

На правах рукописи



Полухин Дмитрий Сергеевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО НИКЕЛЬ-
ФОСФОРНОГО ПОКРЫТИЯ, ТЕРМООБРАБОТАННОГО
ПО РАЗНЫМ РЕЖИМАМ**

Специальность 2.6.1 «Металловедение и термическая обработка металлов
и сплавов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»)

Научный руководитель Гойхенберг Юрий Нафтулович, доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» г. Челябинск

Официальные оппоненты:

Емелюшин Алексей Николаевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Литейные процессы и материаловедение» ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

Логачёва Алла Игоревна, доктор технических наук, начальник отделения металлических материалов и металлургических технологий АО «Композит» Московская область, г. Королёв

Ведущая организация – Русский научно-исследовательский институт трубной промышленности (АО «РусНИТИ»), г. Челябинск

Защита диссертации состоится «19» апреля 2023 г., в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), главный учебный корпус, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/poluhin-dmitriy-sergeevich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), Ученый совет. Тел. (351) 267-91-13, e-mail: ldocl@mail.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Шабурова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Требования к качеству основных узлов оборудования, применяемого в транспортировке энергоресурсов, продиктованы стратегическими соображениями с учетом экологической и энергетической безопасности Российской Федерации. В связи с этим количество критериев качества и их уровни из года в год изменяются в сторону ужесточения.

К ответственным узлам и механизмам оборудования, востребованного в нефтяной и газовой промышленности, предъявляется спектр особых требований относительно используемых материалов: повышенные механические свойства, коррозионная стойкость, высокие показатели прочности и вязкости материала детали одновременно. При этом экономическая составляющая должна укладываться в строго определенные границы и стоимость оборудования должна соответствовать условиям рынка. Таким образом, деталь одновременно должна быть устойчива ко всем видам воздействий в течение всего срока службы.

Решение данной комплексной задачи лежит в плоскости нанесения композитных никель-фосфорных покрытий, обеспечивающих необходимые свойства поверхности, при условии соблюдения требуемых характеристик детали (подложки). Это в свою очередь гарантирует выпуск конкурентоспособной, высокотехнологичной и качественной продукции.

Степень разработанности темы исследования

Химическое восстановление металлов получило активное развитие после второй мировой войны в рамках глобального промышленного роста. Впервые качественный промышленный процесс был освоен в Японии фирмой Kanigen, по сей день являющейся одним из мировых лидеров в области химического никелирования.

С одной стороны, на текущий момент накоплен значительный опыт в области нанесения никель-фосфорных покрытий. Фундаментальные вопросы изучены в работах К.М. Горбуновой и А.А. Никифоровой, М. Шалкаускаса и А. Вашкялиса, К.М. Вансовской и С.А. Вишенкова. Ежегодно выходит порядка 700 статей, включая обзорные, посвященные тематике нанесения чистых и композитных никель-фосфорных покрытий. Среди иностранных ученых выделяются D. Nava, K.G. Keong, D. Ahmadkhaniha, F. Osama и J. Alexis.

С другой стороны, отсутствуют работы, демонстрирующие результаты исследования зависимости формируемых свойств от количественного фазового анализа. Однако на факте наличия дефектов в покрытии и поиске причин их образования за редким исключением акцент не делается вовсе. В связи с этим затруднен поиск информации для развития и совершенствования технологии в условиях реального производства.

На текущий момент остается нерешенным ряд вопросов по качеству деталей, прошедших весь технологический цикл производства, на финишных этапах контрольных операций. Протекающие фазовые превращения в материале покрытия и подложки требуют уточнения в количественных характеристиках, а измерение микротвердости после термической обработки не должно нарушать целостность покрытия.

Цель работы: Установление фазового состава композитных никель-фосфорных покрытий с частицами карбидов кремния, формирующегося при термической обработке, сопровождающейся кристаллизацией, который обеспечивает высокую микротвердость, более 1000 HV, в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах и отсутствием поверхностных дефектов.

Для достижения цели необходимо выполнить **задачи:**

1. Проанализировать современное состояние вопроса исследований и контроля качества никель-фосфорных покрытий ответственных деталей, используемых при транспортировке нефти и нефтепродуктов.
2. Выполнить оценку влияния Indentation size effect (ISE) на результаты измерения микротвердости композитного никель-фосфорного покрытия с 10% масс. фосфора и 1,0% SiC и определить условия проведения испытаний, обеспечивающих качество покрытия после индентирования, наилучшую стабильность и воспроизводимость получаемых значений с учетом действующего метрологического законодательства.
3. Изучить закономерности эволюции структуры и свойств композитного никель-фосфорного сплава в зависимости от режима проведенной термической обработки.
4. Определить допустимый уровень воздействующих на никелированные детали напряжений, превышение которого приводит к нарушению целостности покрытия, и установить зависимость данного параметра от формируемого фазового состава.
5. Разработать оптимальный режим термической обработки никелированных деталей из низкоуглеродистых низколегированных сталей, обеспечивающий требуемый комплекс характеристик покрытия.
6. Установить зависимость качества поверхности никелированных деталей от структурного состояния стальной подложки.

Научная новизна:

1. Установлено, что для достижения высокой, требуемой по техническим условиям более 1000 HV, твердости композитного никель-фосфорного покрытия с дисперсными карбидами кремния необходимо

наличие в структуре 10 – 15 % фосфида никеля Ni_3P . В то же время для обеспечения в сочетании с высокой микротвердостью высокой коррозионной стойкости в концентрированных серной, азотной, уксусной, ортофосфорной, соляной кислотах и в растворах на их основе требуется 60 – 70 % Ni_3P .

2. Впервые изучено и определено, что содержание остаточного аустенита в стальной подложке, обусловленное проведением предшествующих технологических операций у производителя листового металлопроката, может являться критерием прогнозирования качества покрытия после его термической обработки по показателю сплошности. При содержании метастабильной фазы до 4% дефекты покрытия отсутствуют, при 4 – 7 % остаточного аустенита ($\gamma_{ост}$) дефекты могут образоваться в течение 1 – 4 недель, а при содержании более 7 % – дефекты выявляются после термической обработки.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Подробно изучены особенности и стадии формирования свойств внедренного никель-фосфорного сплава с 10% масс. фосфора. Установлена взаимосвязь фазового состава материала покрытия со свойствами – микротвердостью и коррозионной стойкостью.

2. Определены пороговые напряжения, возникающие в материале подложки, приводящие к растрескиванию покрытия.

3. Выявлены ограничения в применении машиностроительных сталей для химического никелирования. Рассмотрены особенности нанесения покрытия на сталь, определены факторы, способствующие растрескиванию в результате термической обработки.

4. Разработан режим термической обработки деталей, формирующий оптимальную структуру, стойкость к воздействию агрессивных сред и гарантирующий приемлемый и воспроизводимый

с учетом установленной неопределенности измерений уровень твердости 1050 HV (необходима выдержка 2 часа при температуре 390 °С).

5. На основании результатов работы произведена корректировка технологии производства и оценен экономический эффект

Методология и методы исследования

Для достижения поставленной цели и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы: изготовление опытных партий деталей и образцов (механическая обработка, нанесение покрытия, термическая обработка); одноосное растяжение при комнатной температуре; определение микротвердости тонких покрытий методом вдавливания алмазных наконечников; рентгеноструктурный анализ (РСА) и дифференциальная сканирующая калориметрия; металлографические исследования с применением оптической и растровой электронной микроскопии; гравиметрический метод определения стойкости к воздействию агрессивных сред после суточной выдержки; спектральный и рентгенофлуоресцентный анализ.

Обработку результатов коррозионных испытаний, структурных исследований и определения микротвердости осуществляли с применением программ Graph и Excel. В случае однократных измерений, таких как рентгеноструктурный или микрорентгеноспектральный анализ, погрешность принималась согласно паспортным данным на оборудование.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности влияния термической обработки на фазовый состав, механические свойства и коррозионную стойкость композитного никель-фосфорного покрытия, наносимого на стальную подложку.

2. Влияние содержания остаточного аустенита в составе стальной подложки на качество никелированных деталей после термической обработки.

3. Пороговые значения упругих деформаций, возникающих в материале подложки при термической обработке и приводящих к растрескиванию композитного никель-фосфорного покрытия.

Степень достоверности результатов работы определяется применением комплекса современного научно-исследовательского оборудования и измерительных приборов с действующей поверкой, комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях:

1. XLVIII Международная научно-практическая конференция «Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований», 21 февраля 2022 года, Новосибирск, 2022.
2. Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» (ICMSSTE 2022), 16 – 19 мая 2022, Симферополь, 2022

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в постановке совместно с научным руководителем цели и задач работы, в проведении исследований. Непосредственно лично автором получены основные результаты диссертационной работы. При непосредственном участии автора проведены рентгеноструктурные исследования, обработка и анализ результатов. Автором выполнено внедрение в производство основных результатов работы на предприятии ООО «Корнет».

Публикации по теме диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 печатных работах, из них 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения, содержащего акт внедрения

результатов работы. Объем диссертации составляет **132** страницы, включая **59** рисунков, **13** таблиц и библиографический список из **101** наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности, цель работы и задачи исследований. В нем обозначена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору научно-технической информации по вопросу нанесения и исследования никель-фосфорных покрытий. Проанализированы изменения свойств от вариантов используемых электролитов. Установлено улучшение всех служебных характеристик в результате термической обработки – микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости. Выявлены зависимости свойств покрытия от присутствия в составе электролита дисперсной фазы в виде карбидов, нитридов, оксидов, боридов или сульфидов переходных металлов, а также частиц на основе углерода. Большинство из обозначенных присадок улучшают свойства как исходных, так и термообработанных покрытий. Несмотря на различную природу и принцип действия независимыми друг от друга исследователями получены аналогичные результаты.

Во **второй главе** приведены основные методы и оборудование, применяемые при выполнении исследований и испытаний.

Химический состав стали и покрытия осуществляли спектральным и рентгенофлуоресцентным методом.

Микротвердость измеряли при разных нагрузках на полированной поверхности образцов по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 на твердомере DuraScan-50.

Испытание на растяжение отделенного от подложки материала покрытия выполняли на плоских образцах размером (20x250x0,09) мм

с применением одноколонной универсальной машины Zwick Z0.5 ТН усилием 0,5кН.

Исследование структуры Ni-P+SiC покрытий выполняли на инвертированном микроскопе Olympus GX-51.

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F, снабженном энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Рентгеноструктурные исследования покрытия выполняли на дифрактометре высокого разрешения Rigaku “Ultima IV” в излучении медного анода. Качественный и количественный фазовый анализ с точностью $\pm 5\%$ осуществляли по методу Ритвельда после оптимизации интерференционных максимумов. Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) определяли методами Вильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера. В качестве эталона применялся просеянный через сито предварительно отожженный при 1000 °С чистый никель в виде опилок.

Рентгеноструктурные измерения малых количеств остаточного аустенита в сталях проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении железного анода в дискретном режиме с шагом 0,020° передних интерференционных линий 111 α аустенита и 110 α мартенсита. Перед съемкой микрошлифы исследуемых сталей были подвергнуты электрополировке для снятия наклепанного слоя толщиной 0,2 – 0,3 мм.

Оценку коррозионной стойкости выполняли гравиметрическим методом после суточной выдержки в концентрированных кислотах. Интервалы трещинообразования покрытия определяли на стандартных образцах по ГОСТ 1497–84 поэтапным приложением нагрузки с параллельным контролем сплошности по ГОСТ 9.302–88. Склонность сталей к трещинообразованию закристаллизованного Ni-P+SiC покрытия оценивали по результатам длительных наблюдений и контроля сплошности по стандартной методике.

В третьей главе осуществлен выбор испытательной нагрузки, используемой при определении микротвердости никель-фосфорного покрытия толщиной 60 мкм методом Виккерса, и выполнено его обоснование.

Показано, что при уровне твердости в 1000HV и более, нормативная документация предписывает использовать нагрузку равную 1000г. В процессе измерения микротвердости установлено (таблица 1), что по мере роста нагрузки на индентор происходит снижение получаемых значений твердости, обусловленное явлением Indentation Size Effect (ISE) и участием менее твердой подложки в итоговом результате, что подтверждено при использовании более твердой (закаленной на мартенсит) стали.

Таблица 1 – Результаты измерения микротвердости при разных нагрузках

Испытательная нагрузка, г	Твердость, HV						
	1	2	3	4	5	HV _{ср}	ISE, %
<i>подложка 09Г2С в состоянии поставки (180HV)</i>							
10	1068	1102	1005	1005	1005	1037	0
25	1043	1063	1063	1106	1106	1076	4
50	1030	1030	1059	1103	1073	1059	2
100	1030	1016	1033	1023	1023	1025	3
200	1051	1003	1003	990	1003	1010	1
<i>подложка 09Г2С после закалки (474HV)</i>							
10	1068	1068	1102	1068	1068	1075	0
25	1128	1128	1084	1063	1063	1093	2
50	1088	1044	1044	1088	1088	1070	2
100	1043	1063	1043	1084	1063	1059	1
200	1016	1013	1016	1013	1037	1019	4

Показано, что в связи с увеличением твердости подложки влияние ISE-фактора на итоговый результат по мере увеличения нагрузки индентирования снижается и в значительной мере проявляется при использовании нагрузки 200г, но при этом общий уровень микротвердости выше. Кроме того, контроль сплошности покрытия после измерения выявил наличие точечных дефектов по местам индентирования с нагрузкой 200 г и более.

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса кристаллизации никель-фосфорного покрытия и формируемого в результате термической обработки фазового состава. Исследовано влияние режима кристаллизационного отжига на фазовый состав, структуру и свойства покрытия. Определены три группы сталей по склонности к трещинообразованию нанесенного на них композитного никель-фосфорного покрытия.

Как показали результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 1), температура начала кристаллизации покрытия изменяется в зависимости от скорости нагрева. Существенный экзотермический тепловой эффект при этом изменяется незначительно.

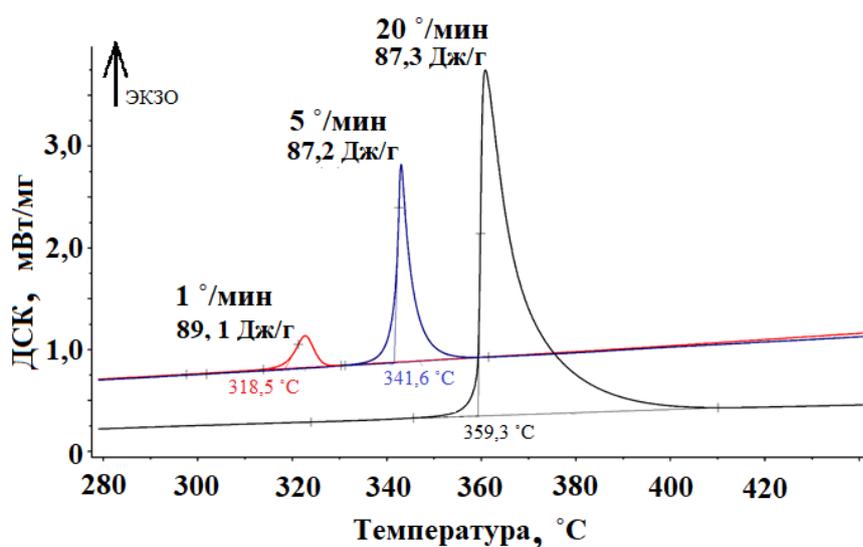


Рисунок 1 – Кривые ДСК для разных скоростей нагрева Ni-P покрытия

С учетом выявленных зависимостей был выполнен ряд экспериментов с целью выявления оптимальных режимов термической обработки никель-фосфорного покрытия (таблица 2). С учетом экономических показателей технологического процесса отжига покрытия на необходимый уровень твердости садки деталей весом более 15 тонн, наиболее предпочтительными температурами определены 390, 420 и 450°С.

Таблица 2 – Средняя твердость HV_{01} в зависимости от режима термической обработки никель-фосфорного покрытия

Температура обработки, °С	Время выдержки, ч			
	0,5	1	2	4
320	867	934	958	993
340	872	926	976	1013
380	947	1003	1043	1013
390	988	1082	1057	1023
400	1013	1067	1057	973
420	1037	1053	1053	958
450	1021	1006	918	890

На основании рентгеноструктурных исследований установлено, что структура покрытия в исходном состоянии является аморфной (рисунок 2).

Интерференционные максимумы отсутствуют, а фиксируются лишь несколько гало (обозначены стрелками) разной интенсивности в широком диапазоне углов отражения. Микротвердость исходных покрытий составляет порядка 600 $HV_{0,1}$, а относительное удлинение около 1,5%.

О возникновении кристаллических фаз в составе покрытия при отжиге свидетельствует измененная дифракционная картина (рисунок 3), содержащая интерференционные максимумы, идентификация которых показала, что кроме карбида кремния в покрытиях присутствует закristаллизовавшийся никель и выделившееся соединение Ni_3P .

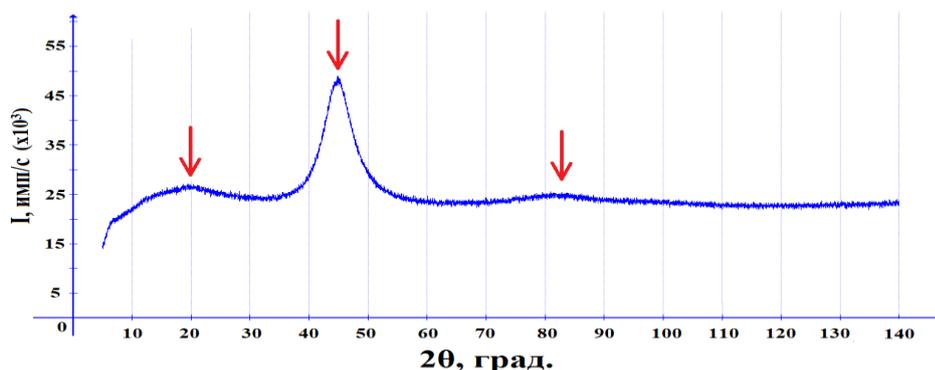


Рисунок 2 – Дифракционная картина $Ni-P+SiC$ покрытия в исходном состоянии

На всех дифрактограммах присутствуют одни и те же интерференционные максимумы, обозначенные стрелками, но изменяется их интенсивность, что свидетельствует об изменении процентного содержания обнаруженных фаз. Ввиду незначительного содержания дисперсной присадки SiC (не более 1%), соответствующие ей дифракционные максимумы на рентгенограммах не обозначены.

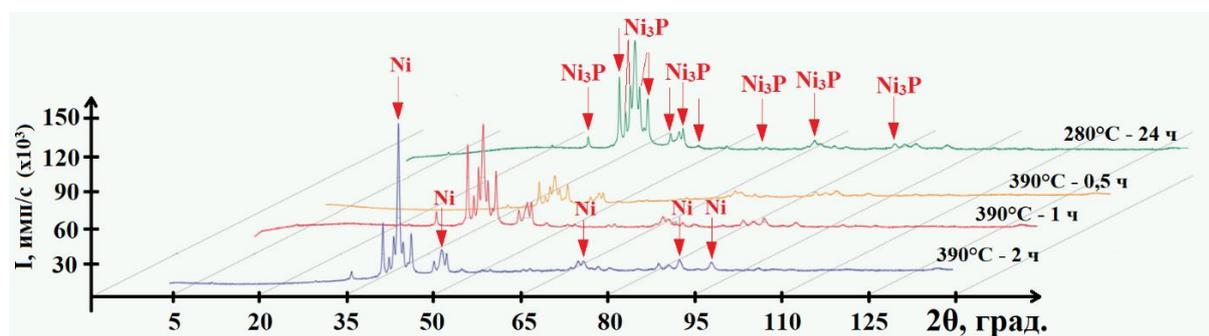


Рисунок 3 – Дифрактограммы $Ni-P+SiC$ покрытия после термической обработки

Наблюдаемая структура покрытия однородная, мелкозернистая со средним размером зерен 6 – 14 мкм (рисунок 4а). При увеличении

температуры происходит коагуляция образующихся фаз до размеров 40 – 50 мкм. Размер частиц карбида кремния SiC составляет 0,5 – 1,5 мкм.

Анализ тонкой структуры покрытий после кристаллизационного отжига по разным режимам показал, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) изменяются в кристаллическом никеле от 10 до 25 нм (таблица 3), а в фосфиде никеля они немного больше и колеблются в пределах 15 – 30 нм. При этом, чем ниже температура отжига и меньше время выдержки, тем меньше размер образовавшихся ОКР.

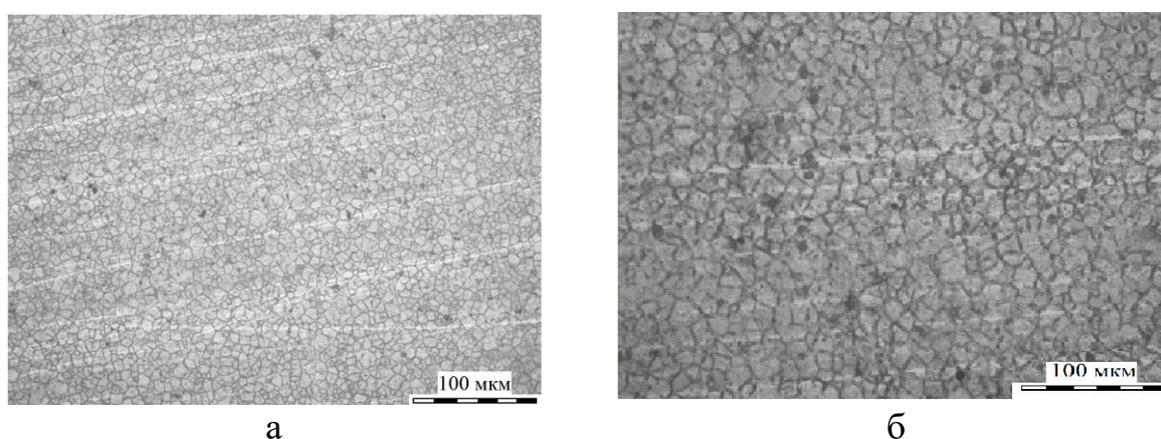
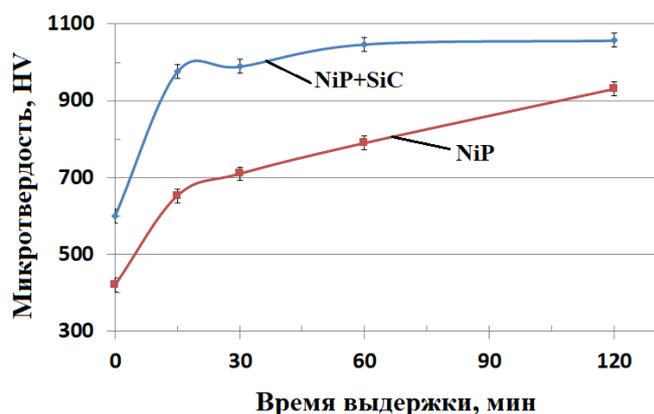


Рисунок 4 – Микроструктура Ni-P+SiC покрытия после отжига при 420 °С в течение 1ч (а) и 450 °С в течение 6ч (б)

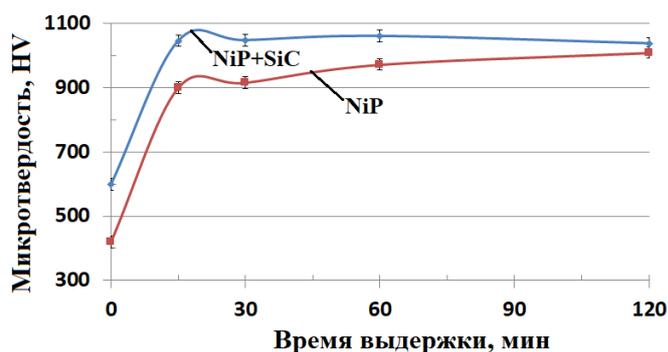
Таблица 3 – Размеры ОКР, количество кристаллического никеля (C_{Ni} , %) и фосфида никеля (C_{Ni3P} , %) в покрытии после разных режимов термической обработки

Режим отжига	Размер ОКР, нм	C_{Ni} , %	C_{Ni3P} , %
280°С - 24 ч.	13,5	89	10
390°С - 1,0 ч.	20,9	75	24
390°С - 2,0 ч.	18,7	28	71
420°С - 0,5 ч.	16,0	78	21
420°С - 1,0 ч.	15,9	34	65
420°С - 2,0 ч.	25,5	32	67
450°С - 0,5 ч	18,4	68	31

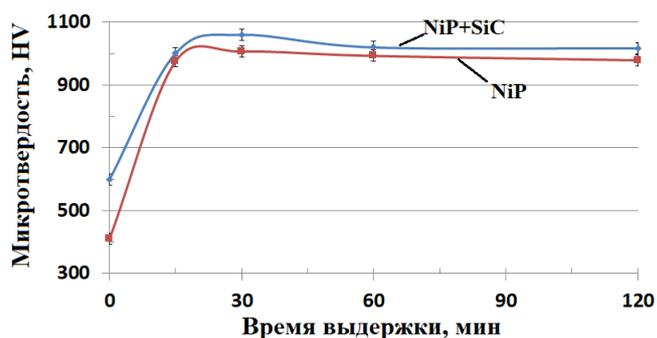
На рисунке 5 приведены зависимости средней микротвердости после разных режимов термической обработки покрытия с карбидами кремния SiC и без них. Показан барьерный эффект, проявляемый карбидом кремния SiC, когда высокий уровень микротвердости достигается при меньшей температуре за более длительное время выдержки, что положительно сказывается на всех свойствах.



а



б



в

Рисунок 5 –
Зависимость
микротвердости
чистого
и композитного
никель-фосфорного
покрытия
от времени
выдержки при:
(а) – 390°C;
(б) – 420°C;
(в) – 450°C

В случае применения чистого никель-фосфорного покрытия для достижения аналогичного уровня микротвердости при температурах 390 – 420 °C требуется увеличение выдержки в 2 – 3 раза. Выполнение

высокотемпературного отжига не формирует аналогичный уровень микротвердости в окислительной атмосфере.

В результате суточной выдержки в различных средах фрагментов покрытия установлено, что наиболее агрессивной средой для них является азотная кислота, либо ее смесь с другими кислотами или ее разбавленный дистиллированной водой раствор. При суточных испытаниях в азотной кислоте происходит полное растворение покрытий (рисунок 6, кривая 5).

Наибольшей стойкостью исследуемое Ni-P+SiC покрытие, независимо от проведенной термообработки, обладает против уксусной и ортофосфорной кислот (рисунок 6, кривые 3, 4). Потери массы при выдержке в серной кислоте и соляной кислоте несколько выше.

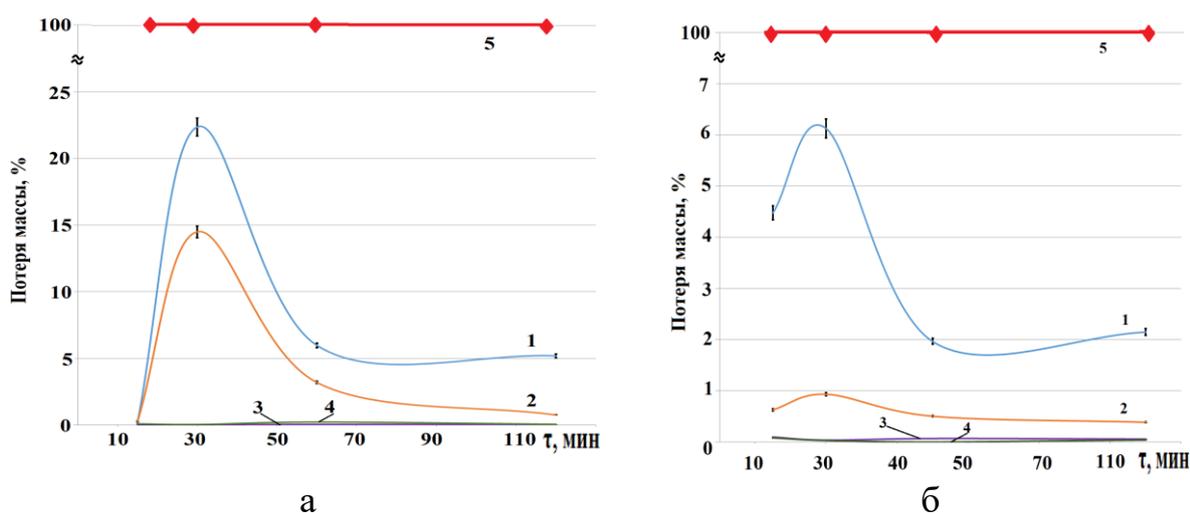


Рисунок 6 – Потеря массы (%) в зависимости от времени выдержки при 390°C(а) и 420°C(б) композитных Ni-P+SiC покрытий после их суточной выдержки в концентрированных кислотах

Было установлено, что способность к замедлению растворимости при росте концентрации кислоты в первую очередь зависит от фазового состава сплава. Наличие дисперсной фазы SiC также оказывает положительное влияние на снижение потери массы образцов по сравнению с чистым Ni-P покрытием.

В случае присутствия карбида кремния более выгодны низкотемпературные режимы с увеличенной выдержкой, в то время как при его отсутствии интенсивное растворение начинается с начальных концентраций кислоты (рисунок 7).

При этом не формируется стойкая к воздействию сильного окислителя структура и потери массы максимальные, а значительное растворение происходит уже при концентрации кислоты от 30%.

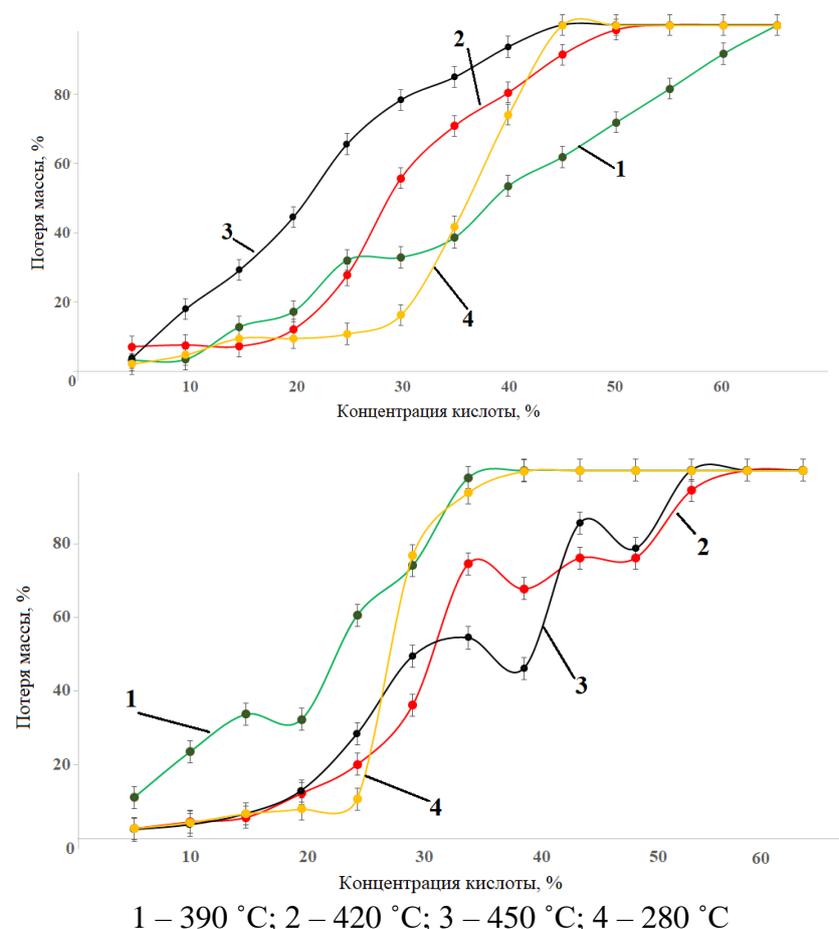
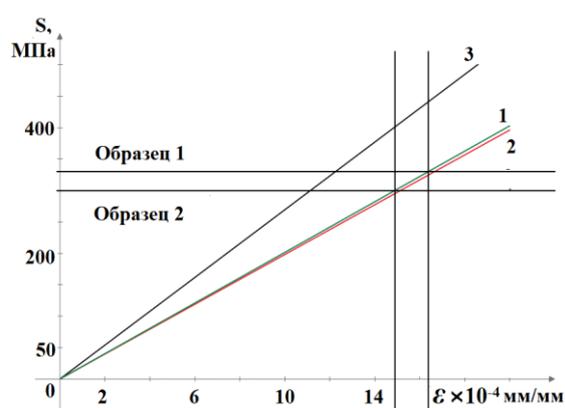


Рисунок 7 –
 а Потеря массы образцов композитного Ni-P+SiC (а) и чистого (б) Ni-P покрытия, обработанных по различным режимам в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе

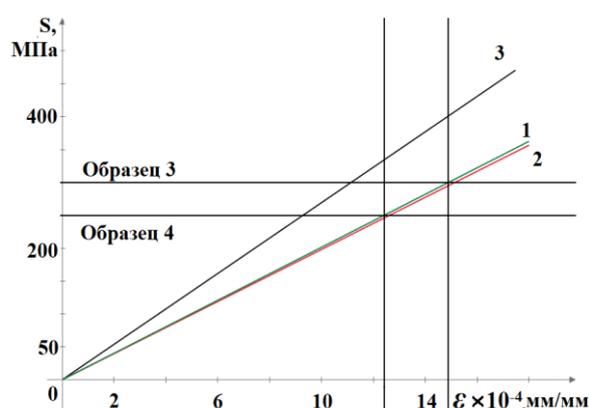
Повышение температуры обработки до 420 – 450 °С с параллельным уменьшением времени выдержки положительно сказывается на стойкости материала к коррозионному разрушению до концентрации кислоты в растворе 15 – 20 %, выше которой процесс растворения интенсифицируется. Для композитного исполнения покрытия двухчасовой режим обеспечивает высокую стойкость к агрессивной среде. Близкий

фазовый состав, формирующийся после часовой при 420 °С и двухчасовой выдержке при 390 °С, способствует снижению потери массы образцов при концентрациях кислоты в растворе вплоть до 20 – 30 %.

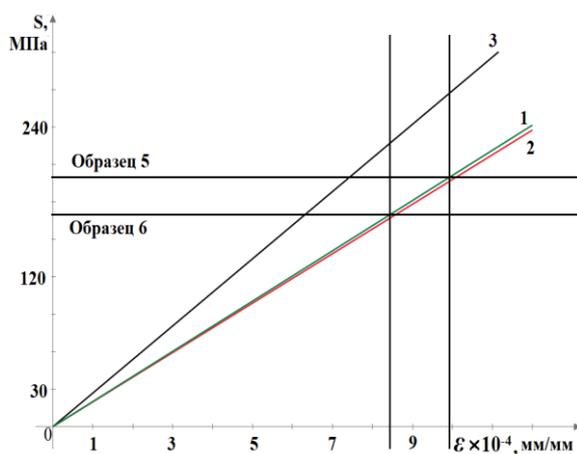
Никелированные образцы после кристаллизационных отжигов покрытия были подвергнуты поэтапному приложению нагрузки с параллельным контролем сплошности. По результатам испытания строили зависимости напряжений от деформации (рисунок 8).



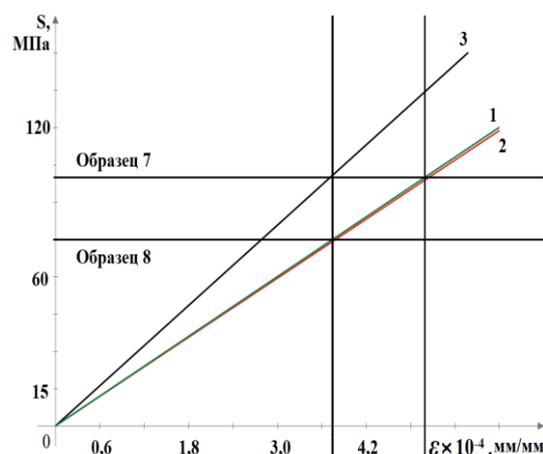
120 мин. при 390 °С



60 мин. при 420 °С



30 мин. при 450 °С



24 часа при 280 °С

1 - показания нагрузки, приложенной к образцу на датчике; 2 - изменение напряжений в подложке; 3 - изменение напряжений в покрытии

Рисунок 8 – Напряжения, возникающие в материале подложки и покрытия

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что в случае если структура покрытия представлена в большей

степени фосфидом никеля Ni_3P , то оно способно воспринимать значительные нагрузки до появления сквозных дефектов в виде трещин или цепочек пор. Стоит особо отметить, что все рассматриваемые диапазоны нагрузок лежат в упругой зоне материала подложки. При этом в местах обнаружения дефектов в покрытии таковых в самой подложке обнаружено не было, как и деформированных участков. Относительное удлинение образцов после испытания было равным нулю.

Согласно литературным данным, в качестве подложки используются такие материалы, как медь, углеродистые и среднелегированные стали и т.д. Ни в одной из работ не приведены исходные структура и свойства подложки. Данный фактор вообще не рассматривается в качестве возможной причины образования дефектов в покрытии.

В качестве заготовки для изготовления узла затвора запорно-регулирующей арматуры используется толстолистовой (30 – 180мм) прокат с обеспечением требований по механическим свойствам и ударной вязкости KCV^{60} , выполнение которых, как правило, обеспечивается термической или термомеханической обработкой.

Кристаллизационный отжиг покрытия, выполняющийся в диапазоне температур от 360 до 420 °С, может спровоцировать распад имеющихся в структуре подложки метастабильных фаз, вызывая увеличение внутренних напряжений. Причем данный распад может происходить длительное время уже при комнатной температуре, способствуя возникновению еще больших деформаций в упругой зоне и за ее пределами.

В связи с этим проведены рентгеноструктурные исследования процентного содержания очень малых количеств метастабильного остаточного аустенита в некоторых из возможных для применения в качестве подложки толстолистовых сталях 09Г2С, 20ХГНР и 20ХН3А после термической обработки (рисунок 9).

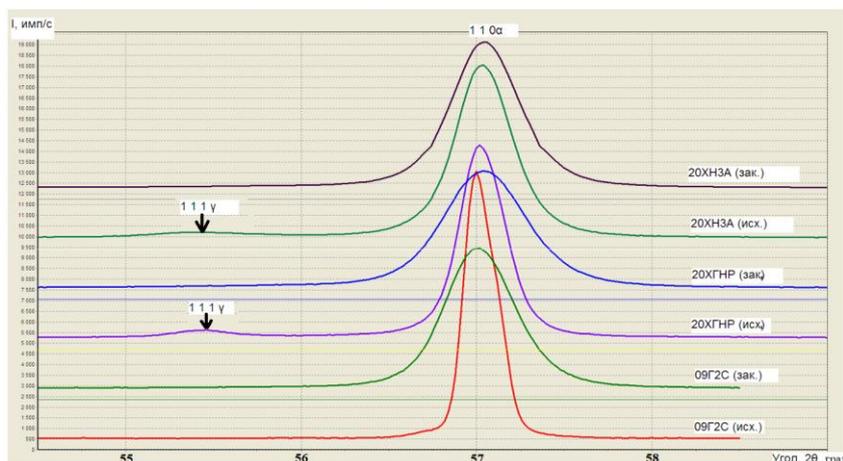


Рисунок 9 – Интерференционные кривые 110 α мартенсита (α) и 111 γ остаточного аустенита (γ) сталей для подложки Ni-P+SiC покрытия

Установлено, что в состоянии поставки в стали 20ХГНР содержится порядка 7% $\gamma_{\text{ост}}$, а в стали 20ХН3А - порядка 9%. При этом в стали 09Г2С остаточного аустенита не более 3%, как и после закалки всех приведенных сталей – 3 – 5%.

Исходя из вышеуказанных положений, с учетом многочисленных экспериментальных данных, можно определить три группы сталей по их склонности к трещинообразованию при кристаллизационном отжиге Ni-P покрытия (рисунок 10).

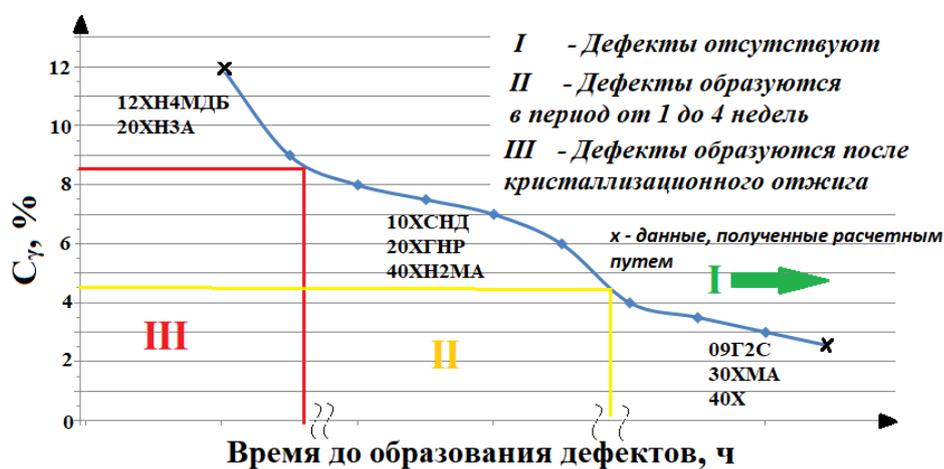


Рисунок 10 – Зависимость времени до образования дефектов в никель-фосфорном покрытии от содержания остаточного аустенита в подложке

Отдельно стоит указать, что до кристаллизационного отжига после нанесения покрытия на любую из используемых сталей, дефекты поверхности отсутствовали.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что для достижения высокой, требуемой по техническим условиям более 1000 HV, твердости композитного никель-фосфорного покрытия с дисперсными карбидами кремния необходимо наличие в структуре 10 – 15 % фосфида никеля Ni_3P . В то же время для обеспечения в сочетании с высокой микротвердостью высокой коррозионной стойкости в концентрированных серной, азотной, уксусной, ортофосфорной, соляной кислотах и в растворах на их основе требуется 60 – 70 % Ni_3P .

2. Введение карбидов кремния, создающих барьерный эффект для образования фосфидов никеля, позволяет получать такое его количество (60-70%) при более длительной выдержке и при более низких температурах, что сохраняет высокую микротвердость и коррозионную стойкость покрытия.

3. Впервые установлено, что содержание метастабильного остаточного аустенита в стальной подложке может являться критерием прогнозирования качества покрытия по показателю сплошности. При его содержании до 4% дефекты покрытия отсутствуют, при 4 – 7 % остаточного аустенита ($\gamma_{ост}$) дефекты могут образоваться в течение 1 – 4 недель, а при содержании более 7 % – дефекты выявляются после термической обработки.

4. Впервые отмечается, что дефекты в виде протяженных поверхностных трещин, микропор и других несплошностей в покрытии, уменьшающие коррозионную и износостойкость, будут проявляться тем меньше, чем однороднее и стабильнее структура подложки как, например, ферритокарбидная смесь у стали 09Г2С после нормализации. Другая причина брака может быть обусловлена переходом менее плотного аморфного исходного состояния в более плотное

кристаллическое при нагреве, сопровождающимся сокращением объема в совокупности с падением относительного удлинения покрытия до нуля.

5. В результате впервые выполненного анализа влияния ISE-фактора на результаты измерения микротвердости при контроле на поверхности и в торце покрытия, а также с применением подложки различной твердости, определена оптимальная нагрузка на индентор при проведении испытаний, равная 100г. Применение нагрузки 200г и более приводит к образованию канальных трещин в зоне индентирования, что также способствует увеличению отпечатка и заниженному значению твердости.

6. Разработана и внедрена технология термической обработки изделий с Ni-P+SiC покрытием, обеспечивающая получение качественной бездефектной продукции и сокращение длительности производственного процесса. Дополнительно внесены поправки в проектную документацию, учитывающие возможность применения сталей для подложки, исходя из их склонности к трещинообразованию никель-фосфорного покрытия. Экономический эффект от внедренных мероприятий составил более 20 миллионов рублей.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- в рецензируемых журналах из списка ВАК

1. Полухин, Д.С. Контроль микротвердости никель-фосфорных покрытий в аморфном и кристаллическом состояниях с учетом требований к качеству поставляемых изделий / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. Т. 18, № 6. С. 283—287. DOI: 10.36652/1813-1336-2022-18-6-283-287.
2. Полухин, Д.С. Коррозионная стойкость композитного никель-фосфорного покрытия в различных агрессивных средах / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров // Вопросы материаловедения. – 2022. – №3 (111) – С. 98 – 108. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-111-3-98-108.

3. Полухин, Д.С. Зависимость физико-механических свойств Ni-P покрытия от режима термической обработки и формируемого фазового состава / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров, П.В. Кочнев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78 – № 6. – С. 529 – 535. DOI: 10.32339/0135-5910-2022-6-529-535.
 4. Полухин, Д.С. Влияние дисперсных карбидов кремния SiC на качество и микротвердость Ni-P покрытия после кристаллизационного отжига / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг, Е.Г. Бодров // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78 – № 9. – С. 777 – 783. DOI: 10.32339/0135-5910-2022-9-777-783.
- публикации в других изданиях:**
5. Гойхенберг, Ю.Н., Структура, свойства и качество композитного никель-фосфорного покрытия, наносимого на стальные подложки различного состава / Ю.Н. Гойхенберг, Д.С. Полухин // Черные металлы. – 2022. – Т. 4 – С. 46 – 49.
 6. Полухин, Д.С. Стойкость Ni-P покрытия, прошедшего кристаллизационный отжиг по различным режимам, при воздействии крайне агрессивных сред / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг // В сб. материалов (международной научно-практической конференции) «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022)» Симферополь. – 2022. – С. 147 – 156.
 7. Полухин, Д.С. Исследование особенностей кристаллизации аморфного никель-фосфорного сплава, наносимого на стали общего и машиностроительного назначения / Д.С. Полухин, Ю.Н. Гойхенберг // В сб. материалов (XLVIII международной научно-практической конференции) «Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований» Новосибирск. – 2022. – С. 4 – 16.