на въздуха.



Фигура 3. Влияние на температурата на термообработка (време 1 час) върху микротвърдостта на Ni-P покрития отложени с постоянен ток върху стоманена подложка при $i_k = 2\text{A/dm}^2$.

Природата на подложката /мед или стомана/, както и промяната на времето за термообработка от 0,5-2 часа не влияят върху стойностите на микротвърдостта. Повишаването на катодната плътност на тока намалява съдържанието на фосфор в покритието и затова получените след термообработката микротвърдosti също са по-ниски.



Фигура 4. Катодни (кр.1,2,3) и анодни (кр.4,5,6) поляризационни зависимости, снети върху галванизирани при еднаква плътност на тока ($2\text{A}/\text{дм}^2$) и термообработени (1 час) образци: криви 1,4 - 200°C ; криви 2,5 - 400°C ; криви 3,6 - 600°C /медна подложка/, крива 7 - 600°C / стоманена подложка /

4. Корозионна устойчивост и защитни свойства на Ni-P покрития. За оценка е прилаган бърз електрохимичен метод, при който образеца се подлага за кратко време на външна анодна поляризация при постоянен аноден потенциал E_a , който е по-положителен от корозионния E_c на подложката и отрицателен от този на Ni-P покритие измерен предварително. Получените поляризационни зависимости са показани на фиг. 4. От съпоставянето им се вижда, че нискотемпературната термообработка при 200°C не променя корозионната устойчивост. В този случай не настъпват промени в структурата и фазовия състав, не се променя изходната микротвърдост, не е възможно образуването на окисен филм върху повърхността, сублимиране на фосфора или взаимна дифузия. С повишаване на температурата на 400°C корозионният

потенциал се измества в отрицателна посока, което се дължи на появата на новата фаза Ni_3P и намаляване на количеството на фосфора вследствие на сублимация и дифузия в подложката [4]. Наред с тези процеси при по-високата температура $600^{\circ}C$ допълнително се наслагват и два паралелни процеса – образуване на окисен филм върху повърхността и засилена дифузия между подложката и покритието.

Когато дифундиралият фосфор достигне подложката допълнително се образува още една нова фаза от меден фосфид. Всички тези процеси затрудняват интерпретирането на хода на анодните поляризационни зависимости и прави невъзможно еднозначното определяне на корозионната плътност на тока. Категорично се налага изводът, че с увеличаване на температурата на термообработка чувствително нараства свръхнапрежението на отделяне на водород.

Качествено същият ход на анодната поляризация при $600^{\circ}C$ се наблюдава и при стоманени подложки, като поляризационната крива в този случай е изместена още по-силно в положителна посока – фиг. 4, крива 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследваният кисел електролит за галванично отлагане на Ni-P покрития дава възможност за получаване на покрития съдържащи фосфор от 8,5-5,5% в интервал от катодни плътности от $1-8A/dm^2$. Изходната структура на покритието при съдържание на фосфора над 8% е преобладаващо аморфна – твърд разтвор на заместване на фосфор в никел с незначителни включения на кристален $\alpha-Ni$. Кристалността се увеличава с нарастване на катодната плътност т.е. с намаляване на съдържанието на фосфора.

С повишаване на температурата на термообработка чувствителни промени настъпват след $200^{\circ}C$, като аморфната структура преминава в кристална, рекристализира нова фаза – интерметалното съединение Ni_3P и се появява $\beta - Ni$. При постоянна температура времето на термообработка /0,5-2 часа/ не оказва съществено влияние. Максимална микротвърдост от $350-680kg/mm^2$ се достига при $600^{\circ}C$ и продължителност 1 час.

Проведените сравнителни изследвания показват, че импулсното отлагане няма решаващо значение върху физико-механичните свойства на Ni-P покрития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nee C., Weil R., „The bandel structure of Ni-P electrodeposits“, Surface Technol., 1985.
2. Tóth-Kádár E., et al., Surface and Coatings Technology, Vol.38, Issues 1-2, October 1989, Pages 123-130.
3. Salvago G., et al, Surface and Coatings Technology Vol.53, Issue 1, July 1992, Pages 93-98.
4. Флеров В.Н., „Сборник задач прикладной электрохимии“, Металлургия, Москва, 1987.