

II ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ОБРОБКИ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 621.793:669.14:669.018.8

Канд. техн. наук Е. Я. Губарь, канд. техн. наук А. М. Пономаренко, И. И. Фенько

Черкасский государственный технологический университет, г. Черкассы

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОДСЛОЯ НИКЕЛЬ-ФОСФОР В ПОКРЫТИИ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ

Исследована коррозионная стойкость покрытий TiN (~0,6–0,7 мкм), нанесенных вакуумно-дуговым методом на низкоуглеродистую Сталь 20, а также влияние изменения толщины химически осажденного подслоя никель-фосфор (от 0,5 до 30 мкм) при выдержке в 3,5 % растворе хлористого натрия при температуре 20 °С.

Ключевые слова: покрытия, нитрид титана, твердость изделий, вакуумный электродуговой способ, коррозионная стойкость, дефекты, функциональные свойства деталей, углеродистая сталь, химическое осаждение.

Введение

Покрытия нитрида титана (TiN) широко используются в технике для повышения износостойкости и твердости изделий, а также для получения покрытий под золото на декоративных изделиях, например, деталях часов и очков. Вакуумный электродуговой способ является одним из наиболее приемлемых для получения таких покрытий в промышленных масштабах, поскольку для него характерны низкие напряжения и сравнительно небольшие токи разряда, высокая степень ионизации и энергия ионов металлов или сплавов. Поверхность изделий с покрытиями TiN может подвергаться различным воздействиям: в помещениях – контактам с человеком (на поверхности поручней, ограждений, часовых корпусов и т. д.), снаружи – воздействию агрессивной атмосферы. Для надежного предотвращения коррозии изделий требуется толщина покрытия TiN не менее 14–15 мкм. Покрытия такой толщины совершенно неприемлемы с коммерческой стороны для изделий, имеющих большую площадь поверхности. Поэтому декоративные покрытия для архитектурной отделки наружных поверхностей зданий применяются, как правило, толщиной всего лишь 0,3–0,5 мкм.

Покрытия столь малой толщины имеют столбчатую структуру, включения полидисперсной капельной фазы титана, поры и сквозные отверстия, причем оптимизация параметров процесса нанесения TiN не позволяет устранить дефектность. Вследствие этого, на поверхности изделий из листовой стали с покрытием TiN часто появляются коррозионные поражения: точки, пятна, потемнение покрытия (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид TiN покрытий на Стале 20 после 5 лет эксплуатации в городской промышленной атмосфере

Повышение коррозионной стойкости сталей с покрытием TiN толщиной до 1–2 мкм может быть достигнуто использованием различных подслоев, уменьшающих воздействие на сталь пор.

В связи с этим, выбор коррозионностойкого подслоя перед нанесением TiN на углеродистые стали является актуальной задачей.

Химически осаждаемые никель-фосфорные и никель-бор-фосфорные покрытия достаточно широко применяются для повышения функциональных свойств деталей из конструкционных сталей: коррозионной стойкости, твердости, износостойкости [1–4]. Изучались возможности формирования композиционных износостойких покрытий из карбидов бора и кремния на подслое никель-фосфор, применительно к низкоуглеродистым сталям для различных отраслей промышленности [5–7]. Сообщалось, что химические никель-фосфорные покрытия на углеродистой стали

при последующем нанесении TiN обеспечивают увеличение твердости и прочности сцепления с основой, а также повышение коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали с покрытием [8].

Это согласуется с литературными данными [9], согласно которым Ni-P покрытия, получаемые из кислых растворов с высоким содержанием фосфора (около 15 масс. %), имеющие мелкодисперсную структуру, являются самыми коррозионностойкими. Ранее также было показано [10], что покрытиям Ni-P с большей коррозионной стойкостью свойственен более положительный потенциал.

Целью настоящей работы было электрохимическое исследование коррозионной стойкости тонких покрытий TiN (~ 0,6–0,7 мкм), нанесенных вакуумно-дуговым методом на образцы из низкоуглеродистой Стали 20, и влияния толщины химически осажденного подслоя никель-фосфор (Ni-P, 0,5–30 мкм) в 3,5 % растворе хлористого натрия при температуре 20 °С.

Оборудование, материалы и методика исследований

Для получения двухслойных покрытий Ni-P/TiN использовались цилиндрические образцы из низкоуглеродистой Стали 20, имеющие диаметр 6 мм и длину 50 мм. Поверхность образцов перед нанесением химических никелевых покрытий подвергалась механической полировке, далее проводились обезжиривание этиловым спиртом, катодное обезжиривание в растворе, содержащем (в г/л): NaOH – 20, Na₃PO₄ – 20, Na₂CO₃ – 20, при плотности тока 5А/дм² и температуре 20 °С в течение 5 мин. Образцы далее промывались проточной и дистиллированной водой, травились в растворе HCl с концентрацией 1:1 при 20 °С в течение 1 мин и помещались в раствор для химического никелирования, состав которого приведен в табл. 1.

Для приготовления раствора химического никелирования использовались реактивы марок «х.ч.». Скорость осаждения покрытия Ni-P при плотности загрузки образцов 10 мл/см² составляла около 6–12 мкм/ч, толщина – от 0,5 до 30 мкм, содержание фосфора в покрытиях – 12–15 масс. %.

Для получения покрытия TiN толщиной 0,6–0,7 мкм вакуумным электродуговым методом (при 10⁻³ мм.рт.ст.) на образцы из Стали 20 предварительно напылялся подслоя титана в течение 10 мин., далее покрытие TiN в течение 15 мин. Образцы были неподвижны, но благодаря применению движущихся титановых катодов на крупногабаритной установке, сконструированной в научно-производственной фирме (НПФ) «Полярис» г. Черкассы (рис. 2), обеспечивались объемное напыление и высокая равномерность покрытий.



Рис. 2. Вакуумная электродуговая установка для реактивного нанесения покрытий TiN, ZrN, TiO, TiC

В связи с большей энергией ионов при использовании этого метода по сравнению с магнетронным легче осуществляется процесс реактивного нанесения покрытий типа TiN, ZrN, TiO, TiC и т.д. толщиной 0,3–10 мкм (покрытия функционального назначения могут иметь и значительно большую толщину – до 100 мкм). Кроме того, объем, занимаемый разрядом, значительно больше, чем у магнетронного разряда. Металлы и сплавы можно распылять при относительно высоком вакууме, что позволяет наносить более чистые покрытия. Анодом являлась вакуумная камера.

Перед коррозионными испытаниями по два одинаковых цилиндрических образца (электрода) с покрытиями из Стали 20 диаметром 6 мм и длиной 50 мм навинчивались на резьбовые шпильки коррозионных датчиков. Использовались 3 датчика для покрытий одной толщины, которые помещались в стеклянные колбы с 3,5 % раствором NaCl при 20 °С объемом 1 л. Датчики крепили в штативе на высоте, обеспечивающей последующее полное погружение электродов в раствор. При этом периодически определялся показатель равномерной коррозии (методом поляризационного сопротивления) и величины потенциала коррозии относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (1М KCl) с помощью универсального коррозиметра «Эксперт-004» (ООО «Эконикс-Эксперт», Минск). Полученные результаты для трех одинаковых датчиков усредняли. Также визуально оценивалось изменение внешнего вида покрытий и наличие продуктов коррозии.

Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302–88.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) покрытия никель-фосфор на стали проводился на рентгеноспектральном микроанализаторе КАМЕБАКС

Таблица 1

Состав раствора химического никелирования (в г/л)					
хлористый никель	гипофосфит натрия	ацетат натрия	глицин	pH раствора	температура, °С
25	50	50	30	5	90–99

(Франция, фирма Камека) с помощью Si(Li) твердотельного детектора. Энергия первичного электронного пучка составляла 15 кэВ, ток электронов на образце – ~1 нА, растр сканирования – 50×50 мкм², угол между поверхностью образца и детектором – 40°, время анализа – 100 секунд, остаточный вакуум в колонне – 10⁻⁶ Торр. Глубина проникновения электронов при 15 кэВ составляла ~1 мкм. При определении концентрации элементов использовался «безэталонный метод» и ZAF коррекция.

На рис. 3 приведены зависимости скорости коррозии покрытий Ni-P толщиной от 0,5 до 30 мкм на Стале 20 от времени. Эти покрытия были получены при 90 °С и содержали 12,1±0,1 масс. % по данным РСМА. Видно, что в случае покрытий толщиной 0,5–7 мкм с увеличением времени выдержки в 3,5 % растворе NaCl, наблюдается увеличение скорости коррозии покрытий, что связано с развитием коррозионного процесса в сквозных порах (5–10 пор/см²).

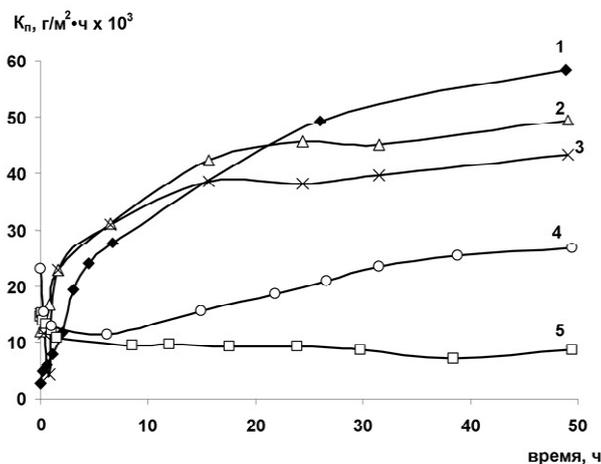


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии покрытия Ni-P на Стале 20 от времени выдержки в 3,5 % растворе NaCl при 20 °С при толщинах:

1 – 0,5 мкм; 2 – 2 мкм; 3 – 7 мкм; 4 – 13 мкм; 5 – 30 мкм

Величины K_n для покрытий Ni-P на стали толщиной 0,5–7 мкм различаются незначительно и составляют примерно 20–60 мкм/год. Для покрытий толщиной 30 мкм наблюдается стабилизация скорости коррозии, величина K_n составляет около 7 мкм/год, покрытия имеют небольшую пористость (1–2 пор/см²). Снижение скорости коррозии покрытия Ni-P на стали с ростом его толщины сопровождается существенным облагораживанием потенциала коррозии покрытий (на 150–250 мВ), (рис. 4).

На рис. 5 (кривая 1) приведена зависимость скорости коррозии покрытия TiN (толщиной 0,6–0,7 мкм) с подслоем Ni-P (13 мкм) от времени выдержки в 3,5 % растворе NaCl при 20 °С. Величины K_n такого двухслойного покрытия практически совпадают с наблюдаемыми для однослойного покрытия Ni-P (рис. 3, кривая 4), что может свидетельствовать о высокой пористости TiN покрытия и его низкой защитной способности.

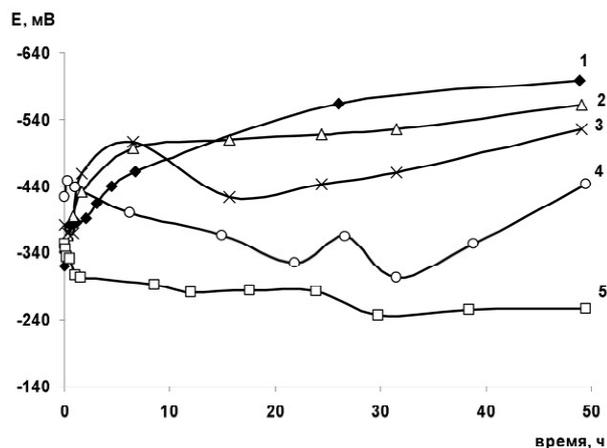


Рис. 4. Зависимости потенциала коррозии покрытия Ni-P на Стале 20 от времени выдержки в 3,5 % растворе NaCl при 20 °С при толщинах:

1 – 0,5 мкм; 2 – 2 мкм; 3 – 7 мкм; 4 – 13 мкм; 5 – 30 мкм

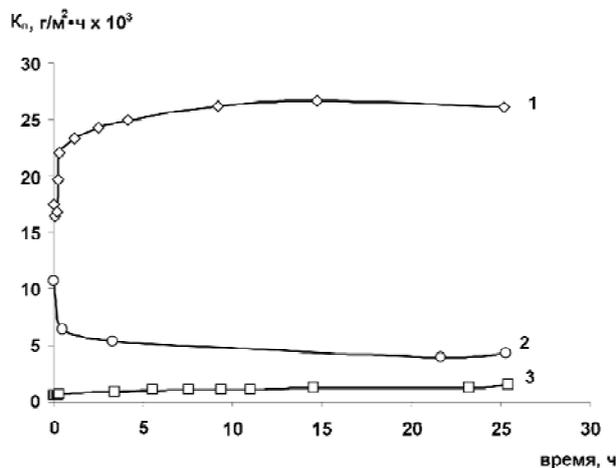


Рис. 5. Зависимости скорости коррозии покрытий на Стале 20 от времени выдержки в 3,5 % растворе NaCl при 20 °С:

1 – Ni-P12 % (13 мкм)+Ti-N (0,6–0,7 мкм);
2 – Ni-P15 % (9 мкм); 3 – Ni-P15 % (9 мкм)+ Ti-N (0,6–0,7 мкм)

Согласно данным электронной микроскопии покрытия Ni-P, содержащие 15 масс. % P, имеют глобулярную аморфную структуру и не содержат трещин (рис. 6, а), тогда покрытия Ni-P (12 масс. %) являются трещиноватыми (рис. 6, б).

Выводы

1. Установлено, что наиболее низкие скорости коррозии были получены для однослойного покрытия Ni-P толщиной всего 9 мкм, полученного при 99 °С и содержащего повышенную концентрацию фосфора (15±0,2 масс. %), а также для двухслойного покрытия после нанесения на этот подслоя TiN.

2. Максимальная коррозионная стойкость двухслойного покрытия Ni-P/TiN (0,6–0,7 мкм) на низкоуглеродистой Стале 20 обеспечивается при получении из кислого раствора беспористого нетрещиноватого подслоя Ni-P с содержанием фосфора около 15 масс. % толщиной 9 мкм.

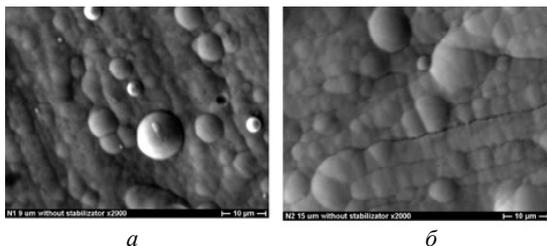


Рис. 6. Микроструктура покриттів Ni-P на Сталі 20 с різним вмістом фосфору, $\times 2000$:

a – 15 мас.%; *б* – 12 мас.%

Список литературы

1. Иванов М. В. Защита металлов / Иванов М. В. – Мн. : Наука, 2001. – 584 с.
2. Велемицина Р. И. Химическое никелирование как метод защиты и упрочнения деталей энергетического оборудования / Велемицина Р. И., Рябченков В. И. – М. : ВИМИ. №3-75-1053. – 1995. – 66 с.
3. Иванов М. В. Защита металлов / Иванов М. В., Худа М. А. – Мн. : Наука, 1999. – 380 с.
4. Тилипалов В. Н. Сварочное производство / Тилипалов В. Н. – Мн. : Наука, 2002. – 288 с.
5. Тарасов А. Н. Защита металлов от коррозии / Тарасов А. Н. – К. : Наука, 2002. – 312 с.
6. Шевченко П. Р. Технология металлов / Шевченко П. Р. – К. : Наука, 2002. – 248 с.
7. Шевченко П. Р. / Шевченко П. Р. // Машиностроитель. – 2002. – № 4. – С. 24–28.
8. J.L. He Surface and Coatings Technology / J.L. He, M.H. Hon. – 53 (1992). – P. 93–98.
9. Simon H. Elektroplattieren und Stromlos-Plattieren von Stählen hoher Festigkeit unter dem Aspekt ihrer Wasserstoffversprodnung / Simon H // Metalloberfläche, 1979.– Bd. 33, № 9. – P. 340–349.
10. Натурные и ускоренные коррозионные испытания химических никелевых покрытий / [Yajima S., Togawa Y., Matsushita S. etc.]. // Киндзоку хэмэн гидзюцу. – J. Metal Finish Soc. Jap, 1986. – Vol. 37, № 6. – P. 301–307.

Одержано 25.11.2014

Губар Є.Я., Пономаренко А.М., Фенько І.І. Вплив товщини підшарів нікель-фосфор у покритті з нітриду титану на корозійну стійкість сталі

Досліджено корозійну стійкість покриттів TiN ($\sim 0,6-0,7$ мкм), нанесених вакуумно-дуговим методом на вуглецеву Сталь 20, а також вплив зміни товщини хімічно осадженого підшару нікель-фосфор (від 0,5 до 30 мкм) при витримці в 3,5 % розчині хлористого натрію при температурі 20 °С.

Ключові слова: покриття, нітрид титану, твердість виробів, вакуумний електродуговий спосіб, корозійна стійкість, дефекти, функціональні властивості деталей, вуглецева сталь, хімічне осадження.

Gubar Ye., Ponomarenko A., Fenko I. Influence of thickness of the underlayer nickel-phosphorus nitride coating titanium corrosion resistance of steel

Corrosion resistance of TiN ($\sim 0,6-0,7$ mcm) vacuum-arc coatings on low-carbon steel 20 and influence of thicknesschange of nickel-phosforum chemically precipitated underlayer (from 0,5 up to 30 mcm) after expousure in 3.5 % solution of sodium chloride are investigated.

Key words: coatings, titanium nitride, hardness of articles, vacuum arc method, defects, functional properties of articles, carbon steel, chemical precipitation.