

УДК 621.793.16

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМ Ni–P–W И W–C, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. В. В. Душик^а, *, Е. А. Рубан^а, А. Б. Дровосеков^а,
А. А. Шапоренков^а, Н. В. Рожанский^а

^аИнститут физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

*e-mail: v.dushik@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Изучены особенности сопряжения слоев системы W–C, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, и слоев Ni–P–W различного состава, полученных методом химико-катали- тической металлизации. Слои Ni–P–W использовали в качестве опорных для покрытий системы W–C для улучшения адгезионной прочности наносимых покрытий к сталям и сопротивления к нагрузкам, направленным по нормали к поверхности. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены мор- фология, фазовый и элементный состав полученных слоев, а также фазовые превращения, протека- ющие в слоях в процессе термической обработки. Механические испытания показали, что по сово- купности характеристик слой Ni–P с низким содержанием фосфора демонстрируют наилучшие опорные свойства.

Ключевые слова: многослойные покрытия, химическое газозофазное осаждение, химико-катали- тическое осаждение, никель, карбид вольфрама.

DOI: 10.31857/S102809602312004X, EDN: BDJLH

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых защитных покрытий является одним из ключевых направлений материаловове- дения. Существует широкий спектр защитных по- крытий и методов их нанесения, среди которых выделяют методы плакировки, гальванизации, анодной обработки, газотермического и вакуум- ного напыления, обладающие высокой техноло- гичностью, производительностью и в некоторой степени универсальностью в контексте наноси- мых материалов [1–3]. Однако упомянутые мето- ды имеют ограниченную эффективность при на- несении покрытий на изделия сложной геоме- трической формы. Указанных недостатков можно избежать, применяя метод химического газозо- фазного осаждения (CVD – chemical vapor deposition) – технологию нанесения металлических и металло- керамических покрытий путем химического пре- образования поверхности покрываемых деталей газозофазных реагентов [4]. Технология позволяет получать твердые слои теоретической плотности

на деталях сложной формы за счет высокой про- никающей способности газовых сред и их высо- кой химической активности, не требующей при- менения физических полей и плазменной акти- вации процесса [5–8]. Однако и эта технология обладает рядом ограничений, которые сужают спектр применений. Это высокая себестоимость покрытий и плохая адгезия к железосодержащим сплавам, главным образом сталям любого извест- ного в промышленности состава. Указанную проблему удастся решить путем нанесения про- межуточного адгезионного слоя никеля, который обеспечивает прочную адгезионную связь CVD- покрытия, нанесенного из фторидных сред [9]. Выбор метода нанесения опорного слоя никеля должен учитывать преимущества химического оса- ждения из газовой фазы, т.е. должен быть нечув- ствителен к геометрии детали. Применение мето- да газозофазного осаждения для нанесения никеля связано с использованием высокотоксичных прекурсоров, например, тетракарбонила никеля

$Ni(CO)_4$ [4], что ужесточает требования к охране труда производственных помещений и приводит к загрязнению реакционной зоны кислородсодержащими продуктами его распада, ингибирующими рост покрытий из гексафторида вольфрама. Альтернативным решением может служить применение метода химико-каталитической металлизации [10, 11]. Метод позволяет наносить покрытия из сплавов никеля в широком диапазоне составов. Вследствие отсутствия необходимости применения внешних источников тока он нечувствителен к геометрии детали.

Настоящая работа посвящена решению задачи улучшения адгезионной прочности CVD-покрытий. На основании первичных исследований [12, 13] был выбран перспективный метод создания адгезионных слоев системы Ni–P–W – метод химико-каталитической металлизации. Особое внимание уделено исследованию комплекса эксплуатационных характеристик многослойных покрытий Ni–P–W/W–C различного состава на стали марки Ст3, а также структурных и фазовых превращений, протекающих в слоях покрытия в процессе их нанесения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материалов подложки в работе были использованы образцы меди марки М0 для измерения толщины и изучения фазового состава и образцы стали марки Ст3 для остальных видов исследований. Поверхность всех шести граней образцов шлифовали с помощью набора шлифовальной бумаги зернистостью 240, 400, 600, после обезжиривали в изопропиловом спирте с применением ультразвуковой обработки в течение 5 мин и сушили при комнатной температуре.

На поверхности стальных образцов формировали опорный слой на базе никеля толщиной 10 мкм методом химико-каталитической металлизации из растворов, состав образцов представлен в табл. 1 [14, 15]. Слой осаждали в термостатируемой ячейке при температуре 95°C. Для получения целевой толщины были проведены предварительные исследования кинетики осаждения покрытий, в результате которых было определено время осаждения покрытия толщиной 10 мкм (табл. 1).

На слоях никеля формировали покрытие из карбида вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы [4, 5, 8] в режиме, представленном в табл. 2. Режим подобран таким об-

Таблица 1. Состав растворов и режим осаждения покрытий на основе никеля

Компонент	Содержание, г/л		
	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3
Никеля сульфат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	30	20	14
Глицин $C_2H_5O_2N$	30	–	15
Яблочная кислота $C_4H_6O_5$	–	–	11
Натрия ацетат $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	–	10	–
Натрия гипофосфит $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	30	30
Натрия вольфрамат $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	–	–	7
Режим осаждения			
Температура осаждения, °C	95	95	95
Время осаждения, мин	20	25	55
pH	7.1	3.6	6.9

Таблица 2. Режимы осаждения карбида вольфрама

Параметры	Режим 1	Режим 2
Температура осаждения, °C	550	600
Соотношение расходов газов $Q(WF_6) : Q(H_2) : Q(C_3H_8)$	1 : 3 : 6	1 : 3 : 5
Общее давление, Торр	200	150
Время осаждения, мин	60	60

разом, чтобы целевое покрытие имело фазовый состав WC_{1-x} . Толщины покрытий определяли по поперечному шлифу при помощи оптической измерительной системы микротвердомера ПМТ-3М.

Твердость материалов измеряли на микротвердомере ПМТ-3М методом Виккерса [16] при нагрузках 10 г для химико-каталитических покрытий и при нагрузке 50 г для CVD-покрытий, а также при измерении твердости подложки. Измерения проводили в три этапа – в исходном состоянии, после осаждения опорного никелевого слоя и после осаждения CVD-слоя. Для измерения твердости никелевые покрытия после термической обработки помещали в камеру для осаждения CVD-покрытий, не допуская их контакта с химически активной газовой фазой, моделируя тем самым условия, которые возникают в подложке непосредственно в процессе химического газофазного осаждения.

Критические нагрузки, приводящие к разрушению покрытия, в том числе его когезионную/адгезионную прочность, определяли в соответствии с ASTM C 1624-05 [17] на адгезиметре CSM Instruments REVETEST методом измерительного царапания: минимальная нагрузка 1.0 Н, наибольшая нагрузка 91.0 Н, скорость нагружения 90.0 Н/мин, индентор – алмазный конус Rockwell C (радиус закругления 200 мкм), длина царапины 5 мм.

Фазовый состав материалов изучали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре HZG-4 ($CuK_{\alpha 1,2}$ -излучение) в интервале углов 2θ от 10° до 150° с шагом 0.01° . Время сканирования составляло 5 с на шаг. Фазовый состав изучали на всех этапах нанесения покрытий. Исследование химико-каталитических покрытий проводили до и после отжига. Отжиг покрытий на базе никеля представлял собой имитацию условий осаждения карбида вольфрама на начальных этапах, когда на поверхности никелевых покрытий формируется тонкий рентгенопрозрачный слой вольфрама, изолирующий поверхность материала от воздействия газовой среды, в определенных температурных режимах (табл. 2). После того как слой вольфрама был сформирован, оставшееся время материалы выдерживали в камере при температуре осаждения в атмосфере аргона.

Анализ поверхности проводили методом растровой электронной микроскопии в электронном микроскопе Tescan Vega 3, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа, а также методом рентгеновской фотоэлектрон-

ной спектроскопии (РФЭС) на установке Omicron ESCA+.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение морфологии покрытий (рис. 1) показало характерное глобулярное строение и высокую шероховатость поверхности сплава никель–фосфор. Покрытия с большим содержанием фосфора и вольфрама, напротив, имели более гладкое строение, которое в целом сохраняет морфологию поверхности. Элементный состав покрытий указан в табл. 3.

Изучение фазового состава покрытий на основе никеля в исходном состоянии показало, что их строение близко к аморфному, причем если в случае сплавов Ni–P, полученных из растворов 1 и 2,

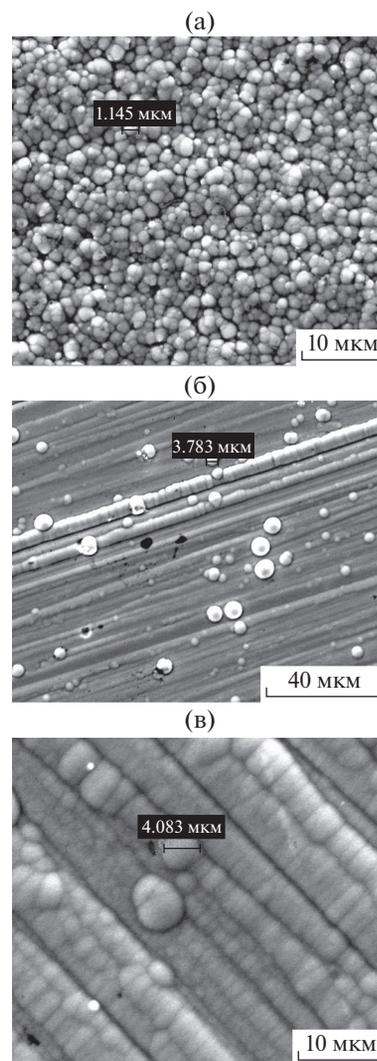


Рис. 1. Морфология покрытий Ni–P из раствора 1 (а), из раствора 2 (б) и покрытия Ni–P–W из раствора 3 (в).

Таблица 3. Элементный состав полученных покрытий

Покрытие из раствора 1		Покрытие из раствора 2		Покрытие из раствора 3	
Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ni	93	Ni	82	Ni	80
P	4.5	P	14	P	14
C	2.5	C	4	W	3.2
				C	2.8

можно отметить уширенный пик никеля, то Ni–W–P находится в рентгеноаморфном состоянии. Покрытия Ni–P и Ni–W–P толщиной 10 мкм прозрачны для рентгеновского излучения, о чем свидетельствует сигнал подложки (медь) на дифрактограммах (рис. 2).

РФЭС-анализ всех сплавов показал металлический никель во всех полученных покрытиях – окисленные состояния не были определены. Фосфор с малым содержанием в сплаве присутствовал преимущественно в свободной форме либо в форме фосфата, что вполне вероятно, несмотря на то, что методом энергодисперсионного анализа не был обнаружен кислород в составе сплава. В остальных сплавах наблюдалось характерное для связи никель–фосфор смещение энергии связи, однако наличие таких связей не дает гарантии существования химического соединения никеля и фосфора, поскольку никель не был обнаружен в окисленной форме.

Вольфрам в сплаве с никелем и фосфором находится в окисленной форме – наблюдаются два пика, характерные для оксида и карбида, либо фосфида вольфрама. Ввиду высокого сродства вольфрама к неметаллическим компонентам сплава любое из предполагаемых состояний вольфра-

ма может в равной степени существовать в изучаемом сплаве. Тем не менее для механических свойств существование в сплаве карбида вольфрама наиболее предпочтительно, поскольку его присутствие должно существенно увеличить твердость всего покрытия, из-за того, что карбид вольфрама является одним из наиболее твердых керамических соединений, известных науке [18]. Данные РФЭС-анализа представлены на рис. 3.

В соответствии с литературными данными [11] отжиг покрытий, полученных методом химико-каталитической металлизации, приводит к распаду их аморфной структуры, который сопровождается выделением кристаллических фаз и изменением механических характеристик покрытия. Проведенный отжиг показал образование фосфида никеля во всех полученных сплавах (рис. 4), а также кристаллического никеля. В частности, интенсивность линий никеля в спектре сплаве Ni–P (5%) (рис. 4а, 4б) наиболее высокая, а фазы Ni₃P наиболее низкая, что согласуется с результатом элементного анализа покрытий. Возможно, формирование многофазной композиционной структуры является причиной увеличения твердости покрытий в процессе их отжига. Стоит отметить, что покрытия сохранили относительную прозрачность для рентгеновского излучения, и линии меди все еще видны на дифрактограммах, но с меньшей интенсивностью.

Помимо выделения фазы Ni₃P на представленных дифрактограммах можно отметить появление пиков в районе 45°, 52° и 67°, которые могут быть отнесены к какой-либо из фаз вольфрама. В частности, вероятно образование фазы фосфида вольфрама, который был определен методом РФЭС (рис. 4), однако кристаллографических данных для фосфидов вольфрама обнаружить не удалось по причине того, что система вольфрам–фосфор недостаточно изучена. Вероятность обнаружения металлического вольфрама в сплаве после отжига крайне мала ввиду высокой реакционной способности вольфрама по отношению к неметаллическим компонентам сплава (фосфору, углероду), высокой растворимости металли-

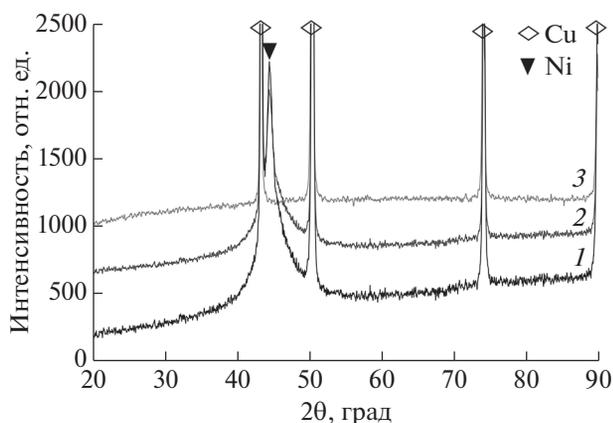


Рис. 2. Фазовый состав покрытий: Ni–P (5%) (1); Ni–P (14%) (2); Ni–P–W (3).

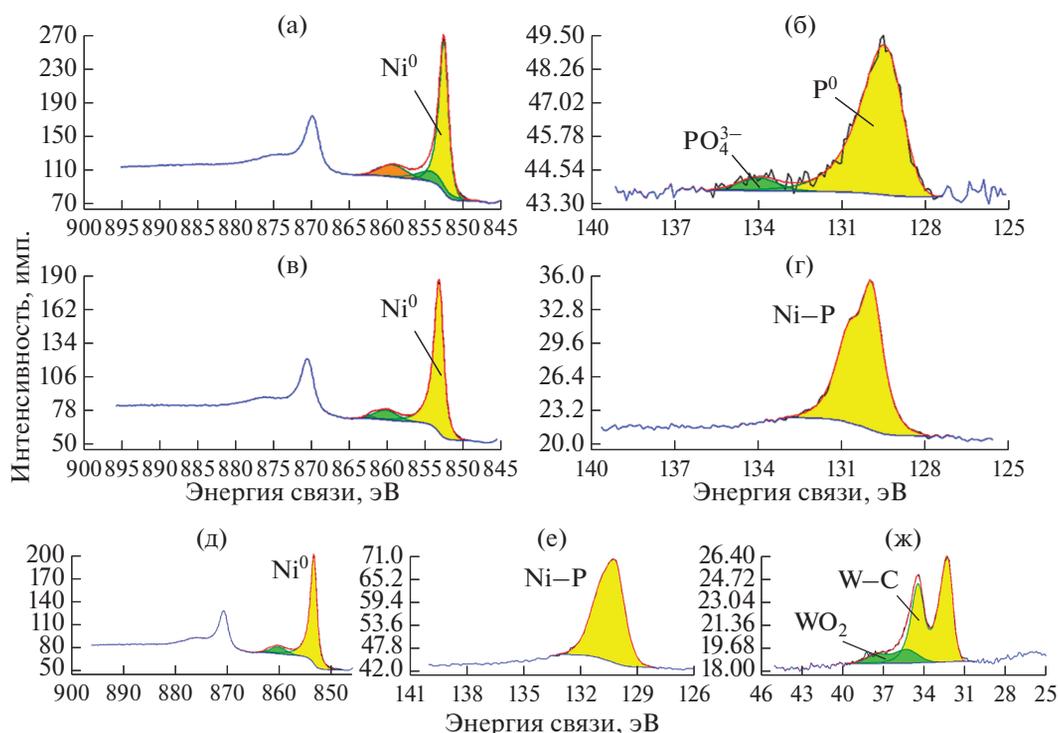


Рис. 3. Результаты РФЭС-анализа поверхности образцов с химико-каталитическими покрытиями Ni–P (5%) (а, б), Ni–P (14%) (в, г) и Ni–P–W (д, е, ж): пик никеля (а, в, д); пик фосфора (б, г, е); пик вольфрама (ж).

ческого вольфрама в никеле и сигнала металлического вольфрама, который поступает с поверхности покрытия вследствие особого режима отжига покрытий.

На подготовленные методом химико-каталитической металлизации подложки методом химического осаждения из газовой фазы наносили покрытие из карбида вольфрама, типичный фазовый состав которого при двух температурных режимах представлен на рис. 5. Полученные покрытия при температурном режиме 550°C не имели сколов и других дефектов, однако при температуре осаждения 600°C на всех образцах покрытия наблюдали образование трещин (рис. 6б). На формирование трещин мог повлиять неоптимальный режим осаждения покрытия (расход газовой смеси, отношения компонентов смеси, температура осаждения), режим охлаждения CVD-установки, а также состав химико-каталитического подслоя.

Послойное измерение микротвердости показало относительно низкую исходную твердость никелевых покрытий и ее увеличение в результате осаждения CVD-подслоя. Значения твердости подслоев возросли в два раза и более, что соответствует твердости вольфрама. Данные о микротвердости слоев в исходном состоянии и после хими-

ческого осаждения карбида вольфрама в разных температурных режимах приведены на рис. 7.

Тесты адгезионной и когезионной прочности методом измерительного царапания показали, что когезионное и адгезионное разрушение покрытий с малым содержанием фосфора наступает при больших нагрузках, чем у покрытий, содержащих вольфрам и большое количество фосфора. Результаты этих тестов представлены в табл. 4 и на рис. 8. При незначительных нагрузках покрытие не разрушается, и испытание протекает в режиме сухого трения. При преодолении рубежа в 5.5 Н (для покрытия Ni–P (5%), аналогично и для других покрытий) резко увеличивается амплитуда колебаний акустической эмиссии, связанной с началом когезионного разрушения, которое заключается в образовании первичных трещин.

Увеличение нагрузки до 21.1 Н приводит к образованию кольцевых трещин. С дальнейшим ростом нагрузки мы достигаем пределов прочности верхнего CVD-слоя покрытия, и при нагрузке 33 Н наступает первое адгезионное разрушение по границе покрытие–подслой. Событие сопровождается изменением амплитуды колебания и коэффициента трения (рис. 8а). Это говорит о том, что произошла смена материала, с которым соприкасается алмазный конус.

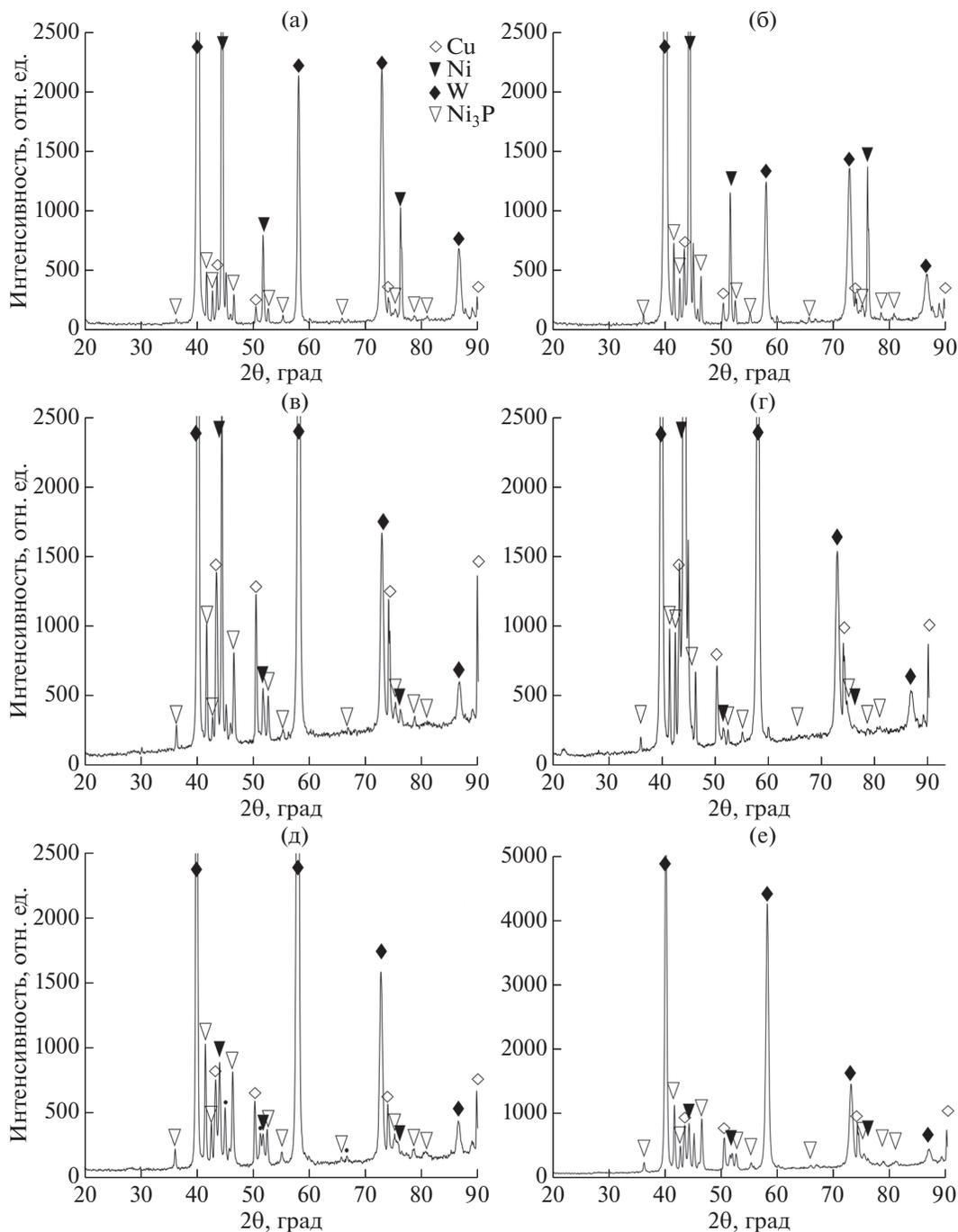


Рис. 4. Фазовые диаграммы образцов покрытий Ni–P (5%) (а, б), Ni–P (14%) (в, г) и Ni–P–W (д, е), полученные после отжига в атмосфере WF₆ + H₂ при 550°C (а, в, д) и 600°C (б, г, е).

Таблица 4. Результаты измерительного царапания полученных образцов

Образец	Состав	Сопротивление нормальным нагрузкам, Н (образование первичных трещин)	Когезионная прочность, Н (отслоение по границе покрытие–подслой)	Адгезионная прочность, Н (отслоение покрытия от подложки)
1	Ni–P (5%)	5.5	33.0	65.1
2	Ni–P (14%)	4.2	30.0	47.8
3	Ni–P–W	5.2	21.8	36.8

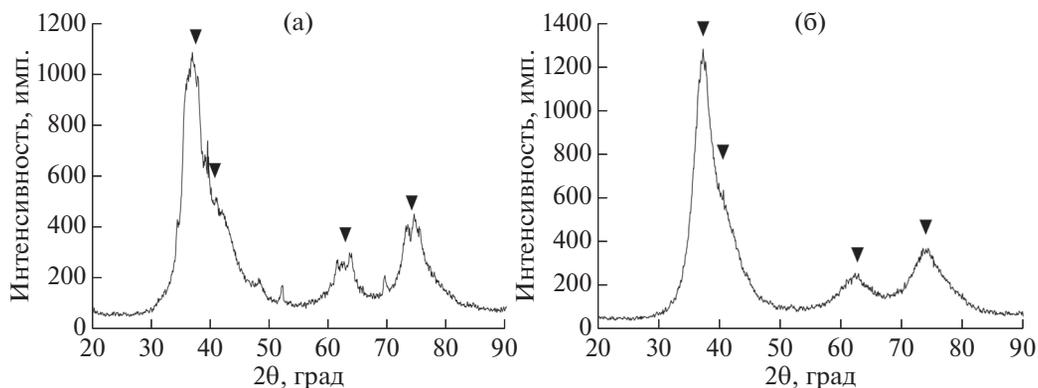


Рис. 5. Фазовый состав CVD-покрытий, полученных при 550 (а) и 600°С (б). Символами отмечены пики фазы WC_{1-x} .

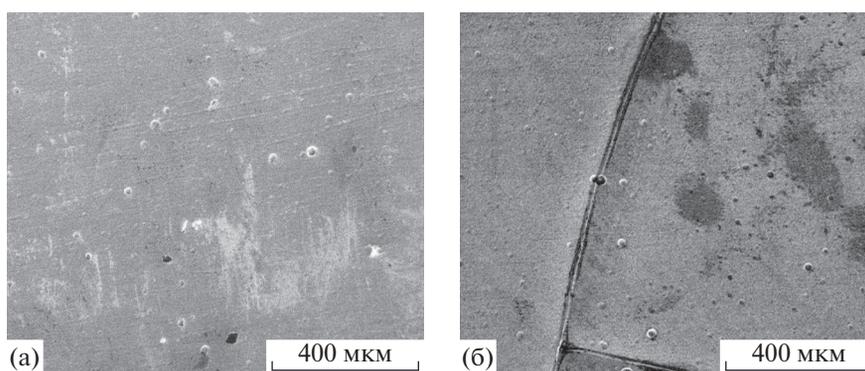


Рис. 6. Морфология CVD-покрытий, полученных при 550 (а) и 600°С (б).

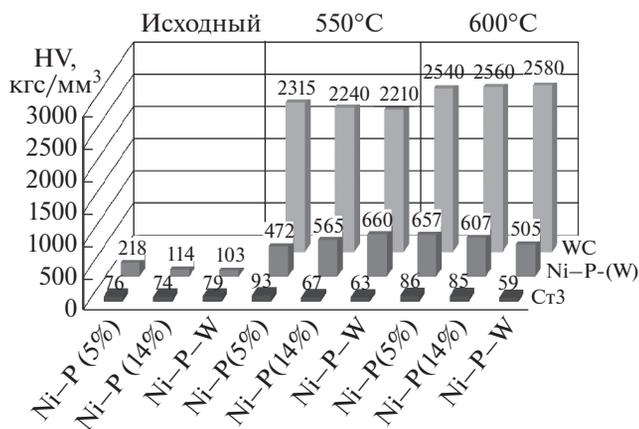


Рис. 7. Микротвердость слоев в многослойном покрытии Ni-P-W + W-C.

Аналогично при 65.1 Н возникает адгезионное разрушение покрытие–подложка, о чем также свидетельствует поведение графиков акустической эмиссии и коэффициентов трения. Из анализа полученных данных следует, что наилучшие

адгезионные и когезионные свойства демонстрируют покрытия состава Ni-P (5%), поскольку все обозначенные выше этапы разрушения покрытия возникают при больших нагрузках, нежели на поверхности сплавов Ni-P (14%) и Ni-P-W.

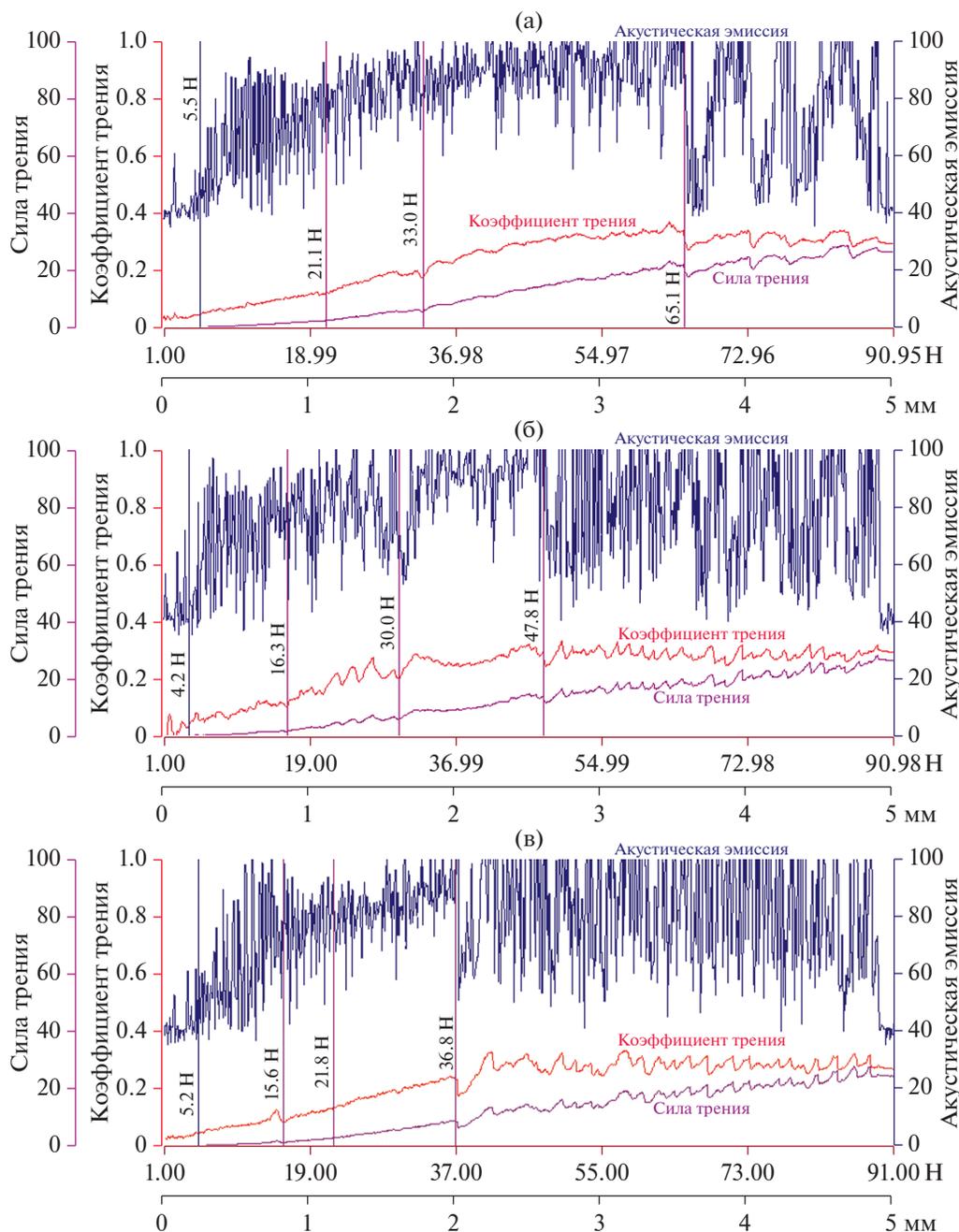


Рис. 8. Результаты адгезионного и когезионного тестов для образцов CVD-покрытия, полученного при 550°C, с подслоем Ni–P–(W) состава: а – Ni–P (5%); б – Ni–P (14%); в – Ni–P–W.

ВЫВОДЫ

В ходе CVD-процесса в материале подложки протекают фазовые превращения, которые приводят к образованию двухфазной структуры Ni + Ni₃P, обладающей повышенной твердостью. Оптимальная температура осаждения CVD-покрытия 550°C, а повышение температуры увеличивает склонность покрытий к растрескиванию. Слои Ni–P–(W) обеспечивают удовлетворительную ад-

гезионную прочность многослойного покрытия, наилучшие результаты показывает слой с наименьшим содержанием фосфора и не содержащий вольфрам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 122011300078-1).

Аналитические измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника: Справочник. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1987. 792 с.
3. Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Noyes Publications, 1998. 945 p.
4. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology and Application. Second Edition. Noyes Publications, 1999. 506 p.
5. Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Lifshits V.O. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 228. № 10. P. 164.
6. Dushik V.V., Redkina G.V., Rozhanskii N.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. № 7. P. 1321.
7. Dushik V.V., Lakhotkin Y.V., Kuzmin V.P. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 7. P. 1315.
8. Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Zalavutdinov R.K. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 5. P. 919.
9. Högberg H., Tägtström P., Lu J., Jansson U. // Thin Solid Films. 1996. V. 272. Iss. 1. P. 116.
10. Riedel W. Electroless Nickel Plating. Hertfordshire: Finishing Publication LTD, 1991.
11. Krutskikh V.M., Drovosekov A.B., Ivanov V.M. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 9. P. 873.
12. Душик В.В., Рубан Е.А., Шапоренков А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 12. С. 15.
13. Душик В.В., Левдикова К.С., Шапоренков А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2022. № 2. С. 43.
14. Дровосеков А.Б., Алиев А.Д., Рожанский Н.В. // Практика противокоррозионной защиты. 2018. Т. 90. № 4. С. 9.
15. Дровосеков А.Б. // Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25. № 2. С. 66.
16. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1977. 35 с.
17. ASTM C1624-05. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. 2015. 29 p.
18. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Springer, 1999. 422 p.

Synergetic Effect in Multilayer Coating Systems Ni–P–W and W–C Obtained by Chemical-Catalytic Metallization and Chemical Vapor Deposition

V. V. Dushik¹, *, E. A. Ruban¹, A. B. Drovosekov¹, A. A. Shaporenkov¹, N. V. Rozhanskiy¹

¹Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: v.dushik@gmail.com

The interface features of the W–C system obtained by chemical vapor deposition and Ni–P–W layers of various compositions obtained by chemical-catalytic metallization are studied. Ni–P–W layers are used as support layers for coatings of the W–C system to improve the adhesive strength of the applied coatings to steels and resistance to loads directed along the normal to the surface. The methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy have been used to study the morphology, phase and elemental composition of the obtained layers, as well as phase transformations occurring in the layers during heat treatment. Mechanical tests have shown that Ni–P layers with low phosphorus content, in terms of their characteristics, demonstrate the best support properties.

Keywords: multilayer coatings, chemical vapor deposition, chemical-catalytic deposition, nickel, tungsten carbide.