

Херсонський індустріальний інститут

На правах рукопису

Підгайчук Світлана Ярославівна

**Розробка складу та технології  
нанесення покриттів,  
які імітують дорогоцінні метали**

Спеціальність 05.02.01 - Матеріалознавство в машинобудуванні

**Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук**

Херсон, 1996

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Технологічному університеті Поділля  
(м.Хмельницький)

**Науковий керівник** - доктор технічних наук, професор  
Шатинський Віктор Федорович

**Науковий консультант** - кандидат технічних наук  
Лукіна Галина Миколаївна

**Офіційні опоненти** - доктор технічних наук, професор  
Каплуш Віктор Григорович  
- кандидат технічних наук, доцент  
Сошко Віктор Олександрович

**Провідна організація** - виробниче об'єднання "Новатор"  
міністерства машинобудування військово-  
промислового комплексу та конверсії,  
м. Хмельницький

Захист відбудеться " 6 " середня 1996 р. о 10 годині  
на засіданні спеціалізованої вченої ради К19.01.05 в Херсонському  
індустріальному інституті за адресою: 325008 , м. Херсон, Береславське  
шосе, 24.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці інституту.

Автореферат розісланий " 1 " листопада 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Белоус Юрій Павлович

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00753767 (Z)

*Актуальність і ступінь дослідженості тематики*

Одним з шляхів економії дорогоцінних металів є заміна їх іншими матеріалами на основі кольорових металів, багатоконпонентних сплавів та хімічних з'єднань.

Аналіз літературних даних свідчить про перспективність застосування, як заміників дорогоцінних металів, сплавів міді з нікелем, нержавіючих сталей та алюмінію. Це обумовлено їх кольоровими характеристиками та високою корозійною стійкістю. Актуальною задачею є отримання їх у вигляді покриттів.

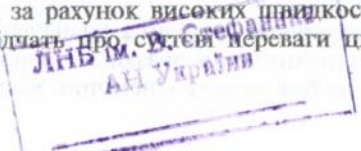
Досвід отримання покриттів дорогоцінними металами шляхом дифузійного відпалу електролітично осаджених шарів підтверджує можливість використання цього способу для отримання покриттів сплавів системи мідь-нікель і мідь-нікель-хром. Суттєвим аргументом при виборі саме цього способу є простота реалізації (використання існуючого технологічного процесу гальванічного осадження шарів металів та можливість регулювання режимів термічної обробки).

Проте, відомості про корозійну стійкість міднонікелевих сплавів у різних агресивних середовищах досить обмежені. Виходячи з цього науковий і практичний інтерес має розробка технології отримання міднонікелевих сплавів у вигляді дифузійних покриттів, визначення їх оптимального хімічного складу, що забезпечує необхідні декоративні властивості, зокрема, колір покриття, в поєднанні з комплексом високих експлуатаційних характеристик. Вирішення цієї задачі нерозривно зв'язане з дослідженнями кінетики формування дифузійних Cu-Ni-Cr покриттів, отриманих відпалом попередньо нанесених шарів, з метою прогнозування хімічного складу поверхні покриття в залежності від режиму термічної обробки.

Огляд сучасних вакуумних методів формування покриттів вказує на недостатнє використання їх великого потенціалу в області отримання захисно-декоративних покриттів (ЗДП). В достатньому обсязі на сьогоднішній день вивчені лише технологічні особливості отримання нітриду титана методом реактивного іонно-плазмового розпилення і досліджений комплекс фізико-механічних властивостей цих покриттів, можливість регулювання кольору і висока твердість яких дозволяє використовувати їх як декоративні.

Досить обмежені літературні відомості про нанесення ЗДП методом магнетронного розпилення, не зважаючи на те, що саме цей метод завдяки точності відтворення стехіометричного складу мішені на підкладці, дозволяє суттєво розширити коло металічних сплавів, які отримують у вигляді покриттів.

Крім того, висока якість магнетронних покриттів, відсутність фінішної обробки та можливість формування покриттів в мікрокристалічному та аморфному стані за рахунок високих швидкостей охолодження в процесі нанесення свідчать про суттєві переваги цього методу при створенні ЗДП.



Перспективним є пошук нових комбінованих методів отримання хімічних з'єднань на поверхні зразків, які характеризуються не тільки точністю отримання того чи іншого хімічного з'єднання на поверхні, але і високою адгезією до основи, яка властива дифузійним покриттям.

### ***Мета роботи та основні завдання наукового дослідження***

Метою даної роботи є розробка складів і способів нанесення ЗДП на конструкційні матеріали, що дозволяє суттєво підвищити експлуатаційні характеристики виробів та їх декоративні властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні задачі:

- дослідити корозійну стійкість і кольорові характеристики сплавів системи мідь-нікель, які є основою для розробки хімічного складу вибраних дифузійних покриттів;

- підібрати легуючий компонент для захисно-декоративного покриття на основі сплаву мідь-нікель, виходячи з аналізу діаграм стану та літературних і практичних розробок;

- розробити технологію отримання ЗДП на основі багатокомпонентних сплавів кольорових металів;

- дослідити вплив режимів термічної обробки і товщин попередньо нанесених гальванічних шарів на хімічний склад і властивості покриттів;

- визначити кінетичні та енергетичні параметри процесу формування дифузійних покриттів на основі попередньо нанесених гальванічних шарів;

- розробити нові хімічні склади ЗДП на основі алюмінію і сплавів системи залізо-хром-нікель, які формуються методом магнетронного розпилення у вакуумі;

- вибрати метали, на основі яких хімічні з'єднання мають широкую кольорову гаму. Визначити реакційні середовища, в яких можливий їх відпал.

### ***Теоретична та практична цінність дослідження та його наукова новизна***

1. Запропоновано способи формування ЗДП на основі сплавів системи Cu-Ni, Cu-Ni-Cr та хімічних сполук.

2. Визначені кінетичні та енергетичні параметри процесу формування дифузійних покриттів на основі попередньо нанесених гальванічних шарів.

3. Запропонована номограма для встановлення залежності між режимами термічної обробки, товщиною нікелевого шару і концентрацією міді на поверхні відпаленого покриття системи Cu-Ni-Cr та його твердістю.

4. Розроблена методика визначення мікротвердості n-го шару покриття без руйнування зразка і товщини попередньо нанесених шарів покриттів на базі методу кінетичної мікротвердості.

5. Встановлено позитивний вплив добавок рідкоземельних елементів на диспергування структури алюмінієвого покриття і молібдену, на аморфізацію структури залізо-хром-нікелевого покриття при магнетронному нашіленні, що дозволило отримати покриття з високим рівнем захисно-декоративних характеристик.

### *Рівень реалізації, впровадження наукових розробок*

Запропонованим способом отримання ЗДП на основі сплавів Cu-Ni-Cr були нанесені покриття на пам'ятні медалі для Санкт-Петербурзького Ермітажу. Дана розробка була використана на Хмельницькій галантерейній фабриці.

**Апробація.** Основні положення роботи та її окремі результати доповідались на науково-технічній конференції "Ресурсосберегающие методы и средства экспресс-контроля структурно-механического состояния материалов" (Пенза, 1990 р.), всесоюзному семінарі "Новые вакуумные методы получения пленок и покрытий" (Харків, 1991 р.), семінарі "Новые материалы и технологии для создания износ- и коррозионно-стойких покрытий в машиностроении" (Київ, 1992 р.), науково-технічній конференції викладачів Технологічного університету Поділля в 1995 р., засіданнях наукових семінарів відділу боротьби з корозією Фізико-механічного інституту АН України (м. Львів, 1991-1993 р.р.).

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку літератури. Робота виконана на 183 сторінках машинописного тексту, містить 50 рисунків, 40 таблиць, бібліографію із 85 найменувань.

### *Декларація конкретного особистого внеску дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист*

В роботах, виконаних в співавторстві, основний вклад належить дисертанту.

### *Характеристика методології*

При проведенні досліджень використовувались методи математичного опису дифузійних процесів, регресійного аналізу експериментальних даних. Програме забезпечення створювалось з використанням алгоритмічної мови Бейсик. Дослідження структури та властивостей покриттів ґрунтувалось на металографічному, рентгеноструктурному та мікрорентгеноспектральному аналізі, проводилось визначення мікротвердості по відновленому відбитку на приладі ПМТ-3 з використанням піраміди Кнуппа і методом кінетичної мікротвердості. Застосована методика визначення зносостійкості покриттів в умовах тертя-ковзання без мастильного матеріалу. Колір покриттів і сплавів знаходили з застосуванням кількісних характеристик згідно методичі, затвердженій Міжнародною Освітлювальною Комісією.

## Зміст роботи

**Вступ** містить обґрунтування актуальності теми та коротку анотацію змісту дисертації.

**Розділ 1** присвячений вивченню стану питання і вибору напрямів досліджень.

На основі літературних даних і патентного пошуку наведені склади сплавів, які імітують дорогоцінні метали. Okремо виділені такі основні групи, як латуні, бронзи, міднонікелеві сплави, сплави на алюмінієвій та олов'яній основі. Обґрунтований вибір міднонікелевої основи для імітації золота (Ni до 20%), алюмінію, нержавіючих сталей – для імітації срібла. Високі захисні та декоративні властивості вказаних сплавів дозволяють їх використання як основи для покриттів. Проте, в літературі немає вичерпних даних про зносо- і корозійну стійкість міднонікелевих сплавів в деяких середовищах, характерних для роботи декоративних виробів (наприклад, в середовищі пгучного поту).

Для підвищення експлуатаційних характеристик покриттів, а саме зносо- і корозійної стійкості, доцільно застосовувати наступні легуючі добавки (Cr для Cu-Ni сплавів, рідкоземельні метали (РЗМ) для сплавів на основі Al, Mo для Fe-Cr-Ni сплавів). Аналіз діаграм стану показав, що для утворення однофазної структури твердого розчину в міднонікелевому сплаві бажано мати вміст Cr  $\leq 0,8\%$  (гранична розчинність хрому в твердому Cu-Ni сплаві – 0,8%). Добавки РЗМ до алюмінію та Mo до сталі X18H10T використовували для полегшення формування мікрокристалічної та аморфної структури покриттів при магнетронному напиленні.

У підрозділі “Захисно-декоративні покриття і способи їх нанесення” показано еволюцію методів нанесення ЗДП від прийомів оксидування, чорніння срібла та плакування мідних виробів до сучасних наукоємних способів одержання ЗДП.

Розглянуті призначення і властивості Cu, Ni і Cr гальванічних покриттів. Показані переваги і недоліки сучасного електролітичного методу утворення покриттів.

Поєднання методу електролітичного осадження шарів чистих металів з наступним дифузійним відпалом отриманих покриттів дозволяє виключити деякі недоліки електролітичного способу і досягнути наступних переваг:

- можливість отримання покриттів потрібних та багатокомпонентних сплавів в широкому діапазоні концентрацій;
- легкість зміни хімічного складу покриття на поверхні виробу шляхом підбору відповідного режиму дифузійного відпалу;
- підвищення адгезії покриттів до основи за рахунок формування обширних дифузійних або перехідних зон;
- зниження рівня внутрішніх напружень в покриттях;
- підвищення технологічних властивостей покриттів в результаті формування рівноважної їх структури (перехід від стовпчастої до дрібнозернистої) і можливість затування мікродфектів, тріщин тощо.

Широкі перспективи для отримання ЗДП відкриваються при застосуванні вакуумних іонно-плазмених методів. Дана коротка порівняльна

характеристика магнетронного і плазмового напилення у вакуумі. Визначені основні переваги магнетронного методу, зокрема:

- висока швидкість нанесення покриттів ( $2 \cdot 10^{-9} \dots 2 \cdot 10^{-8}$  м/с);
- точність відтворення складу матеріалу, що розпиляється;
- висока адгезія покриття до підкладки;
- низька температура підкладки в процесі нанесення покриття (менше  $100^{\circ}\text{C}$ ).

Крім цього, високі ( $10^6 - 10^8$  К/с) швидкості охолодження, які досягаються при магнетронному розпиленні, відкривають широкі можливості для отримання аморфних покриттів.

Різноманітна кольорова гама хімічних з'єднань, доступність їх отримання методами реакційного розпилення зумовило використання цього методу для отримання декоративних покриттів різного хімічного складу.

В огляді представлена існуюча технологія полірування декоративних виробів зі складною конфігурацією поверхні. Хімічне полірування, яке переважно застосовують в промисловості має суттєвий недолік - високу токсичність електролітів.

На основі виконаного аналізу декоративно-захисних властивостей окремих кольорових металів, сплавів, хімічних з'єднань та методів їх отримання сформульовано мету і основні задачі наукового дослідження.

**Розділ 2** присвячений способам одержання ЗДП, що використовувались в роботі та методиці дослідження їх властивостей. Зокрема, розглядаються способи одержання покриттів: 1) на основі мідніонікелевого сплаву відпалом попереміжно нанесених гальванічних шарів чистих металів; 2) шляхом магнетронного розпилення у вакуумі міпленей на основі алюмінію і нержавіючої сталі. Крім цього, наведені відомості про фінішну обробку отриманих дифузійних покриттів на основі мідніонікелевого сплаву методом електроімпульсного полірування. Перевагою цього методу є використання електролітів з нетоксичних безкислотних розчинів, забезпечення низьких параметрів шорсткості, високої відбивної здатності, відсутність рисок, припикання та інших теплових дефектів.

Для дослідження корозійної стійкості ЗДП застосовували гравіметричний і потенціодинамічний методи, а також методику, що базується на реєстрації зміни відбивної здатності поверхні зразка при випробуванні в умовах атмосферної корозії.

Структуру сплавів, їх хімічний склад досліджували металографічним, рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним аналізами. Мікротвердість покриттів і сплавів визначали за допомогою приладу ПМТ-3 по стандартній методиці та методом кінетичної мікротвердості. Використання останнього дозволило розробити методику визначення товщини окремих шарів нанесених покриттів і їх твердості без руйнування зразків. Випробування на зносостійкість проводили на універсальній машині тертя УМТ-1 за схемою "кільце-кільце" в режимі сухого тертя. Проведені дослідження дозволили отримати інформацію про інтенсивність зношування зразка і контртіла, коефіцієнт тертя.

Декоративність зразків оцінювали кількісними характеристиками кольору. Для їх визначення використовували методику стандартної загальноприйнятої колориметричної системи, що затверджена Міжнародною

Освітлювальною Комісією. В цій системі основними координатами є три кольори, що реально не відтворюються, позначені через X, Y, Z та вибрані так, щоб реальні кольори знаходились всередині так званого "трикутника кольорів".

Обробку одержаних експериментальних даних проводили методом регресійного аналізу. При цьому використовували модель множинної кореляції, згідно якої концентрація міді на поверхні віддалених зразків є функцією температури, тривалості відпау і товщини попередньо нанесеного нікелевого шару.

**В розділі 3** наведені результати експериментальних досліджень міднонікелевих сплавів, які підтвердили їх ефективно-практичні декоративні властивості. Дія міді на колір сплавів в основному проявляється при малій концентрації нікелю (жовто-рожеві відтінки), яка не перевищує 20 ваг.%. Тому сплави на основі міді з вмістом нікелю в інтервалі 10...20 ваг.% можна рекомендувати як імітатори золота. Підтверджено, що міднонікелеві сплави при концентрації нікелю, яка перевищує 25 ваг.%, мають сріблясто-білий колір, що дозволяє використовувати їх як імітатори срібла.

Висока пластичність міднонікелевих сплавів підтверджена низькими значеннями коефіцієнтів пружного відновлення ( $K_{\text{пр}}$ ) і відношенням роботи пружної деформації ( $A_{\text{пр}}$ ) до загальної роботи деформації ( $A_{\text{заг}}$ ), які визначались методом кінетичної мікротвердості (рис.1) (де  $\rho_c$  - питомий електроопір, Ом·м;  $\varphi$  - диференціальна термо-ЕДС, МК/град;  $H_n$  - мікротвердість, МПа;  $A_{\text{пр}}/A_{\text{заг}}$  - відношення роботи пружної деформації до загальної роботи деформації). Виявлено, що з ростом вмісту нікелю до 50% незначно знижується пластичність, отож підвищується коефіцієнт пружного відновлення.

Для уточнення оптимального складу міднонікелевих сплавів, а саме вмісту нікелю, який забезпечує поєднання необхідних декоративних і високі захисні властивостей з врахуванням економічних факторів був проведений широкий комплекс корозійних досліджень.

В роботі вперше проведені систематичні дослідження корозійної стійкості сплавів системи мідь-нікель з вмістом нікелю 10...50 ваг.% в широкій гамі агресивних середовищ (морська вода, штучний піт, сліна тощо), характерних для умов експлуатації декоративних виробів. Результати досліджень показали задовільну корозійну стійкість всіх досліджуваних сплавів в морській воді, штучній слині, водному розчині сірчаної кислоти. При цьому слід відмітити достатньо низькі значення швидкості корозії в цих середовищах сплавів з концентрацією нікелю 40...50 ваг.%, які близькі по величині до аналогічного показника для чистого нікелю. Проте, виявлено недостатній опір корозії даних сплавів в середовищі штучного поту (група стійкості - пониженостійкі, бал - 6).

Спираючись на літературні дані про високі захисні властивості досліджуваних сплавів в умовах атмосферної корозії та результати власних досліджень їх корозійної стійкості в кислих розчинах та розчинах солей, що містять  $\text{Cl}^-$  іони, уточнений хімічний склад міднонікелевих сплавів, які можуть бути вибрані як основа для наступного удосконалення їх складу

шляхом легування для підвищення захисно-декоративних властивостей. Це сплави з вмістом нікелю 15...20 ваг.% (імітатори золота) і сплави з вмістом нікелю 40-50% (імітатори срібла).

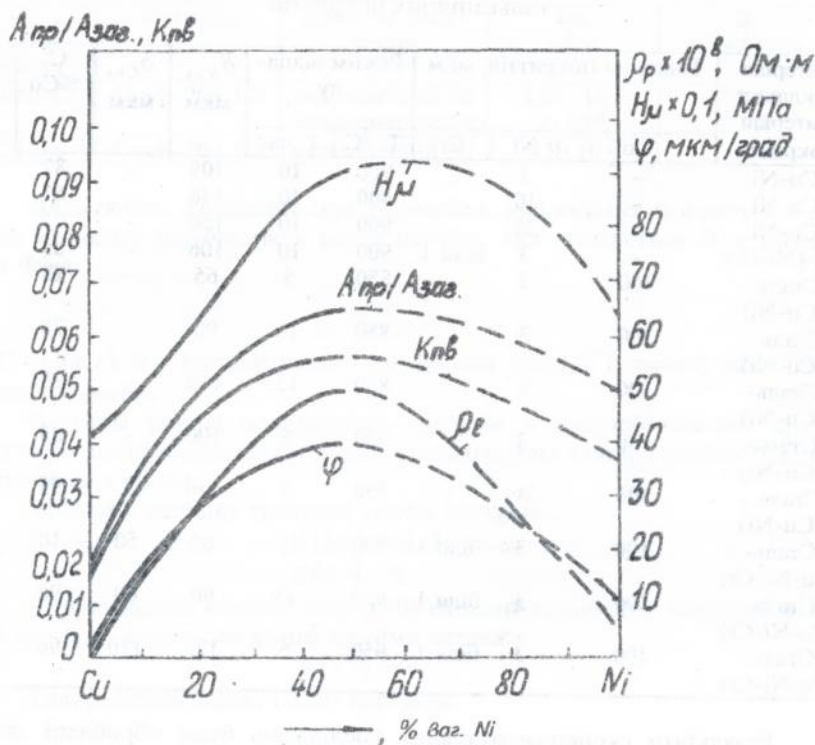


Рис. 1. Схема зміни властивостей мідно-нікелевих сплавів в залежності від їх складу.

**Розділ 4** присвячений розробці технології отримання ЗДП на основі міднонікелевих сплавів з попередньо нанесених гальванічних шарів і дослідженню їх властивостей. Для цього необхідно було встановити залежність між концентрацією компонентів на поверхні зразків і режимами їх відпалу, товщиною попередньо нанесеного шару нікелю. Поставлена задача була розв'язана трьома способами: експериментальним, аналітичним з використанням рішення II-го рівняння Фіка, графічним - шляхом побудови номограми. Вихідними даними для цього служили результати мікрорентгеноспектрального аналізу, який дозволив визначити хімічний склад на поверхні покриттів (концентрацію міді С%), розподіл компонентів по глибині дифузійного шару та товщину дифузійних шарів нікелю і хрому ( $\delta_{Ni}$ ,  $\delta_{Cr}$ ) (табл. 1) в залежності від режиму відпалу.

Хімічний склад на поверхні покриттів, величина дифузійних шарів в залежності від режимів відпалу і товщини попередньо осаджених гальванічних покриттів

Матеріал підкладки-матеріал покриття	Товщина покриттів, мкм			Режим відпалу		$\delta_{Ni}$ , мкм	$\delta_{Cr}$ , мкм	C, %Cu
	Cu	Ni	Cr	T, °C	$\tau$ , час			
Cu-Ni	-	3	-	900	10	109	-	87
Cu-Ni	-	10	-	900	10	146	-	67
Cu-Ni	-	30	-	900	10	150	-	25
Cu-(Ni-Cr)	-	3	біля 1	900	10	106	-	83
Сталь-(Cu-Ni)	100	3	-	850	5	65	-	28
Сталь-(Cu-Ni)	100	3	-	850	10	90	-	78
Сталь-(Cu-Ni)	100	3	-	850	15	110	-	90
Сталь-(Cu-Ni)	100	3	-	900	5	100	-	83
Сталь-(Cu-Ni)	100	3	-	950	5	130	-	91
Сталь-(Cu-Ni-Cr)	100	3	біля 1	850	5	60	50	10
Сталь-(Cu-Ni-Cr)	100	3	біля 1	850	15	90	60	98
Сталь-(Cu-Ni-Cr)	100	3	біля 1	950	5	120	110	90

Результати експериментальних досліджень були оброблені згідно залежності:

$$\delta = 4\sqrt{D \cdot \tau}, \quad (1)$$

де  $\delta$  - товщина дифузійного шару;

$D$  - ефективний коефіцієнт дифузії;

$\tau$  - тривалість процесу.

Використовуючи температурну залежність ефективного коефіцієнту дифузії

$$D = D_0 \exp\left[-Q/(RT)\right], \quad (2)$$

визначили сталу  $D_0$  і величину енергії активації процесу дифузії  $Q$ , які наведені в табл. 2. У формулі (2)  $R$  - універсальна газова стала.

Таблиця 2

Значення енергетичних параметрів ефективного коефіцієнту дифузії

Назва покриття	Матеріал	Джерело насичення	$D_0$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$Q$ , кДж/моль
Cu-Ni-Cr	Сталь 20+ Cu	гальванічний Ni	$3,01 \cdot 10^{-7}$	158,64
		гальванічний Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	179,8
Cu-Ni	Сталь 20+ Cu	гальванічний Ni	$9,8 \cdot 10^{-8}$	146,68

Лімітуючим процесом при отриманні дифузійних покриттів є дифузія елемента насичення в метал основи, яка описується II-м рівнянням Фіка:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

де  $C = C(x, t)$ ,  $D$  - концентрація і коефіцієнт дифузії елемента насичення в металі основи.

В даній роботі розглядалась дифузія в напівобмежений зразок ( $0 < x < \infty$ ) з іншого кінцевого зразка з початковою концентрацією  $C_0$ , яка змінюється з часом.

У такому випадку граничні умови наступні:

$$C(0, t) = \varphi(\tau); \quad (4)$$

$$C(\infty, t) = 0. \quad (5)$$

В початковий момент часу ( $t=0$ ) елемент насичення відсутній в металі основи і початкова умова прийме вигляд:

$$C(x, 0) = 0 \quad (6)$$

Тоді рішення задачі (3...6) наступне:

$$C(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi \cdot D}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} \cdot \varphi(\tau) \cdot d\tau, \quad (7)$$

де  $t$  - тривалість відпалу,  $s$ ;  $\tau$  - біжучий час процесу,  $0 \leq \tau \leq t$ .

В роботі наводиться доведення виконання умови (4) для знайденого рішення (7).

Функція  $\varphi(\tau)$  задана у вигляді експоненціальної залежності

$$\varphi(\tau) = A \cdot e^{-K\tau}, \quad (8)$$

де  $A$  і  $K$  - коефіцієнти, які визначаються апроксимацією експериментальних залежностей концентрацій нікелю і хрому на поверхні зразків від тривалості відпалу.

Значення  $C(x, t)$  були знайдені за допомогою ЕОМ, коефіцієнти дифузії нікелю  $D_{Ni}$  і хрому  $D_{Cr}$  обчислені за формулою (2). Кількісні значення зміни концентрацій нікелю і хрому по глибині покриттів, отримані аналітичним методом, добре корелюються з даними мікрорентгеноспектрального аналізу.

На поверхні мідь-нікель-хромового зразка при товщині шару нікелю рівній 3 мкм, відпаленого при температурі 850 °C поява міді зафіксо-

вана тільки в результаті відпалу протягом 5 годин (рис. 2). При температурі 950 °С тривалість відпалу, що дорівнює 7 годинам, достатня для зниження концентрації нікелю і хрому до рівня фону.

Зміна концентрації нікелю і хрому в залежності від часу відпалу на глибині 10 і 20 мкм від поверхні зразка показана на рис. 3. Такі дані можуть бути використані для прогнозування хімічного складу покриттів на поверхні і розподілу його по глибині, що важливо знати для полірованих виробів.

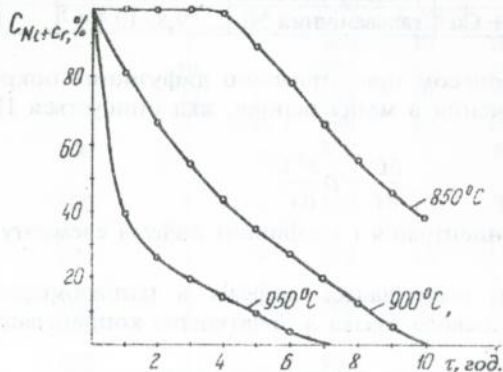


Рис. 2. Зміна сумарної концентрації Ni+Cr на поверхні Cu-Ni-Cr зразків в залежності від тривалості відпалу ( $\tau$ ) при різних температурах 850, 900 і 950 °С

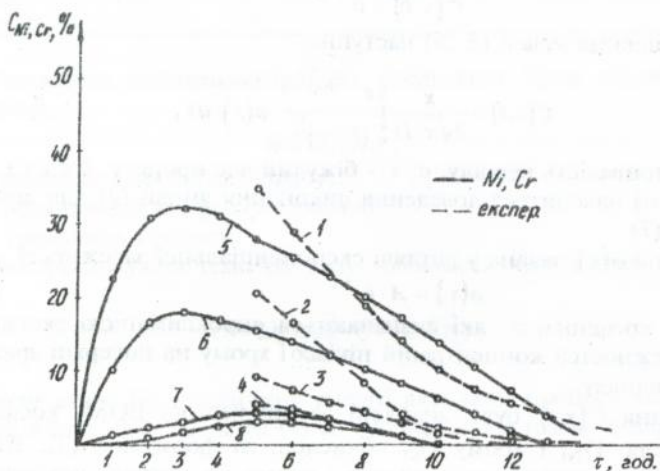


Рис.3. Зміна концентрації нікелю (криві 1, 5, 3, 7) і хрому (2, 4, 6, 8) на глибині 10 мкм і 20 мкм (3, 4, 7, 8) в залежності від часу відпалу при температурі 850 °С.

Оскільки колір покриття визначається концентрацією міді на поверхні виробу, були проведені рентгеноспектральні дослідження хімічного складу відпалених сталевих зразків з попередньо нанесеними гальванічними шарами міді (100 мкм), нікелю (2-10 мкм) і хрому (біля 1 мкм). Технологічні режими відпалу змінювались в межах: температура  $T=850...950$  °С, тривалість термічної обробки  $t=5...10$  год. Одержані дані про хімічний склад поверхні зразків були оброблені методом регресійного аналізу. Відкинувши незначні коефіцієнти, одержали аналітичний вираз (рівняння регресії) для концентрації міді на поверхні відпалених зразків:

$$C_{Cu} = -3364,788 + 88,559 \cdot t + 6,292 \cdot T + 11,320 \cdot \Delta_{Ni} - 2,829 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ - 8,331 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot t - 1,403 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \Delta_{Ni} - 0,506 \cdot t^2 - 0,140 \cdot t \cdot \Delta_{Ni},$$

де  $\Delta_{Ni}$  - товщина нікелевого шару, мкм.

Обробкою отриманої залежності була побудована номограма (рис. 4) для визначення режимів термічної обробки та вибору раціональної товщини нікелевого покриття, які забезпечують необхідну концентрацію міді на поверхні зразка. По даній номограмі також можна визначити твердість покриття, яке отримане згідно розробленої технології. Такий спосіб є досить зручним для визначення технологічних режимів формування мідь-нікель-хромових покриттів з необхідним хімічним складом на поверхні.

На основі методу кінстичної мікротвердості запропонована спеціальна модель аналізу діаграми "зусилля-глибина занурення індентора", яка дозволяє здійснити експрес-аналіз товщин попередньо нанесених шарів нікелю і хрому і їх твердості без руйнування зразків. Твердість  $n$ -го шару визначається за формулою:

$$H_{II} = \frac{P_{II}(h)}{\left(h - \sum_2^n h_{n-1}\right)^2},$$

де  $P_{II}(h)$  - зусилля, необхідне для подолання тільки  $n$ -го шару ( $n = 1, 2, \dots, n$ ), яке знаходиться графічно;

$h$  - глибина занурення індентора;

$\left(h - \sum_2^n h_{n-1}\right)$  - глибина занурення індентора в  $n$ -му шарі;

$h_{n-1}$  - товщина  $n-1$  шару.

Товщини нанесених шарів визначались по точці згину залежності  $\ln P - \ln h$ , яка відповідала зміні твердості покриття і його складу.

У цьому ж розділі наведені результати експериментальних досліджень отриманих ЗДП. Гравіметричні дослідження корозійної стійкості дозволяють відмити перевагу мідь-нікель-хромових покриттів. Серед них мінімальну швидкість корозії мають покриття, відпалені при 850 °С (час відпалу 5 годин), внаслідок отримання на поверхні зразків складу збагаченого нікелем.

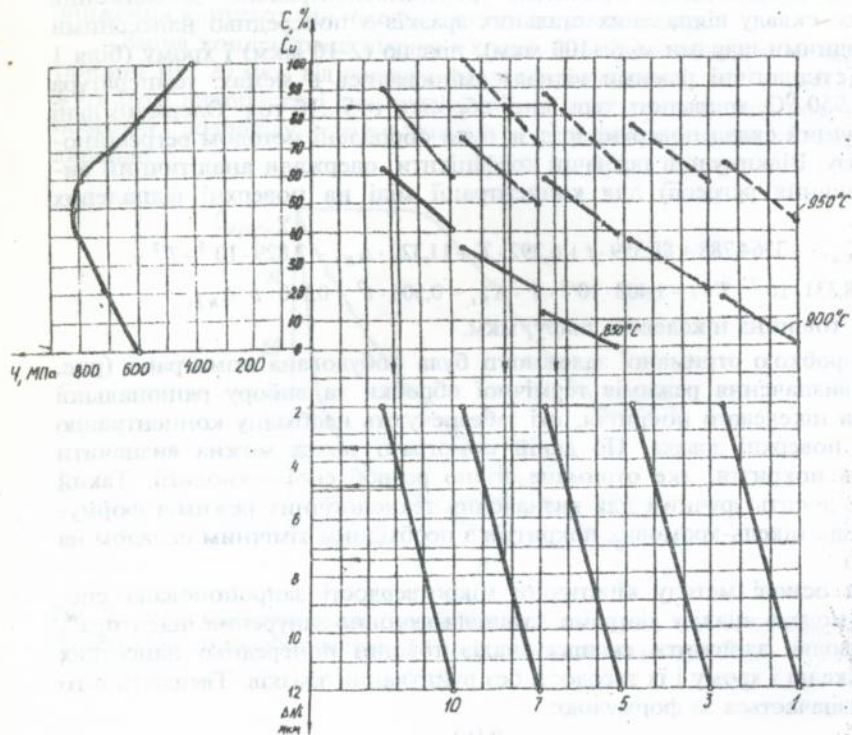


Рис. 4. Номограма для визначення режимів термічної обробки і товщин нікелевого покриття

Дослідження електрохімічних властивостей покриттів дозволяють зробити висновок, що в середовищі морської води і штучного поту більш корозійностійкими є мідь-нікель-хромові покриття. В середовищі морської води неполюваний зразок з мідь-нікель-хромовим покриттям має пологі анодну ділянку, найменшу густину струму, хоча і більш електровід'ємне значення стаціонарного потенціалу. В середовищі штучного поту анодні криві свідчать про значне розчинення неполюваних зразків. Однак, мідь-нікель-хромові покриття більш стійкі, ніж міднонікелеві і міднохромові. Вони мають більш позитивний стаціонарний потенціал і меншу густину корозійного струму.

Додатковим резервом підвищення корозійної стійкості покриттів системи мідь-нікель-хром в середовищі штучного поту є електроімпульсна поліровка. Результати досліджень на корозійну стійкість з використанням зміни відбивної здатності поверхні мідь-нікель-хромових по-

криттів в умовах, які імітують звичайну (вологу), морську і промислову атмосферу, свідчать про підвищення їх корозійної стійкості в результаті електроімпульсного полірування. Характер поляризаційних кривих в середовищі штучного поту для мідь-нікель-хромових зразків після електроімпульсного полірування, став більш пологим, а значення густини корозійного струму значно менші.

Представлені результати розподілу мікротвердості в дифузійних шарах, визначені методом відновленого відбитку з використанням піраміди Кнуппа і методом кінетичної мікротвердості. Зразки з Cu-Ni і Cu-Ni-Cr покриттям, відпалені відповідно при 850 °C і 900 °C, тривалості 5 годин з товщиною попередньо нанесеного шару нікелю 3 мкм мають найбільшу мікротвердість.

Загальний аналіз результатів досліджень зносостійкості при терті без мастильного матеріалу в контакті з міддю свідчить про високу триботехнічні характеристики покриттів складу мідь-нікель-хром. Таким чином, введення хрому в склад міднонікелевих покриттів позитивно впливає на їх зносостійкість.

**В розділі 5** наведені результати дослідження одержаних нами магнетронних покриттів на основі алюмінію та нержавіючої сталі X18H10T.

Зформовані покриття мали рівну дзеркально-блискучу поверхню, що повністю виключало необхідність наступної їх обробки. Металографічний аналіз вказаних покриттів показав їх високу щільність при відсутності мікрodefektів типу пор, мікротріщин і тощо (рис. 5). Мікроструктура покриттів не була виявлена навіть при травленні в достатньо сильних металографічних реактивах.

Рентгеноструктурні дослідження величини блоків когерентного розсіювання по ушпиренню інтерференційних ліній методом апроксимації показали, що в процесі формування магнетронних покриттів відбувається суттєве (в 2,5-3,5 рази) подрібнення їх структури порівняно з вихідними сплавами (матеріал мішені) внаслідок високих швидкостей охолодження покриттів при напilenні (табл. 3,4).

Встановлено ефективний вплив добавок 0,1-1,0% P3M на подальше диспергування структури алюмінієвих покриттів при аналогічних режимах напilenня. Введення молібдену в склад мікросталічних покриттів системи Fe-Ni-Cr сприяє їх аморфізації. Прямими рентгенографічними дослідженнями при підвищених температурах показано, що аморфний стан покриттів системи Fe-Ni-Cr-Mo досить стабільний в широкому (20 °C...400 °C) температурному інтервалі, що дозволяє експлуатувати покриття не тільки при кімнатних, а і при підвищених температурах.

Мікросталічна і аморфна структура магнетронних покриттів та їх оптимальний хімічний склад обумовлює значне підвищення їх механічних і захисних властивостей. Серед алюмінієвих покриттів високу мікротвердість (1500 МПа) мають покриття з добавками P3M. Максимальна мікротвердість (9000 МПа) покриттів системи Fe-Ni-Cr-Mo пов'язана як з формуванням аморфної структури, так із легуванням молібденом в кількості 10-15%.

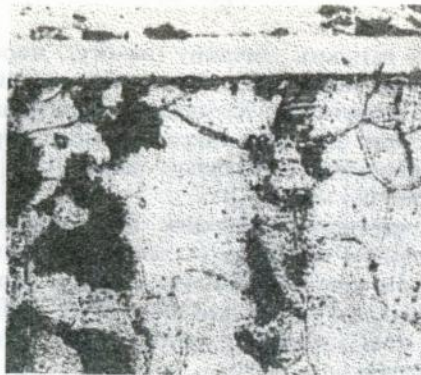


Рис. 5. Мікроструктура сталі 40Х з аморфним Fe-Ni-Cr-Mo покриттям

Таблиця 3

Хімічний склад і властивості покриттів на основі алюмінію

№	Склад покриття	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, МПа	Розмір блоків когерентного розсіювання, Å	Дані рентгенофазового аналізу
1	Кристалічний алюміній	-	600	460	крупнокрист.
2	Al	4	1300	150	мікрোকрист.
3	Al	6	1300	200	мікрোকрист.
4	Al + PЗМ	4	1500	120	мікрোকрист.
5	Al + PЗМ	6	1500	130	мікрোকрист.

Таблиця 4

Хімічний склад і властивості покриттів системи Fe-Cr-Ni

№	Хімічний склад, ваг. %				Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, МПа	Розмір блоків когерент. розсіюв. Å	Дані рентгенофазового аналізу
	Fe	Ni	Cr	Mo				
1.	Мішень із сталі X18H10T				-	2000	300	крупнокр.
2.	ост.	10	18	-	4	5000	110	мікрокр.
3.	ост.	10	18	-	6	4600	120	мікрокр.
4.	ост.	9	16	10	9	8500	-	аморф.
5.	ост.	9	16	10	6	9000	-	аморф.
6.	ост.	9	16	10	4	9000	-	аморф.

В результаті корозійних досліджень потенціодинамічним методом та по зміні відбивної здатності поверхні при випробуванні в умовах, що імітують звичайну (вологу), морську та промислову атмосферу, встановлено підвищення корозійної стійкості покриттів порівняно з кристалічними сплавами (алюміній та нержавіюча сталь). Введення в склад покриттів РЗМ і Мо приводить до значного зростання корозійної стійкості в атмосферних умовах, про що свідчить суттєве збільшення в 1,5-2 рази тривалості витримки в кліматичних камерах до появи початкових стадій корозії (тмяніння), яке фіксують по зниженню відносного коефіцієнту відбиття поверхні покриття.

З аналізу поляризаційних кривих, знятих в 3% розчині NaCl (рис. 6) видно, що для мікрокристалічних алюмінієвих покриттів спостерігається зсув зони пасивації порівняно з кристалічним Al в сторону позитивних потенціалів, що підтверджує підвищення їх корозійної стійкості. Наявність у складі цих покриттів незначної кількості рідкоземельних металів - приводить до збільшення протяжності зони пасивації.

Аналіз анодних поляризаційних кривих (рис. 7) покриттів систем Fe-Cr-Ni і Fe-Cr-Ni-Mo показує, що покриття характеризуються швидким утворенням пасивних плівок при невеликих густинах струму ( $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Покриття на основі Fe-Cr-Ni мають більш обширну зону пасивації (криві 2, 3) порівняно з крушозернистим зразком, виготовленим з матеріалу мішені.

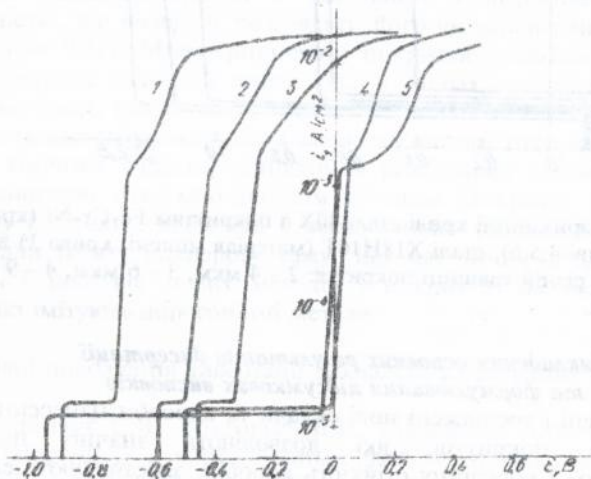


Рис. 6. Анодні поляризаційні криві сталі 40X з покриттям Al (криві 2, 3), Al+РЗМ (криві 4, 5), кристалічного Al (крива 1) в 3% розчині NaCl

Введення в склад покриттів Мо приводить до утворення обпирних зон пасивації (-0,12...+1,1 В), при цьому густина струму корозії зменшується. Висока корозійна стійкість покриттів системи Fe-Cr-Ni-Mo пояснюється як легуючим впливом молібдену, так і формуванням пасивуючих плівок на бездефектній поверхні аморфного покриття. Встановлено, що аморфне покриття з нержавіючої сталі леговане молібденом має найбільший опір корозії в агресивних середовищах і не чутливе до пітингування.

Перспективним є запропонований спосіб отримання хімічних сполук, які мають цікаві кольорові гама, відпалом в реактивних середовищах хлориду бору та хлориду вуглецю попередньо нанесених вакуумно-дуговим методом покриттів із ітрія, танталу і титану.

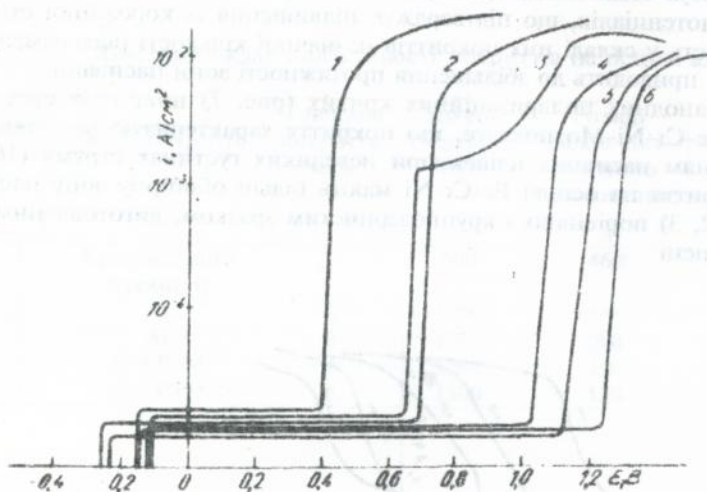


Рис.7. Анодні поляризаційні криві сталі 40X з покриттям Fe-Cr-Ni (криві 2,3), Fe-Cr-Ni-Mo (криві 4,5,6), сталі X18H10T (матеріал мішені, крива 1) в 3% розчині NaCl при різних товщинах покриття: 2 - 4 мкм, 3 - 6 мкм, 4 - 9 мкм, 5-6 мкм, 6- 4 мкм.

### ***Викладення основних результатів дисертації та формулювання підсумкових висновків***

1. Розроблені і досліджені нові склади та способи нанесення захисно-декоративних покриттів, які дозволяють значно підвищити надійність, зносо- і корозійну стійкість виробів, забезпечують економію дорогіших і кольорових металів тощо.

2. Розроблена технологія отримання міднонікелевих і мідь-нікель-хромових покриттів дифузійним відпалом послідовно нанесених гальванічних шарів міді, нікелю і хрому на сталь з наступною електроімпульсною поліровою.

3. Розв'язана задача визначення концентрації міді на поверхні відпалених зразків аналітичним способом і статистичною обробкою експериментальних результатів. Методом регресійного аналізу встановлений взаємозв'язок (у вигляді графіків і номограм) між режимами термічної обробки гальванічних покриттів, товщиною нікелевого шару і концентрацією міді на поверхні зразків, яка визначає колір та мікротвердість покриття.

4. Експериментально встановлено, що міднонікелеві і мідь-нікель-хромові покриття після електроімпульсного полірування мають підвищену корозійну стійкість в середовищі штучного поту (бал стійкості - 4). Найбільш корозійностійкими в 3% розчині NaCl і штучному поту є мідь-нікель-хромові покриття. Введення домішок хрому в склад міднонікелевих покриттів позитивно впливає на їх триботехнічні властивості.

5. Використовуючи метод кінетичної мікротвердості:

а) розроблена методика визначення мікротвердості n-го шару покриття без руйнування зразка і товщин попередньо нанесених покриттів;

б) встановлені оптимальні режими термічної обробки і товщини нікелевого шару, які дозволяють отримувати декоративні дифузійні покриття з найбільшою твердістю.

6. Встановлено, що при магнетронному розпиленні у вакуумі мішеней з алюмінію та нержавіючої сталі X18N10T формуються якісні покриття з мікрокристалічною структурою. Введення молібдену в склад покриття з нержавіючої сталі сприяє утворенню аморфної структури, а введення РЗМ в склад покриття з алюмінію - диспергуванню структури.

7. Показано, що аморфне покриття з нержавіючої сталі леговане молібденом має найбільший опір корозії в агресивних середовищах, не чутливе до пітингоутворення в поєднанні з високою (9000 МПа) мікротвердістю, що дозволяє розглядати його як перспективний матеріал для створення ЗДП. Мікрокристалічні покриття алюмінію з добавками РЗМ забезпечують надійний захист сталі в умовах атмосферної корозії та у водних розчинах, що містять Cl-іони.

8. Показано перспективність розвитку методу отримання покриттів на основі хімічних з'єднань відпалом в реакційних середовищах шарів металів, нанесених вакуумно-дуговим методом. Покриття на основі танталу, титану і ітрію+, відпалені в середовищах хлориду бору і хлориду вуглецю мали багату кольорову гаму, що має цінність для подальших досліджень і пошуків нових методів і покриттів на основі хімічних з'єднань, які імітують дорогоцінні метали.

Основні положення дисертації викладені у наступних роботах:

1. Підгайчук С.Я., Григорьев В.И., Сидельник А.Ф. Исследования физико-механических и коррозионных свойств сплавов на основе меди и никеля. - Львов: ФХММ, №5, 1992.

2. Підгайчук С.Я. Использование метода кинетической микротвердости для определения толщин и микротвердости отдельных слоев последовательнонанесенных покрытий. - 36.наук.праць -Хмельницький: ТУП, 1996.-С.130.

3. Пидгайчук С.Я., Листвин К.В. Определение режимов ХТО Cu-Ni-Cr покрытий.// Проблеми сучасного машинобудування. 36. наук. праць.-Хмельницький, 1996.-С. 127.

4. Шатинский В.Ф., Лутицкий, Пидгайчук С.Я. Способы получения защитно-декоративного покрытия на основе меди и никеля.-Заявка 5009890/02 от 28.07.91 (положительное решение 28.02.92).

5. Шатинский В. Ф., Никифоров Ю. Д., Пидгайчук С. Я. Способы получения декоративного покрытия на стальных деталях.- Заявка 5009896/02 от 07.08.91 (положительное решение 03.09.92).

6. Григорьев В.И., Пидгайчук С.Я. Определение микротвердости структурно-неоднородных слоев конструкционных материалов. - Тезисы научно-технической конференции "Ресурсосберегающие методы и средства экспресс-контроля структурно-механического состояния материалов". Пенза, 1990.

7. Григорьев В.И., Пидгайчук С.Я. Использование метода микроТЭДС для исследования кинетики изменения фазового состава при наводороживании палладия. - Тезисы научно-технической конференции "Ресурсосберегающие методы и средства экспресс-контроля структурно-механического состояния материалов". Пенза, 1990.

8. Шатинский В. Ф., Никифоров Ю. Д., Пидгайчук С. Я. Получение защитно-декоративного покрытия широкой цветовой гаммы. - Тезисы Всесоюзного семинара "Новые вакуумные методы получения тонких пленок и покрытий". Харьков, 1991.

9. Григор'єв В.І., Пидгайчук С.Я. Отримання захисного покриття складного складу. - Тези семінару "Нові матеріали і технології для створення зносо- і корозійностійких покриттів в машинобудуванні". Київ, 1992.

10. Григорьев В.И., Кицак М.М. Рудковский Е.М., Пидгайчук С.Я. Исследования микротвердости поверхностных слоев толщиной до 10 мкм при нанесении никелевых покрытий методом горячей металлизации". - Тезисы семинара "Новые материалы и технологии для создания износ- и коррозионностойких покрытий в машиностроении". Киев, 1992.

11. Пидгайчук С.Я. Метод кінематичної микротвердості при дослідженні багаточастинних гальванічних покриттів. - Тези доповідей науково-практичної конференції "Технологічний університет в системі реформування освітньої та наукової діяльності Подільського регіону". Хмельницький: ТУП, 1995.

#### Аннотация

Пидгайчук С.Я. Разработка состава и технологии нанесения покрытий, имитирующих драгоценные металлы.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01- Материаловедение в машиностроении.

Защищается 11 публикаций, которые содержат разработку и исследование составов защитно-декоративных покрытий и технологических способов их нанесения. Предложены способы получения защитно-декоративных покрытий диффузионным отжигом предварительно нане-

сенних гальванічних покриттів із міді, нікеля і хрому на сталеві вироби з наступною електроімпульсною поліруванням; відпалом в реакційних середовищах покриттів, отриманих вакуумно-дуговим методом. Розв'язано задачу визначення концентрації міді на поверхні отожжених зразків аналітичним методом і статистичною обробкою експериментальних результатів. Розроблено номограму для експрес-вибору режимів термічної обробки і товщини попередньо нанесених шарів нікеля. Отримано і досліджено мікрокристалічні та аморфні магнетронні покриття на основі алюмінію та нержавіючої сталі. Проведені експериментальні дослідження мідь-нікель-хромових, алюмінію з домішкою рідкоземельних металів і залізохромонікельомолібденових покриттів показали їх високі експлуатаційні характеристики.

### Summary

Pidgajchuk S.I. The working out of compound and technology of making coats imitating costly metals.

The thesis for a Candidate's degree competition on speciality 05.02.01 - Science of materials in machine - building, Industrial institute, Kherson, 1996.

There are 11 published works which include the elaboration and study of protective - decorative coats compounds and technological ways of their making. The author proposes the ways of obtaining protective - decorative coats by means of diffusion burning the first made galvanic coats of copper nickel and chromium on steel products with the following electric impulsive burnishing and burning in the reactionary media of the coats obtained in the vacuum. The task of definition the concentration of copper on the surface of the burnt samples by the analytical method and statistical processing of experimental results was solved. The nomogram for the express choosing of the heat treatment conditions and the first brought nickel coats thicknesses was worked out. Microcrystalline and amorphous magnetron coats on the basis of aluminium and stainless steel have been studied and obtained. Experimental investigations of of copper, nickel, chromium, aluminium coats with the addition of rare metals and coats of iron, chromium, nickel molybdenum have showed good operating characteristics.

### Ключові слова

Захисно-декоративні покриття, попередньо нанесені гальванічні шари, дифузійний відпал, адгезія, електроімпульсне полірування, мікротвердість, кінетична мікротвердість, швидкість корозії, поляризаційні криві, іонно-плазмові методи, магнетронні покриття, аморфні покриття, мікрокристалічні покриття.



441584

**AV 35.964**