



УДК 621.793: 671.762.4

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-53-61>

Научная статья

Research article



## Влияние модификаторов на структурообразование и свойства никель-фосфорных покрытий, нанесенных на порошковые стали

И. Н. Щербаков<sup>1</sup>, Б. Г. Гасанов<sup>2</sup><sup>1</sup> Донской государственный технический университет  
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова  
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132✉ [bdd-don@mail.ru](mailto:bdd-don@mail.ru)

**Аннотация.** Показано влияние температуры раствора на скорость осаждения композиционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных нитридом бора и политетрафторэтиленом, на порошковые образцы из улучшаемых сталей марок П40, П40Х и П40ХН, полученных горячей штамповкой пористых спеченных заготовок. Экспериментально установлено, что в интервале температур 70–90 °С средняя скорость осаждения модифицированных BN- и (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-покрытий составляет 15–19 мкм/ч, а химический состав улучшаемых сталей и геометрия поверхности образцов практически не влияют на скорость их наращивания. Предложен механизм формирования структуры и свойств Ni–P-покрытий без добавок и модифицированных нитридом бора и политетрафторэтиленом в процессах осаждения, спекания и приработки. Установлено, что непосредственно после осаждения Ni–P-покрытие имеет аморфную структуру с включениями частиц никеля, а его микротвердость без добавки модификаторов не превышает 380–390 МПа. На стадии приработки в режиме сухого трения в модифицированных Ni–P-покрытиях образуются фазы Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> и Ni<sub>2</sub>P, позволяющее повысить их трибологические характеристики, а при установившемся режиме в них протекает фазовое разупорядочивание. Экспериментально выявлено, что при введении в Ni–P-покрытие только (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> коэффициент трения и износ снижаются в 1,3 раза, при добавлении одного BN – в 1,6 раза, а при совместном введении BN и (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> – почти в 2 раза. Установлено, что при совместном (комплексном) модифицировании Ni–P-покрытий BN и (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> после термообработки никель практически не окисляется, в процессе приработки в покрытии образуется борид никеля типа NiB, содержание которого при выходе на стационарный режим трения не уменьшается, что стабилизирует триботехнические характеристики покрытия. В процессе приработки коэффициент трения состава покрытия Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> снижается с 0,28 до 0,19, а скорость изнашивания в режиме стационарного трения составляет 1,5 мг/ч. Теоретически и экспериментально обоснована эффективность нанесения антифрикционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, на изделия из конструкционных улучшаемых сталей, полученных различными методами.

**Ключевые слова:** никель-фосфорное покрытие (НФП), порошковая сталь, модификатор, триботехнические свойства, нитрид бора, политетрафторэтилен

**Для цитирования:** Щербаков И.Н., Гасанов Б.Г. Влияние модификаторов на структурообразование и свойства никель-фосфорных покрытий, нанесенных на порошковые стали. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):53–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-53-61>

# Effect of modifiers on the structure formation and properties of nickel-phosphorus coatings applied to powder steels

I. N. Shcherbakov<sup>1</sup> , B. G. Gasanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Don State Technical University

1 Gagarin square, Rostov-on-Don 344000, Russia

<sup>2</sup> South Russian State Polytechnic University named after M.I. Platon

132 Prosveshcheniya st., Rostov reg., Novocherkassk 346428, Russia

 bdd-don@mail.ru

**Abstract.** The paper shows the effect of solution temperature on the deposition rate of applying composite nickel-phosphorus coatings modified with boron nitride and polytetrafluoroethylene to powder samples made of improved P40, P40Kh and P40KhN steels obtained by hot stamping of porous sintered blanks. It has been experimentally established that within the range of 70–90 °C, the average deposition rate of modified BN and (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> coatings is 15–19 μm/h, while the chemical composition of the improved steels and the surface configuration of the samples have no effect on the coating build-up rate. The mechanism of the formation of the structure and properties of nickel-phosphorus coatings (NiPC) without additives and those of NiPC modified with boron nitride and polytetrafluoroethylene during deposition, sintering and running-in is revealed. It has been established that immediately after deposition, Ni–P coating has an amorphous structure with inclusions of nickel particles, and its microhardness does not exceed 380–390 MPa with no modifiers added. In the dry friction mode at the running-in stage, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> and Ni<sub>2</sub>P phases are formed in the modified Ni–P coatings, allowing to improve their tribological properties, and in the steady-state mode, the phase disordering of the modified NiPC proceeds. It has been experimentally revealed that the coefficient of friction and wear decrease by 1.3 times when only (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> is introduced into Ni–P coating, these indices decrease by 1.6 times when only BN is added, and they decrease almost twice when BN and (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> are introduced together. It has been established that upon the combined (complex) modification of NiPC with BN and (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> after the heat treatment, there is almost no nickel oxide phase, nickel boride of NiB type is formed in the coating during running-in, and its content does not decrease when entering the stationary friction mode, thus increasing tribotechnical properties of the coating. During running-in, the coefficient of friction of Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> coating decreases from 0.28 to 0.19, and the wear rate of such a coating in the stationary friction mode is 1.5 mg/h. The efficiency of applying the antifriction nickel-phosphorus coatings modified with BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> to the products made of the improved structural steels obtained by various methods has been theoretically and experimentally substantiated.

**Keywords:** nickel-phosphorus coating (NiPC), powder steel, modifier, tribotechnical properties, boron nitride, polytetrafluoroethylene

**For citation:** Shcherbakov I.N., Gasanov B.G. Effect of modifiers on the structure formation and properties of nickel-phosphorus coatings applied to powder steels. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):54–61.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-54-61>

## Введение

Известны различные способы модифицирования и нанесения покрытий на конструкционные, инструментальные и специальные материалы для повышения их функциональных свойств [1–3]. Исследованию влияния химического состава, методов и технологических параметров нанесения покрытий на стальные изделия посвящено много работ [4–8]. Особое внимание при этом уделено разработке новых материалов и технологий нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации, модифицированных различными микро- и нанодобавками [9–11]. С технологической точки зрения привлекательными являются композиционные никель-фосфорные покрытия (НФП), полученные методом химического осаждения [6; 7; 11–14], отличающиеся высокой износос-

стойкостью, сравнительно низким коэффициентом трения, способностью сопротивляться значительным циклическим контактными нагрузкам, а также возможностью введения в матрицу твердых смазочных материалов и других модификаторов [8–12; 15–17].

Однако в работах, посвященных разработке технологии получения композиционных НФП, недостаточно исследована кинетика структурообразования, которая формируется как при осаждении и спекании, так и в процессе трения, что позволит прогнозировать их свойства, создавать новые материалы и объяснить физико-химические процессы, протекающие на всех стадиях технологического процесса нанесения покрытий и эксплуатации [13–18].

Анализ условий работы стальных изделий с нанесенными композиционными НФП, а также научные и технические разработки в области структурной

приспособляемости материалов и покрытий при трении, развиваемые при создании самосмазывающихся материалов и покрытий, показали, что при их разработке необходимо учитывать структурные состояния веществ, предопределяющие явление самоорганизации в диссипативных трибологических системах [10–13; 19–21].

Целью данной работы являлось исследование механизма формирования структуры и триботехнических свойств композиционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных нитридом бора и фторопластом ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>, нанесенных на улучшаемые порошковые стали.

## Методика исследований и технология получения образцов

Образцы диаметром 25 мм и толщиной 5 мм получали спеканием и горячей штамповкой пористых заготовок из улучшаемых сталей марок П40, П40Х и П40ХН по технологии, приведенной в работе [22]. Для нанесения покрытий поверхность стальных образцов готовили в соответствии с требованиями, описанными в [10–13]. Рабочий раствор для осаждения композиционных НФП составов Ni–P + BN, Ni–P + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub> и Ni–P + BN + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub> готовили в последовательности, описанной авторами [11–13].

Толщину композиционных покрытий определяли толщиномером Константа К6 (Россия) с преобразователем ИД1 с погрешностью не более  $\pm 0,017 + 1$  мкм. Адгезионную прочность НФП оценивали путем выборочных испытаний контрольных образцов в соответствии с ГОСТ 9.302-88 «Методы контроля: Изгиб и растяжения» при помощи разрывной машины ТМЭ-10 (Россия). Скорость нагружения составляла 2 мм/мин.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-1,5. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли по рентгенографическим данным, опубликованным в справочной литературе [23], и методике, описанной в [24]. Для анализа аморфной составляющей в покрытиях образцы снимали со скоростью 2 град/мин и с более оптимальным масштабом по оси интенсивности. Необходимые эталонные дифрактограммы получали методом «размывания» дифракционных линий на картинах соответствующих кристаллических фаз в предположении их ультрадисперсности [24]. При качественном фазовом анализе состав образца во всех случаях стремились описать минимальным числом фаз.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили в Центре коллективного пользования ЮРГПУ (НПИ) методами электронно-зондовых исследований на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU («Tescan», Чехия), оснащенный системой энергиди-

сперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT («OXFORD Instruments Analytical», Великобритания), обеспечивающем возможность проведения элементного анализа в диапазоне от Na до U.

Характер распределения модификаторов в матрице покрытия, размеры частиц и морфологию фаз исследовали на металлографическом микроскопе Epiquant («Karl Zeiss Jena», Германия).

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 (Россия) по ГОСТ 9450-76 при нагрузке 0,0981 Н (10 Гс), приложенной в течение 15 с. Для более достоверного определения этой характеристики количество измерений составляло 30–50 при толщине покрытия 20 мкм.

Для определения триботехнических свойств НФП использовали торцевую машину трения (ФГУП ОКБ «Орион», Россия), позволяющую развивать удельные нагрузки на поверхность исследуемого материала до 300 МПа при скорости скольжения 0,048 м/с. Температуру в зоне трения замеряли термпарой, введенной в образец на расстоянии 0,5 мм от дорожки поверхности трения. Коэффициент перекрытия трущихся поверхностей образца и контртела составлял 0,2. В качестве контртела использовали шайбы из стали 45 твердостью 48–52 HRC и шероховатостью  $R_a = 0,25$  мкм.

## Результаты исследований и их обсуждение

Эксплуатационная надежность деталей узлов трения, на которые наносятся композиционные покрытия, во многом зависит от равномерности их толщины и адгезии с подложкой. Из результатов экспериментов, представленных на рис. 1, следует, что процесс образования НФП начинается при нагреве

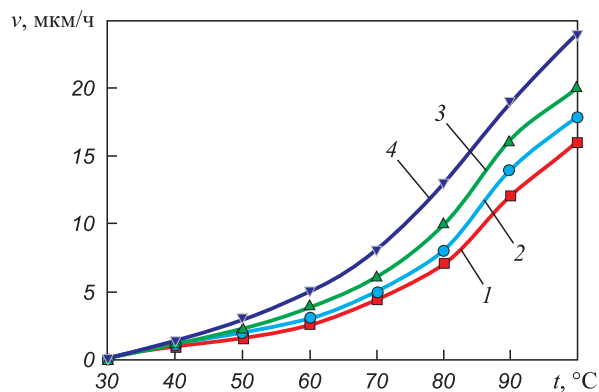


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытия от температуры раствора и химического состава  
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>

Fig. 1. The dependence of the coating deposition rate on the solution temperature and chemical composition  
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>

образцов (раствора) выше 35–40 °С, а с повышением температуры с 60 до 90 °С скорость наращивания покрытий ( $v$ ) возрастает более интенсивно и в зависимости от их химического состава достигает 14–18 мкм/ч (см. рис. 1). Наибольшая скорость осаждения (18–19 мкм/ч) наблюдается при нанесении покрытия состава Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> при температуре 900 °С.

Исследования показали, что непосредственно после осаждения Ni–P-покрытие имеет аморфную структуру, и его микротвердость без добавок модификаторов не превышает 380–390 HV (табл. 1). В случае введения (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> микротвердость покрытия незначительно снижается, так как у этого полимера она ниже, чем у НФП. Если же покрытие модифицировать нитридом бора, то его микротвердость возрастает до 490–500 HV (см. табл. 1). Это можно объяснить природой дисперсной фазы BN, отличающейся более высокой твердостью, чем Ni–P-покрытие. Микротвердость композиции Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> несколько ниже, чем у НФП, модифицированного BN.

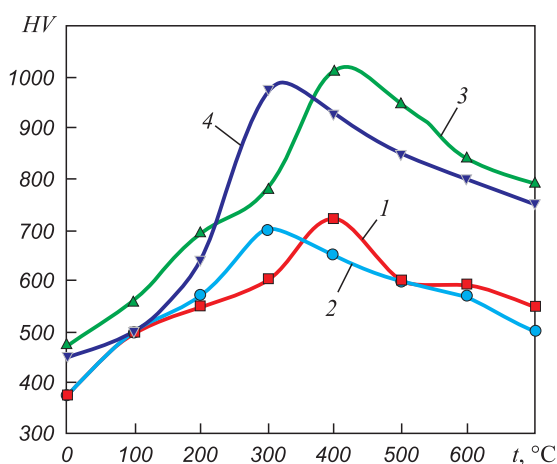


Рис. 2. Зависимость микротвердости НФП на стали П40ХН от температуры спекания и состава  
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>

Fig. 2. The dependence of microhardness of NiPC on P40KhN steel on sintering temperature and composition  
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>

Таблица 1. Микротвердость покрытий в аморфном состоянии

Table 1. The microhardness of coatings in amorphous state

Состав покрытия	Микротвердость HV <sub>0,01/15</sub>	Средне-квадратичное отклонение, %
Ni–P	380–390	7
Ni–P + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	370–375	9
Ni–P + BN	490–500	8
Ni–P + BN + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	450–460	9

Для повышения триботехнических свойств НФП и адгезионной прочности со стальной подложкой образцы с покрытием нагревали в интервале  $t = 50 \div 700$  °С с шагом 50 °С в течение 1 ч. На первом этапе исследовали влияние температуры нагрева образцов на их микротвердость. Как видно из рис. 2, характер изменения HV всех видов покрытия в зависимости от температуры спекания образцов одинаковый. В табл. 2 показаны критические температуры спекания и время выдержки, при которых покрытия, модифицированные разными добавками, имеют максимальную микротвердость.

В частности, у образцов из стали П40ХН с покрытием Ni–P + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, спеченных при  $t = 360$  °С в течение 1 ч, микротвердость составила 700 HV (рис. 2, кр. 2), а с Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> она повысилась до 980–990 HV (рис. 2, кр. 4). Максимальные значения HV получены для Ni–P- и Ni–P–BN-покрытий после спекания образцов при  $t = 400$  °С (рис. 2, кр. 1 и 3).

Исследования показали, что после осаждения композиционные НФП хрупкие, легко отслаиваются и прочность их сцепления с подложкой очень мала. При спекании образцов с нанесенным НФП в интервале  $t = 500 \div 700$  °С протекает взаимная диффузия никеля и железа на границе сталь–покрытие и образуется переходной диффузионный слой (рис. 3), способствующий повышению адгезионной прочности покрытия с подложкой. Содержание хрома в НФП при этом не превышает погрешности измерений (см. рис. 3, б).

Качественную оценку адгезионной прочности композиционных НФП проводили по методу изгиба (10 образцов для каждого покрытия). Исследования показали, что отслаивания покрытия на поверхности стали П40ХН в месте излома не произошло, однако в Ni–P + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-покрытии на поверхностях сталей П40 и П40Х при изгибе появились заметные трещины.

Результаты исследований, проведенных на разрывной машине УММ-5 (рис. 4), показали, что потеря массы покрытий у всех неспеченных образцов составила, г: Ni–P – 0,085; Ni–P + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> – 0,092; Ni–P + BN – 0,045 и Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> – 0,050. Отслоившиеся массы у образцов с Ni–P + BN + (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>

Таблица 2. Режимы спекания образцов из стали П40Х с покрытиями различного состава

Table 2. The modes of sintering of samples made of P40Kh steel coated with different compositions

Состав покрытия	$t$ , °С	Время термообработки, мин
Ni–P	400	90
Ni–P + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	360	60
Ni–P + BN	400	90
Ni–P + BN + (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	360	90



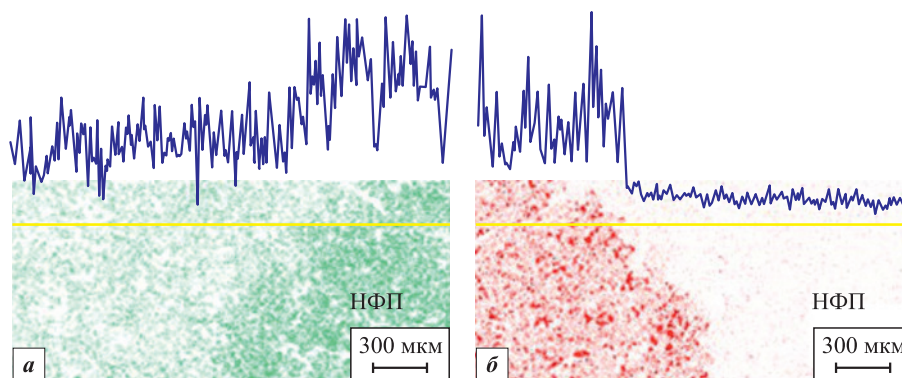


Рис. 3. Распределение никеля (а) и хрома (б) на межслойной границе «сталь П40ХН – Ni–P-покрытие» после спекания при  $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч

Fig. 3. The distribution of nickel (a) and chrome (b) at the interlayer boundary “P40KhN steel – Ni–P coating” after sintering at  $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h

покрытиями практически одинаковы, но по сравнению с Ni–P они меньше на 30–35 %.

С повышением температуры спекания образцов из стали П40Х с 50 до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 1 ч количество отслоившегося Ni–P-покрытия уменьшается с 90 до 25 мг, а Ni–P + BN – с 42 до 9 мг (см. рис. 4, кр. 1 и 2). Исследования показали, что минимальные потери массы покрытий имеют образцы, модифицированные нитридом бора и политетрафторэтиленом (рис. 4, кр. 4), а наибольшие потери у образцов с покрытиями, модифицированными  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$  (рис. 4, кр. 3). Примерно также уменьшается потеря массы после спекания при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч у покрытий, модифицированных  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$  (рис. 4, б, кр. 1 и 2).

Как видно из рис. 2 и 4, характер изменения микротвердости и потери массы в зависимости от

температуры спекания совпадает, что связано с кинетикой формирования микроструктуры покрытий.

Рентгенофазовый анализ показал, что НФП, модифицированное нитридом бора, непосредственно после химического осаждения имеет аморфную структуру, которую можно назвать рентгеноаморфной.

Нужно отметить, что количество центров зарождения включений НФП практически не зависит от рельефа поверхности порошковых образцов, а на морфологию влияют шероховатость поверхности и наличие микро- и макропор (рис. 5, а и б). На тех участках поверхности спеченных образцов, где расположены микропоры, содержание никеля и фосфора заметно меньше, чем на торцевой поверхности образцов из горячештампованной стали П40Х.

После спекания образцов из стали П40Х, полученной горячей штамповкой пористых заготовок, в интервале температур  $350\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч с Ni–P + BN-покрытием обнаружены фазы  $\beta\text{-Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ , BN и небольшое количество NiO, которые достаточно хорошо идентифицируются на дифрактограммах (рис. 6, а). На стадии приработки в процессе испытания фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$  и BN диспергируются и характерные для них рефлексы размыты, поэтому по рентгенограммам их можно только приблизительно идентифицировать (рис. 6, а, кр. 2 и 3). Кроме этого, в процессе трения образуются высокодисперсные фазы  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$  и NiB, содержание которых в поверхностных слоях покрытия увеличивается по мере выхода на стационарный режим трения. Оксиды никеля на стадии приработки и в стационарном режиме трения, по-видимому, диссоциируются и диспергируются, поэтому по дифрактограммам их не удалось идентифицировать.

Коэффициент трения (в режиме сухого трения) с повышением температуры в зоне контакта пары «сталь 45 – П40Х с НФП» снижается с 0,29 при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до 0,22 при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура при этом возрастает (табл. 3). Однако скорость изнашивания при указан-

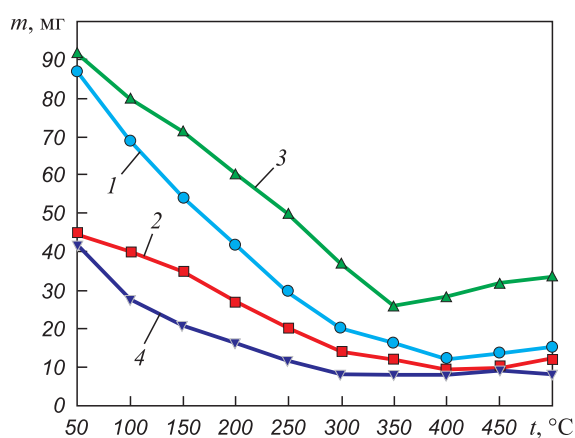


Рис. 4. Зависимость отслоившейся массы покрытия от температуры спекания и состава на образцах из стали П40Х

1 – Ni–P, 2 – Ni–P + BN; 3 – Ni–P +  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ , 4 – Ni–P + BN +  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$

Fig. 4. The dependence of flake off mass on the sintering temperature and the composition on the samples made of P40Kh steel

1 – Ni–P, 2 – Ni–P + BN; 3 – Ni–P +  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ , 4 – Ni–P + BN +  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$

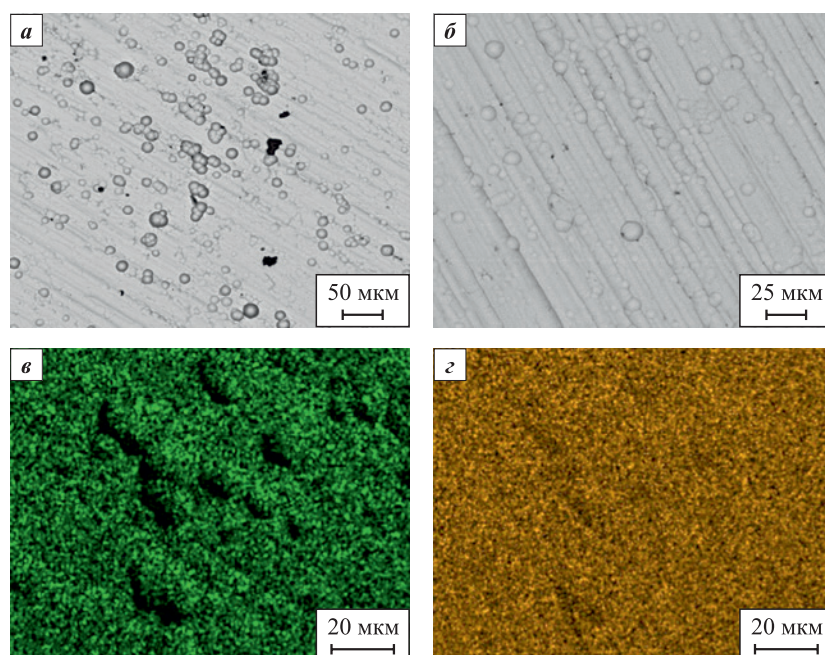


Рис. 5. Микроструктура НФП на поверхности спеченной стали до (а) и после (б) термообработки и характер распределения в покрытии никеля (в) и фосфора (г) (светлые включения)

Fig. 5. The microstructure of NiPC on the surface of sintered steel before (a) and after (б) heat treatment and the behavior of distribution of nickel (в) and phosphorus (г) (light inclusions) in the coating

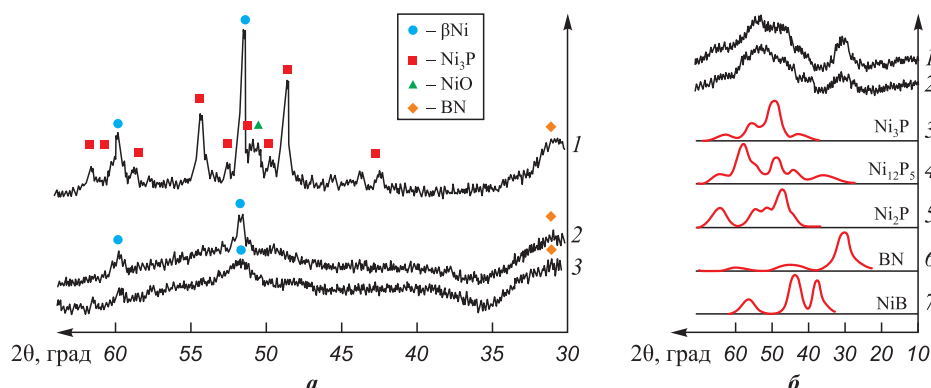


Рис. 6. Дифрактограммы поверхности НФП, модифицированного BN

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);

б – в установившемся режиме трения (3–7 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 6. The surface diffraction patterns of NiPC modified with BN

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);

б – in the steady-state friction mode (3–7 – the reflections being typical for the specified phases)

Таблица 3. Влияние химического состава модификаторов на коэффициент трения и скорость изнашивания покрытий при разных температурах

Table 3. The effect of the chemical composition of the modifiers on the coefficient of friction and wear rate at different temperatures

Состав покрытия	$f$			$I$ , мкм/ч		
	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ni-P	0,29	0,24	0,22	0,21	2,5	3,8
Ni-P + BN	0,25	0,22	0,20	0,18	2,1	3,1
Ni-P + $\text{C}_2\text{F}_4$ ) $n$	0,23	0,20	0,19	0,32	2,4	3,2
Ni-P + BN + $(\text{C}_2\text{F}_4)$ $n$	0,20	0,18	0,17	0,14	1,5	2,2

ных температурах нагрева покрытий существенно увеличивается с 0,21 до 3,8 мкм/ч (табл. 3). В случае модифицирования НФП нитридом бора коэффициент трения ( $f$ ) и скорость износа ( $I$ ) несколько меньше, чем у образцов без добавок (см. табл. 3). Это можно объяснить тем, что в процессе приработки поверхности покрытия образуются дисперсные включения NiB, содержание которых при выходе на стационарный режим трения не изменяется (рис. 7, а).

В случае модифицирования НФП фторопластом  $(C_2F_4)_n$  в процессе спекания при указанном выше режиме более активно образуются кристаллы фаз  $\beta$ -Ni и  $Ni_3P$ , а оксид никеля отсутствует (рис. 7, а). В процессе приработки частицы никеля активно взаимодействуют с фосфором, и на поверхности покрытия выявлены фосфорсодержащие высокодисперсные фазы  $Ni_{12}P_5$  и  $Ni_2P$  совместно с включениями  $(C_2F_4)_n$  (рис. 7, б). В этом случае на стадии установившегося

режима трения в покрытии состава Ni-P +  $(C_2F_4)_n$  также не обнаружены фазы, сформированные при спекании. Поэтому дифрактограммы, показанные на рис. 7, а, кр. 3 и рис. 7, б, кр. 1 и 2, имеют вид, характерный для материалов с аморфно-кристаллической структурой. Следовательно, в процессе трения на поверхности композиционных НФП, модифицированных NB и  $(C_2F_4)_n$ , возникает структурно-фазовая разупорядоченность.

Коэффициент трения при модифицировании НФП фторопластом  $(C_2F_4)_n$  незначительно снизился, а скорость износа в установившемся режиме практически такая же, как и у покрытий с добавкой NB (табл. 3). Комплексное модифицирование Ni-P-покрытий BN и  $(C_2F_4)_n$  показало эффективность их введения. Если фазовый состав НФП при этом не отличается от покрытия, модифицированного только  $(C_2F_4)_n$  (рис. 8, а), то его триботехнические свойства в этом

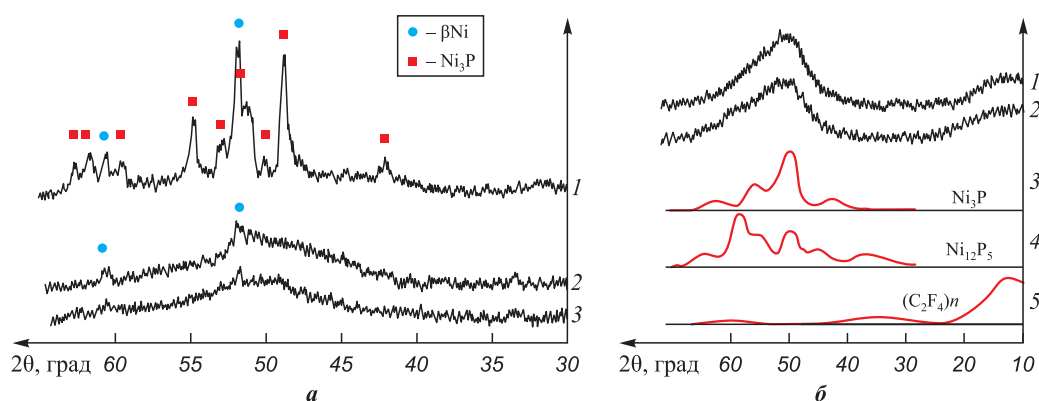


Рис. 7. Дифрактограммы поверхности композиционного покрытия состава Ni-P +  $(C_2F_4)_n$

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);  
б – в установившемся режиме трения (3–5 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 7. The surface diffraction patterns of Ni-P +  $(C_2F_4)_n$  composite coating

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);  
б – in the steady-state friction mode (3–5 – the reflections being typical for the specified phases)

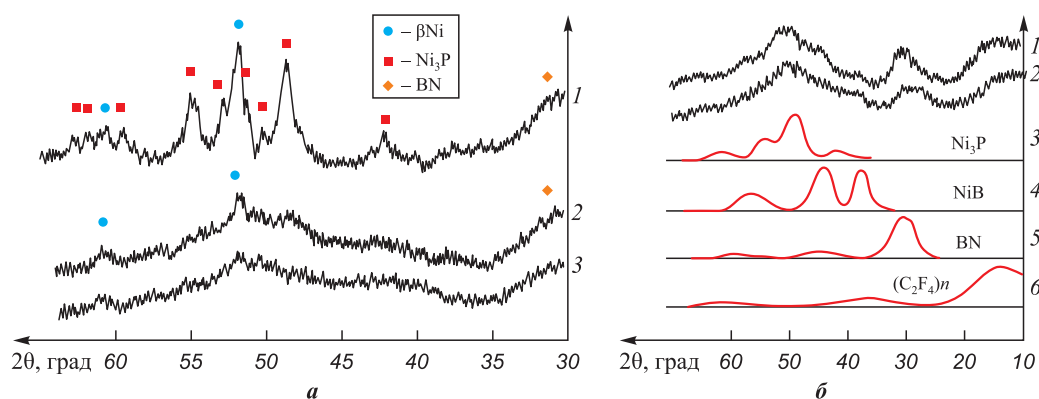


Рис. 8. Дифрактограммы поверхности покрытий Ni-P + BN +  $(C_2F_4)_n$

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);  
б – в установившемся режиме трения (3–6 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 8. The surface diffraction patterns of Ni-P + BN +  $(C_2F_4)_n$  coatings

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);  
б – in the steady-state friction mode (3–6 – the reflections being typical for the specified phases)



случае значительно выше, чем после введения этих добавок по отдельности (табл. 3). В частности, износ НФП на стадии стационарного режима трения при добавке  $(C_2F_4)_n$  снижается в 1,3 раза, BN – в 1,6 раза, а при совместном введении BN и  $(C_2F_4)_n$  – почти в 2 раза (табл. 3).

Необходимо отметить, что работоспособность порошковых сталей П40, П40Х и П40ХН, полученных горячей штамповкой пористых заготовок, покрытых композицией Ni–P + BN +  $(C_2F_4)_n$ , сохранялась некоторое время при появлении следов основы – металла, в то время как у образцов с Ni–P-покрытием без этих добавок такого явления не наблюдалось.

## Заключение

Экспериментально установлено, что процесс образования модифицированных никель-фосфорных покрытий начинается при нагреве раствора выше 35–40 °С. С повышением температуры с 60 до 90 °С скорость наращивания покрытий на порошковых образцах из стали марок П40, П40Х и П40ХН возрастает более интенсивно и в зависимости от химического состава покрытия достигает 14–19 мкм/ч. На микротвердость покрытий разного химического состава в большей степени влияет режим последующей термообработки.

Впервые выявлено, что после осаждения композиционные НФП довольно хрупкие, легко отслаиваются, а при спекании порошковых образцов с такими покрытиями в интервале  $t = 500\div700$  °С протекает взаимная диффузия никеля и железа на границе сталь–покрытие и образуется переходной диффузионный слой, способствующий повышению адгезионной прочности покрытия с подложкой. В процессе трения образуются высокодисперсные фазы  $Ni_{12}P_5$ ,  $Ni_2P$  и  $NiB$ , позволяющие повысить трибологические характеристики НФП. Содержания этих фаз в поверхностных слоях покрытия увеличиваются по мере выхода на стационарный режим трения.

Теоретически и экспериментально обосновано, что комплексное модифицирование никель-фосфорных покрытий BN и  $(C_2F_4)_n$  позволяет снизить коэффициент трения и скорость износа на стадии стационарного режима. При введении в НФП только фторопласта  $(C_2F_4)_n$  коэффициент трения и износ снижаются в 1,3 раза, при добавке BN – в 1,6 раза, а при совместном модифицировании BN и  $(C_2F_4)_n$  – почти в 2 раза.

## Список литературы / References

1. Кутков А.А. Износостойкие и антифрикционные покрытия. М.: Машиностроение, 1976. 152 с.
2. Машков Ю.К. Трибология конструкционных материалов: Учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1996. 298 с.
3. Gawrilov G., Owtscharova E. Die Chemische Abscheidung von Dispersionsschichten mit Ni–P und Ni–B-matrix. Einlagern von oxiden: Titanoxid. *Galvanotechnik*. 1973;64(1):23–28.
4. Djokic S.S. Electroless deposition of metals and alloys. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Conway B.E., White R.E. (eds). 2002;(35):51–133.  
[https://doi.org/10.1007/0-306-47604-5\\_2](https://doi.org/10.1007/0-306-47604-5_2)
5. Pettarina V., Churrua M.J., Felhosb D., Karger-Kocsisc J., Frontinia P.M. Changes in tribological performance of high molecular weight high density polyethylene induced by the addition of molybdenum disulphide particles. *Wear*. 2010;269(1–2):31–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.006>
6. Cavallotti P.L., Magagnin L., Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless NiP. *Electrochimica Acta*. 2013;114:805–812.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.083>
7. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. Corrosion behaviors of electroless plating Ni–P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution. *Electrochimica Acta*. 2007;53(4):2009–2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.062>
8. Гусева И.В., Машенко Т.С., Борисенко А.И. Химическое осаждение покрытий с включением волокнистых наполнителей. В сб. *Тр. 9-го Всесоюз. совещания по жаростойким покрытиям*. Л.: Наука, 1981. С. 66–68.
9. Dziadur W. Structure and mechanical properties of nickel-phosphorus coatines. In: *Processing of 15<sup>th</sup> Conference Mater. Test. Metall. [during] 11<sup>th</sup> Conference Mater-Test., (EROMAT, 94)* (Balatonzerplak, 30 May–1 June, 1994). 1994. Vol. 4. P. 1154–1158.
10. Shcherbakov I.N., Ivanov V.V., Korotkiy A.A. Elaboration and Investigation of metallic coating with inclusion of potassium polytitanate. *Solid State Phenomena*. 2018;284:1140–1143.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.1140>
11. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логвинов В.Т., Дерлугян П.Д., Трофимов Г.Е., Дерлугян Ф.П. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов-на-Дону: Издательство журнала «Известия вузов. Северо-Кавказский регион», 2011. 130 с.
12. Трофимов Г.Е., Щербаков И.Н., Шевченко М.Ю., Логинов В.Т., Дерлугян П.Д., Дерлугян Ф.П., Иванов В.В. Раствор для химического осаждения композиционного покрытия: Патент 2451113 (РФ). 2012, <http://www.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.05.20/DOC/RUNWC1/000/000/002/451/113/document.pdf>
13. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов-на-Дону: Издательство журнала «Известия вузов. Северо-Кавказский регион», 2008. 111 с.
14. Петухов И.В., Семенова В.В., Медведева Н.А., Оборин В.А. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni–P покрытий. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2011;(3):47–56.




- Petukhov I.V., Semenova V.V., Medvedeva N.A., Oborin V.A. Effect of deposition time on the formation of Ni–P coatings. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*. 2011;3:47–56. (In Russ.).
15. Goldenstein A., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G. Structure of chemically deposited nickel. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957;104(2):104–110.
  16. Królikowski A., Wiesko A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni–P alloys. *Electrochimica Acta*. 2002;47(13–14):2065–2069.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00074-9)
  17. Соболева Е.С., Рябчикова Л.С. Сравнительная оценка износостойкости никель-фосфорных и хромовых покрытий в узлах трения. *Вестник Ярославского государственного технического университета*. 2004;(4):81–82.  
 Soboleva E.S., Ryabchikova L.S. Comparative assessment of the wear resistance of nickel-phosphorus and chrome coatings in friction nodes. *Vestnik Yaroslavs-kogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2004;(4):81–82. (In Russ.).
  18. Cheong W., Luan B.L., Shoesmith D.W. Protective coating on Mg AZ91D alloy – The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni–P deposit. *Corrosion Science*. 2007;49(4):1777–1798.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.025>
  19. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
  20. Xiaoming Chen, Liuyang Zhang, Cheol Park, Catharine C. Fay, Xianqiao Wang, Changhong Ke. Mechanical strength of boron nitride nanotube-polymer interfaces. *Applied Physics Letters*. 2015;107(25):253105.  
<https://doi.org/10.1063/1.4936755>
  21. Sugg J. Quality electroless nickel plating through statistical process control. In: *Processing of 77<sup>th</sup> AESF Annu. Tech. Conference* (Boston, Mass., July 9–12, 1990). Orlando (Fla), 1990, Vol. 1. P. 1417–1424.
  22. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986. 143 с.
  23. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 862 с.
  24. Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

#### Сведения об авторах



#### Information about the Authors

**Игорь Николаевич Щербаков** – к.т.н., доцент кафедры «Эксплуатация транспортных средств и логистика», Донской государственный технический университет

 **ORCID:** 0000-0002-3129-078X

 **E-mail:** bdd-don@mail.ru

**Бадрудин Гасанович Гасанов** – д.т.н., профессор кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова

 **E-mail:** gasanov.bg@gmail.com

**Igor N. Shcherbakov** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department «Operation of vehicles and logistics», Don State Technical University

 **ORCID:** 0000-0002-3129-078X

 **E-mail:** bdd-don@mail.ru

**Бадрудин Гасанович Гасанов** – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department «Cars and transport and technological complexes», Platov South-Russian State Polytechnic University

 **E-mail:** gasanov.bg@gmail.com

#### Вклад авторов



#### Contribution of the Authors

**И. Н. Щербаков** – подготовка эксперимента, испытаний образцов, подготовка текста статьи, проведение экспериментов, обработка результатов исследований, обеспечение ресурсами.

**Б. Г. Гасанов** – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

**I. N. Shcherbakov** – preparation and management of the experiments, testing the samples, writing the text, conducting the experiments, processing of the research results.

**B. G. Gasanov** – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 05.04.2022 г.  
 Доработана 31.10.2022 г.  
 Принята к публикации 10.11.2022 г.

Received 05.04.2022  
 Revised 31.10.2022  
 Accepted 10.11.2022