

Значительное внимание исследователей к объекту [1, 2], обусловлено разнообразием ценных функциональных свойств никель-фосфорных покрытий (твердость, износоустойчивость, высокая коррозионная стойкость, аморфность структуры, паяемость, магнитные свойства и другие), а также рядом недостатков существующих технологий их получения. Известно значительное число работ в области получения никель-фосфорных покрытий электрохимическим [3,4] и химическим [5-7] способами. В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты). Важнейшим фактором, обуславливающим те или иные свойства покрытий никель-фосфор, является содержание в них фосфора, которое в свою очередь, зависит от условий получения сплава. Установление взаимосвязи между различными факторами процесса получения таких покрытий их составом и свойствами явилось предметом многочисленных исследований. Значительное внимание исследователей уделено структуре электроосажденных никель-фосфорных покрытий [8-10]. По данным [9], сплавы, содержащие до 6,4% фосфора, представляют собой пересыщенные твердые растворы с гранецентрированной кубической решеткой, а осадки с 9,2% фосфора являются аморфными. В литературе нет данных о структуре никель-фосфорных покрытий, полученных из гипофосфитного электролита импульсным током. По данным [11, 12], покрытия никель-фосфор, полученные при оптимальных параметрах импульсного электролиза, характеризуются в несколько раз более высокой степенью аморфизации по сравнению с покрытиями, нанесенными в процессе электролиза постоянным током. А.П. Любченко и М.В. Можаров [13], исследуя электроосаждение никель-фосфорных покрытий с применением радиоактивных изотопов, пришли к выводу, что фосфор выделяется на электроде в результате восстановления его как из гипофосфита, так и ортофосфорной кислоты. Однако, как следует из экспериментальной части работы [13], при использовании одной ортофосфорной кислоты в электролите и плотности тока 10 А/дм² фосфора в покрытии не наблюдается. Установлено и отсутствие обменных процессов фосфора между гипофосфит- и ортофосфат-ионами. Стремление исследователей создать более экологически чистую технологию, в основном базируется на совершенствовании известных электролитов, либо связанных с заменой токсичной фосфористой кислоты на гипофосфит натрия или с понижением концентрации, например, солей никеля в электролите. В этой связи, на наш взгляд, представляют значительный интерес электролиты, содержащие в качестве донора фосфора одну ортофосфорную кислоту. Однако, принимая во внимание работу [13], получение никель-фосфорных покрытий из таких растворов представляет достаточно сложную задачу. Решение данной задачи показано нами в работе [14]. Результаты и их обсуждение Структура

гальванических осадков, по мнению Н.Т.Кудрявцева [15], является одним из главных факторов, определяющих их химические, физические и механические свойства. Сказанное, в полной мере, можно отнести и к никель-фосфорным покрытиям [16]. Поэтому исследование структуры никель-фосфорных покрытий, полученных из исследуемых электролитов в условиях импульсного электролиза, представляет не только практический, но и теоретический интерес. Изучение структуры проводили на осадках, полученных из электролитов, составы которых приведены в табл. 1. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Исследования проведены при участии д.т.н. В.А.Заблудовского, за что ему огромная благодарность. Размеры блоков мозаики и период решётки определяли по методикам, описанным в работах [17-19]. Дифрактограммы, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что осадки никель-фосфор существенно отличаются по структуре от никелевого покрытия. При содержании 13,8% масс. фосфора в сплаве дифрактограмма (рис. 1 в) имеет размытый "гало", свидетельствующий об аморфной структуре гальванического покрытия. Размеры блоков мозаики и периода решетки составляют 15...30 и 3,5007 , соответственно, тогда как для никелевых покрытий, полученных также в условиях импульсного электролиза, они имеют значения 700...750 и 3,5190 (табл. 2).

Таблица 1 - Состав электролитов для получения никель-фосфорных покрытий

Компоненты электролита	Концентрация, моль/л	1	2
Сульфат никеля	0,80	0,30	0,30
Гипофосфит натрия	0,30	0,60	0,34
Борная кислота	0,27	-	1,0
Фосфорная кислота	70	0,43	-
Хлорид натрия	0,32	0,60	-
Глицин	-	-	-
Д2 рН	0,0014	0,85	70

Рис. 1 - Дифрактограммы никелевого (а) и никель - фосфорных (б, в) покрытий. Содержание фосфора (% масс.): а - 0; б - 0,3; в - 13,8 Анализ никель-фосфорных покрытий, полученных из электролита 2 (состав в табл. 1) показал, что осадки с содержанием фосфора до 1 масс.% имеют неявнокристаллическую структуру. На дифрактограмме покрытий (рис. 1 б) наблюдается уширение линии, связанное с внедрением фосфора в кристаллическую решетку никеля. Так, для покрытий, содержащих 0,3 масс.% фосфора период решетки составляет 3,522 , размер блоков мозаики 120...140 (значения для эталона никеля 3,5238 и 2000 , соответственно (табл. 2). Таким образом, из приведенных данных следует, что внедрение фосфора в кристаллическую решетку никеля характеризуется изменениями его периода решетки и размера блоков мозаики.

Таблица 2 - Период решетки, размер блоков мозаики никелевого и никель-фосфорных покрытий, полученных при использовании импульсного тока (длительность импульса -2 мс, скважность -1,1)

Электролит	jAM×102, А/м2	Покрытие	Период решетки	Размер блоков мозаики	
Эталон никеля	3,5238	2000	№11, ГОСТ 9.305-84	20	
	Никель	3,5190			700...750
№ 2, табл. 1	50	Никель-фосфор, 0,3 масс.% фосфора	3,5220	120...140	
	№ 1, табл. 1	60	Никель-фосфор, 13,3 масс.% фосфора	3,5007	15...30
	Как известно из [16], общим условием электрохимического получения аморфных сплавов является быстрый переход				

реагента из ионизированного в атомарное состояние, при котором атомы, образующиеся на катоде, не успевают перестроиться в кристаллическую решетку. Такое условие получения аморфных сплавов должно в большей степени проявляться при импульсном электролизе, чем при использовании постоянного тока. Это подтверждается и данными работ [11,12]. По данным, приведенным в [11, 17] импульсный ток способствует амортизации сплавов никель-фосфор, никель-молибден и никель-кобальт. Мотивами исследования паяемости никель-фосфорных покрытий послужили отрывочные данные, изложенные в книге [20], свидетельствующие об улучшении паяемости покрытий с небольшим содержанием в них фосфора. Как уже отмечалось выше, покрытия с содержанием фосфора до 1 масс.% можно получить из электролита 2 (табл.1) с добавкой Д2 . С целью сравнения, в работе получены данные по паяемости никелевых и никель-фосфорных покрытий. Определение паяемости покрытий проводили по их смачиваемости припоем П О С - 61 , согласно стандартной методики. Смачиваемость покрытий определяли по истечению одних, десяти и пятидесяти суток , хранящихся в атмосфере воздуха, после их получения. Как показали исследования наилучшей паяемостью обладают покрытия никель-фосфор, полученные из электролита с добавкой Д2. По истечении первых суток полной смачиваемостью обладают покрытия с содержанием фосфора до 1 %.