

В лаборатории ТМО МИСиС были проведены исследования, учитывающие вышеизложенные соображения. Для наведения ЭПФ была выбрана схема изгиба, как схема деформации, наиболее приближенная к практическому применению СПФ (большинство изделий, таких как активаторы, датчики, элементы медицинских устройств и пр., работают на изгиб). Между тем работ, посвященных изучению влияния деформационных параметров при изгибе на параметры ФС СПФ, опубликовано мало и целостного систематического представления они не обеспечивают.

Полученные результаты показали, что наведение ЭПФ и ОЭПФ целесообразно осуществлять, используя двухстадийное мартенситное превращение (через промежуточную R – фазу): последовательность превращений  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  (нагружение в состоянии  $B2$ -фазы с дальнейшим постепенным охлаждением через весь интервал мартенситных превращений до температуры жидкого азота). В результате была достигнута предельная для сплавов Ti–Ni аномально высокая величина обратной деформации ЭПФ (16,6 %) заквазивагонного сплава Ti–50,7 % Ni. Это значение обеспечивает рекристаллизованная структура с мелким ( $\leq 5$  мкм) зерном, полученная в результате отжига при  $600^\circ\text{C}$ , 1 ч после НТМО с накопленной деформацией 44%, оно реализуется при полной наводимой деформации 18%. Развитая полигонизованная структура с наноразмерными выделениями фазы  $Ti_3Ni_4$ , полученная в результате такой же деформации и отжига при температуре  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч позволяет достичь величины обратимой деформации ЭПФ 14,8%. Аномально высокая величина обратной деформации ОЭПФ ( $\epsilon_{TW} = 5.4$  %) получена в рекристаллизованной структуре, полученной после закалки от  $700^\circ\text{C}$  (20 мин) и отжига при температуре  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч при величине полной наводимой деформации 15%. Наибольшую величину обратимой деформации ЭПФ в сплаве Ti – 50,0%Ni ( $\epsilon_r = 10,4\%$ ) обеспечивает смешанная структура – полигонизованная и рекристаллизованная (отжиг при температуре  $450^\circ\text{C}$ , 30 мин после НТМО). Наибольшую величину ОЭПФ  $\epsilon_{TW} = 4,5\%$  в сплаве Ti – 50,0%Ni обеспечивает рекристаллизованная структура аустенита (отжиг при  $500^\circ\text{C}$ , 30 мин) при полной наводимой деформации 16%, выдержке и разгрузке и нагружении при температуре  $0^\circ\text{C}$  и последующем нагреве при восстановлении формы до  $100^\circ\text{C}$ . Максимальные значения обратимых деформаций ЭПФ и ОЭПФ реализуются уже после первого цикла наведения ЭПФ через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение; с увеличением количества циклов наведения ЭПФ до 10 значение обратимой деформации практически не изменяется. Увеличение времени выдержки при старении во всех случаях значительно улучшает параметры ЭПФ и ОЭПФ (но зависит при этом от структурного состояния сплава). Предполагается, что структурным механизмом обратимой деформации ЭПФ, значительно превышающей максимальную деформацию решетки при мартенситном  $B2 \rightarrow B19'$ -превращении может быть реализация дополнительного мартенситного превращения или двойникования.

## СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-ФОСФОР

Перевозников С.С.<sup>1</sup>, Кукареко В.А.<sup>2</sup>, Цыбульская Л.С.<sup>1</sup>, Ганавати Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Фосфорсодержащие покрытия на основе никеля и кобальта нашли применение в различных областях техники в качестве защитных функциональных покрытий. Наиболее широко покрытия сплавом никель–фосфор используются в качестве коррозионностойких материалов, а покрытия кобальт–фосфор – как магнитомягкие материалы для создания экранов в целях радиационной защиты измерительных приборов. Вместе с тем физико-

механические свойства (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения) покрытий Co-P во взаимосвязи с их структурой до настоящего времени систематически не исследованы.

Цель настоящей работы состояла в получении покрытий сплавов кобальт-фосфор методом электрохимического осаждения, изучении влияния содержания фосфора на структуру и физико-механические свойства покрытий, а также в установлении взаимосвязи между структурой и свойствами Co-P.

**Методика эксперимента.** Электрохимическое осаждение Co-P осуществляли из электролита состава (г/л):  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 162$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 28$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4 - 40$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_3 - 1+60$ , pH =  $1,4 \div 1,6$  (рН корректировали  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и режимах осаждения:  $T = 55-60^\circ\text{C}$ ,  $i_k = 2-20 \text{ A/дм}^2$ , вертикальное колебание катода с частотой  $30 \text{ мин}^{-1}$ . Содержание фосфора в Co-P определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиево-молибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2 и энергодисперсионным анализом с помощью рентгеноспектрального микроанализатора растрового электронного микроскопа Leo-1455 VP. Структурные исследования покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном  $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Дифрактограммы регистрировали в режиме сканирования по точкам с шагом сканирования  $0,1^\circ$  и временем набора импульсов 10 с. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазочного материала на трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения цилиндрического образца по контртелу, при номинальном контактом давлении 1 МПа. В зависимости от концентрации фосфористой кислоты (поставщик фосфора в покрытие) в электролите кобальтирования и плотности катодного тока были получены покрытия Co-P с содержанием фосфора в сплаве от 1,5 до 20 ат. %.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Рентгеноструктурное исследование (рис. 1) показало, что исходное кобальтовое покрытие содержит преимущественно  $\alpha$ -Co с ГПУ кристаллической решеткой ( $P6_3/mmc$ ,  $a=0,2506 \text{ нм}$  и  $c=0,4065 \text{ нм}$ ). Кроме этого в покрытие присутствует небольшое количество (до 5 об.%) высокотемпературного  $\beta$ -Co с ГЦК кристаллической решеткой ( $Fm\bar{3}m$ ). Значение параметра кристаллической решетки  $\beta$ -Co составляет  $a=0,3547 \text{ нм}$ . Микротвердость кобальтового покрытия составляет  $230 \text{ HV}_{0,05}$ , а величины физического уширения дифракционных линий 100 и 200 равняются  $\beta_{100}=4 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$  и  $\beta_{200}=14 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ , соответственно. Соотношение  $\beta_{200}/\beta_{100} \approx \text{tg}\theta_{200}/\text{tg}\theta_{100}$ , что свидетельствует о связи физического уширения дифракционных линий  $\alpha$ -Co с повышенной плотностью содержащихся в нем дефектов кристаллической решетки (дислокаций). Необходимо отметить, что для покрытия характерна повышенная интенсивность дифракционной линии 100 (рис. 1), что указывает на преимущественную ориентацию плоскостей (100) при осаждении Co. Совместное осаждение кобальта с фосфором (содержания P=1,5 ат.%) приводит к уменьшению параметра ГПУ кристаллической решетки  $\alpha$ -Co до  $a=0,2494 \text{ нм}$  и  $c=0,4060 \text{ нм}$ . Твердость покрытия при этом возрастает до  $520 \text{ HV}_{0,05}$ , физическое уширение дифракционных линий 100 и 200 существенно увеличивается до  $\beta_{100}=8 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$  и  $\beta_{200}=33 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ . Уменьшение параметра решетки сплава Co-1,5P свидетельствует о том, что атомы фосфора замещают атомы кобальта в его кристаллической решетке. Текстурированность покрытия Co-1,5P уменьшается. Кроме этого в покрытие сохраняется некоторое количество высокотемпературной фазы  $\beta$ -Co. Увеличение содержания фосфора в покрытии до 3 ат. % приводит к дальнейшему уменьшению значения параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -Co до  $a=0,2491 \text{ нм}$ , при сохранении значения параметра  $c=0,4062 \text{ нм}$ . Преимущественная ориентация плоскостей (100) исчезает. Микротвердость покрытия составляет  $580 \text{ HV}_{0,05}$ . Величина физического уширения дифракционных линий 100 и 200 выходит на уровень наибольших значений:  $\beta_{100}=23 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$  и  $\beta_{200}=90 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ .

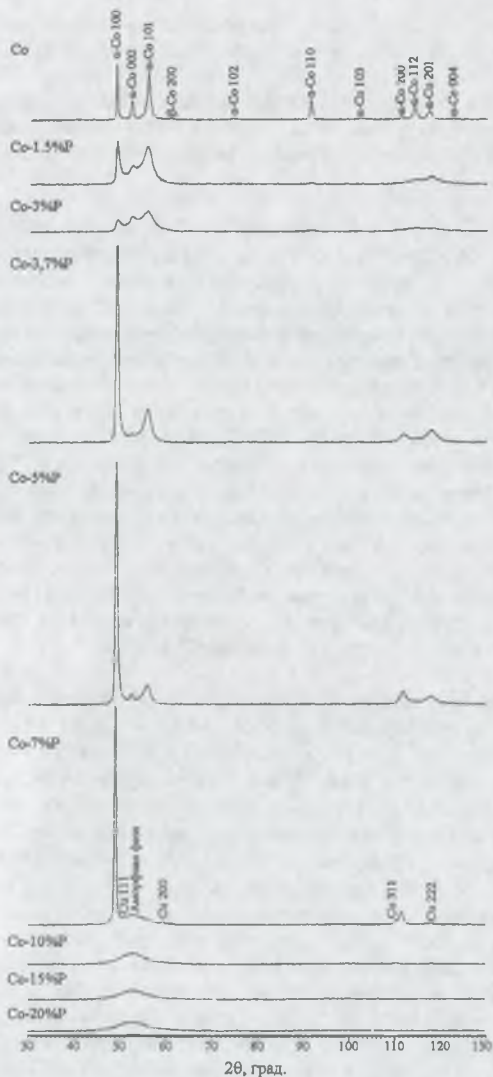


Рис. 1.

но уменьшается. Указанные особенности рентгеновской дифракционной картины свидетельствуют о формировании в покрытии смешанной аморфно-кристаллической структуры. Твердость покрытий при этом составляет  $650 \text{ HV}_{0,05}$ . При содержании фосфора в покрытиях Co-P составляющих 10, 15 и 20 ат.% на дифрактограммах регистрируются только характерные размытые максимумы, наблюдаемые в случае дифракции от аморфных материалов (рис. 1). Микротвердость покрытий сохраняется на уровне  $650 \text{ HV}_{0,05}$ .

Результаты триботехнических испытаний показали, что легирование фосфором кобальтовых покрытий приводит к увеличению их износостойкости (рис.2). В исходном состоянии кобальтовое покрытие характеризуется сравнительно низкой износостойкостью

При содержании фосфора в покрытии 3,7 ат.%, регистрируются существенные изменения в его структурном состоянии. В частности, величина физического уширения дифракционных линий  $\alpha$ -Co сильно уменьшается, заметно возрастает значение параметра  $a$  кристаллической решетки. В слое не регистрируется присутствие частиц  $\beta$ -Co. Микротвердость покрытия составляет  $590 \text{ HV}_{0,05}$ . Результаты рентгеноструктурного анализа вновь свидетельствуют о преимущественной текстуре типа (100) покрытия Co-P. По мере возрастания содержания фосфора в покрытии до 5 и 7 ат.% регистрируется закономерное увеличение его микротвердости до  $650 \text{ HV}_{0,05}$ . Величина физического уширения дифракционных линий  $\alpha$ -Co при этом сохраняется на относительно низком уровне по сравнению с покрытием Co-3P, а значения параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Co вновь несколько увеличиваются, что свидетельствует об образовании в сплаве твердого раствора фосфора в кобальте с расположением атомов фосфора в позициях внедрения и замещения. Для покрытия Co-7P в области углов рассеяния, отвечающих положению линии 002, формируется мощный дифракционный максимум, остальные дифракционные линии сильно размываются и их интенсивность существенно

( $I_q = 18,5 \cdot 10^{-3}$  мг/м) и относительно пониженным значением коэффициента трения ( $f = 0,6-0,7$ ). При концентрации фосфора 1,5, 3 и 5 ат.% интенсивность изнашивания покрытий уменьшается в 7-12 раз (рис. 2), а коэффициент трения увеличивается до 0,9-1,1. Высокий уровень износостойкости и коэффициента трения свидетельствует о возрастании удельной работы изнашивания покрытий.

Дальнейшее повышение содержания фосфора до 7-12 ат.% сопровождается систематическим увеличением интенсивности изнашивания ( $I_q = 3,2 - 9,4 \cdot 10^{-3}$  мг/м) и снижением коэффициента трения до уровня ( $f=0,6-0,8$ ). По мере возрастания концентрации фосфора в покрытиях до 15 и 20 ат.% их износостойкость вновь заметно увеличивается. В частности, интенсивность изнашивания покрытия, содержащего 20 ат.% фосфора уменьшается до  $I_q = 1,4 \cdot 10^{-3}$  мг/м (рис. 3). Коэффициент трения при этом сохраняется на относительно низком уровне  $f = 0,6-0,7$ . Таким образом, при концентрации бора 10-12 ат.% регистрируются сравнительно низкие показатели износостойкости покрытий (рис. 2). Наиболее высокую износостойкость имеют кристаллические покрытия с концентрацией фосфора 1,5-5 ат.% и аморфное покрытие с содержанием фосфора, равным 20 ат.%. Вместе с тем для высокофосфористого аморфного покрытия Co-20P характерны сравнительно низкие значения коэффициента трения.

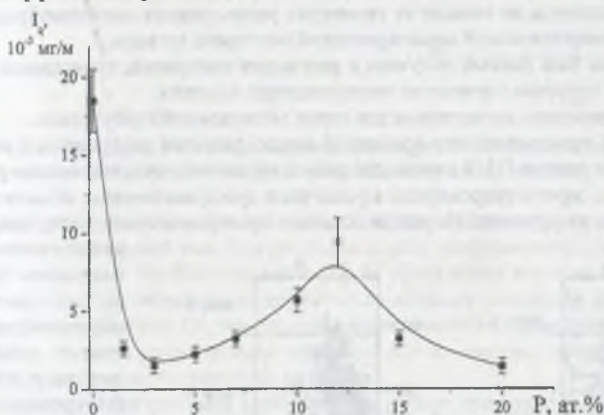


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Co от содержания фосфора в покрытиях Co-P

**Заключение.** В работе с использованием метода электрохимического осаждения были получены покрытия сплавом Co-P из кислого электролита кобальтирования при использовании фосфористой кислоты в качестве поставщика фосфора. Изменением концентрации  $H_3PO_3$  в электролите кобальтирования от 1 до 60 г/л и плотности катодного тока от 2 до 20 А/дм<sup>2</sup> были синтезированы покрытия Co-P различного химического состава (содержание фосфора от 1,5 до 20 ат.%) и структуры (кристаллические, аморфо-кристаллические и аморфные). Установлено, что физико-механические свойства покрытий Co-P определяются их структурным состоянием и содержанием фосфора в сплаве. Наибольшей микротвердостью 650 HV<sub>0,05</sub> и высокими триботехническими свойствами ( $I_q = 1,4 \cdot 10^{-3}$  мг/м и  $f = 0,6-0,7$ ) характеризуется аморфное кобальтовое покрытие, содержащее 20 ат.% фосфора.