

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерно-технологічний

Кафедра загальнотехнічних дисциплін

**Пояснювальна записка**

до кваліфікаційної роботи на здобуття ступеня вищої освіти

« магістр »

*бакалавр, магістр*

на тему: « Дослідження механічних та експлуатаційних властивостей електроосаджених покриттів »

Виконав: здобувач вищої освіти за  
освітньо-професійною програмою  
Технології і засоби механізації  
сільськогосподарського виробництва

*назва ОПП*

спеціальності 208 Агроінженерія

*код та найменування спеціальності*

ступеня вищої освіти «магістр» групи

Васильєв В.С.

*Прізвище та ініціали здобувача вищої освіти*

Керівник: Брикун О.М.

*Прізвище та ініціали керівника*

Рецензент: \_\_\_\_\_

*Прізвище та ініціали рецензента*

Полтава – 2021 року

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Електро осаджені покриття широко використовуються як основний спосіб захисту матеріалів та надання декоративного вигляду деталям та вузлам різного призначення. Основними металами для нанесення покриттів у зарубіжній та вітчизняній практиці є нікель, хром, цинк, кадмій, олово, свинець, індій, срібло, золото та сплави на їх основі. Проте, робіт, що спрямовані безпосередньо на підвищення корозійної стійкості поверхні виробів нафтогазового та сільськогосподарського машинобудування, що працюють у складних природно-кліматичних умовах, значно менше, і більшість їх присвячена проблемам загального машинобудування.

Особливістю експлуатації обладнання в умовах нафтових родовищ України є агресивність не лише ґрунтового середовища, а й продукту перекачування – водо-нафтового насиченого газами суміші. Згідно з літературними даними, з безлічі факторів, які впливають на ступінь активності корозійного середовища, найзначнішим вважається співвідношення нафти і води, що водночас добувається. При збільшенні вмісту водної води, що попутно добувається, у водо нафтовій емульсії відбувається розділ середовищ, і вода стає відокремленою фазою. Сама по собі нафта не є корозійно-активною, але води, що попутно видобуваються, надають істотний вплив на обладнання промислів. Водночас питання створення антикорозійних шарів із застосуванням електролітичних покриттів вивчали епізодично.

Тому є доцільним проведення розширених досліджень із використанням електролітичних покриттів, адаптованих до експлуатації у реальних природно-кліматичних умовах. Такий підхід дозволить розширити область застосування електро осаджених покриттів та отримати нові дані про їх структуру, механічні та корозійні властивості.

Дана робота спрямована на вирішення актуальної наукової задачі та має важливе прикладне та теоретичне значення.

**Метою дослідження** є дослідження структурних та фазових перетворень електро осаджених металів у процесі отримання, а також їх вплив на захисні властивості покриттів.

Для досягнення поставленої нами мети необхідно вирішити наступні завдання:

- розглянути закономірності формування структури та фазового складу електро осаджених покриттів цинком, кадмієм, хромом, нікелем від умов отримання;

- встановити вплив складу та структури на внутрішні напруження та корозійну стійкість електро осаджених покриттів металами цинком, кадмієм, хромом, нікелем;

- визначити характер впливу термічної обробки на формування структури та властивостей електро осаджених покриттів металами цинком, кадмієм, хромом, нікелем;

- визначити умови електро осадження та відпалу, що дозволяють отримувати покриття з покращеними корозійними властивостями для експлуатації в умовах Полтавської області.

**Об'єктом дослідження** є технологічний процес електро осадження покриттів металами.

**Предметом дослідження** є закономірності процесів впливу складу та структури на внутрішні напруження та корозійну стійкість електро осаджених покриттів металами.

**Методи досліджень.** Отримання покриттів проводили у заводських та лабораторних умовах. Твердість вимірювали на мікротвердомір ПМТ-3М. Дифракційні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-7. Структурні дослідження проводили на оптичному мікроскопі Olympus, електронних мікроскопах JEOL JSM-6510 (растрова мікроскопія) та Philips. Внутрішні напруження визначали на спеціально розробленій лабораторній установці. Корозійні випробування проводили гравіметричним методом шляхом занурення отриманих зразків у стандартні середовища.

**Наукова новизна.** Науково обґрунтовано закономірності зміни структури та властивостей покриттів у процесі електро осадження. При  $E < 0,33 E_{\text{пр}}$  (де  $E$  – перенапруження на катоді, а  $E_{\text{пр}}$  – перенапруження, що відповідає максимальній щільності струму) у покриттях утворюється моноблочна структура. У разі осадження нижче  $0,7 \dots 0,6 E_{\text{пр}}$  формується субзерниста структура. У електро осаджених покриттях з хромом і нікелем, отриманих при перенапруженнях  $E = 0,9 E_{\text{пр}}$ , утворюється пориста структура. У електро осаджених покриття цинком і кадмієм навіть при високих перенапруженнях комірчаста структура не формується. При перенапруженнях близьких до граничних зберігається субзерниста структура. Підвищення величини перенапруження призводить до зниження корозійної стійкості одержуваних покриттів внаслідок диспергування та збільшення активних центрів корозії.

**Теоретична та практична значущість** У роботі отримано дані про залежність швидкості корозії електролітичних покриттів кадмієм, цинком, нікелем та хромом від умов їх отримання та термічної обробки, які спрощують вибір матеріалів покриттів залежно від умов експлуатації. Встановлено, що одним із ключових факторів, що впливають на швидкість корозії у воді нафтогазових родовищ, що попутно видобувається, є рН середовища.

## 1 Стан питання та вибір напрямку досліджень

### 1.1 Виробниче обладнання, умови його експлуатації та методи захисту

Залежно від технологічних умов експлуатації використовують різні способи захисту машин та обладнання від корозії, проте універсального, що застосовується на всіх етапах процесу видобутку, транспортування і переробки, не існує.

Українську та зарубіжні машинобудівні компанії для боротьби з корозією виробничого обладнання застосовують три основні методи захисту: технологічний, фізичний і хімічний [1].

Використання інгібіторів корозії відносять до хімічних методів захисту, до технологічних - конструктивний вплив на корозійні чинники в обладнанні, такі як обмеження водотоку, обмеження доступу кисню, зменшення швидкості потоку, температури пластової рідини та інше, до фізичних - застосування протекторного захисту, корозійностійких матеріалів, а також використання захисних покриттів.

Кожен метод, застосований для захисту виробничого обладнання від корозії, характеризується своїми особливостями, перевагами і недоліками.

Хімічні методи базуються на застосуванні хімічних реагентів інгібіторів корозії. Класифікація інгібіторів приведена на рисунку 1.1.

Особливості застосування інгібіторів різного типу засновані на їх хімічних властивостях: бар'єрні інгібітори утворюють плівки різного роду на поверхні обладнання; нейтралізуючі – змінюють рН середовища; видалюючі - знищують компоненти - агресори, що знаходяться в середовищі; біоциди, які відносяться до інших інгібіторів, пригнічують дію сульфато-відновлюваних бактерій (СВБ).

До фізичних методів захисту відносять застосування корозійностійких матеріалів, що включають в себе леговані сталі та сплави. Прикладом використання корозійностійких матеріалів є виготовлення електропровідних відцентрових насосів (ЕВН) зі ступенями із матеріалу нірезіст, що містить до

30% нікелю, 5% хрому, 5,5% кремнію, 1,0% марганцю і 2,6% вуглецю. Виготовлення конструктивних елементів з подібних матеріалів підвищує стійкість до корозії і знижує відкладення солей, проте, їх застосування помітно підвищує вартість обладнання. Класифікація матеріалів, що застосовуються для підвищення корозійної стійкості обладнання, приведена на рисунку 1.2.

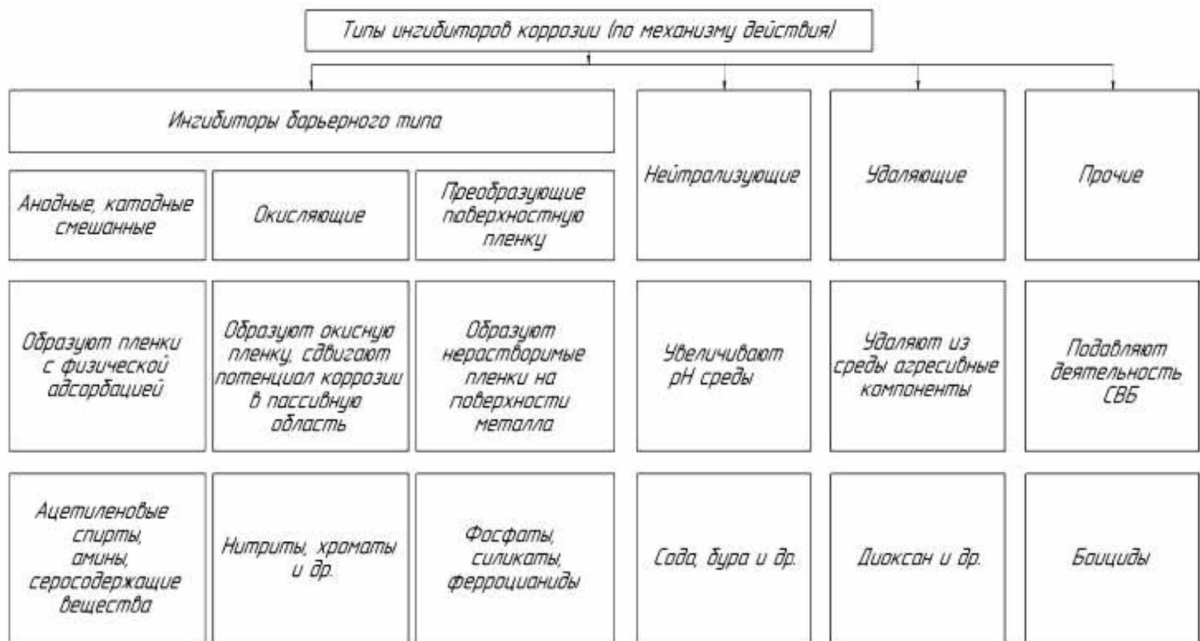


Рис. 1.1 – Класифікація інгібіторів корозії на основі механізму їхньої дії [2]

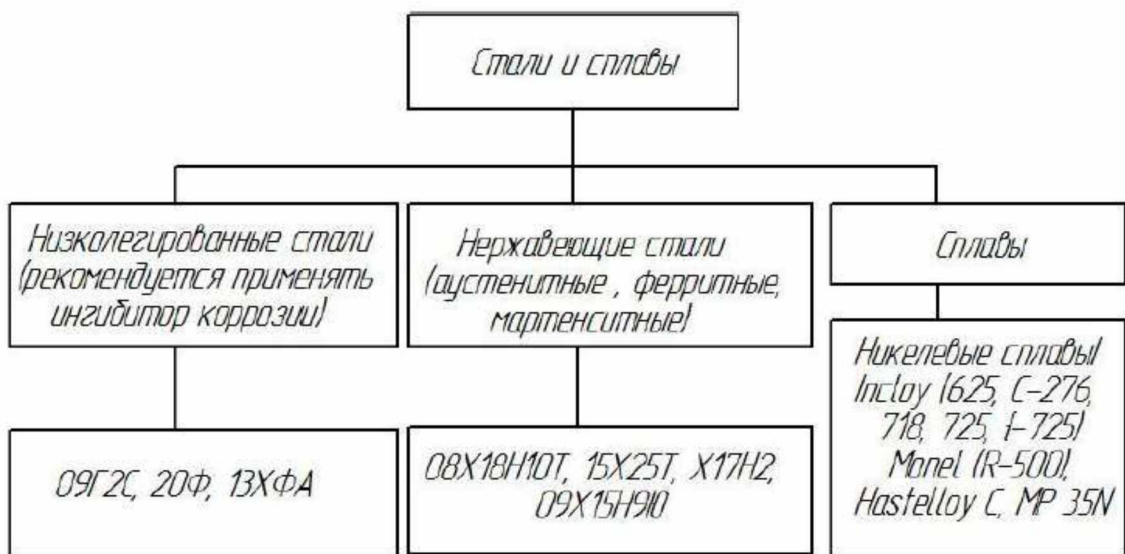


Рис. 1.2 – Класифікація корозійностійких матеріалів [3]

Фізичні методи боротьби з корозією включають в себе застосування

полімерів. До переваг такого методу відноситься: стійкість матеріалу до корозії, мала щільність і, як наслідок, мала вага виробу, низька адгезія матеріалу, відсутність гальванічних пар між матеріалами, невисока вартість. До недоліків слід віднести невисоку зносостійкість і не відпрацьованість технології повторного застосування полімерів після експлуатації в зимових умовах.

Також до фізичних методів відноситься протекторний захист, основною перевагою якого є відносно невисока вартість і, за умови правильного підбору, тривалість терміну експлуатації до 5 років. До недоліків відносяться збільшення габаритів установок і підвищені вимоги до підбору протектора. Для коректного підбору протектора потрібна повна інформація про електрохімічних властивостях матеріалу, що захищається, про властивості корозійного середовища, форми і розмірів пристрою, що захищається, фізичні властивості потоку та інших факторів.

Застосування захисних покриттів також відноситься до фізичних методів захисту. Покриття, що наносяться на вироби виробничого обладнання, можуть бути полімерними (епоксидні, нейлонові, поліуретанові та інші), а також металеві, що наносяться різними методами (гальванічними, плазмовими, електродугові та інші).

Існує кілька спеціалізованих технологій нанесення покриттів з нержавіючих сплавів на залізній, нікелевої основі, твердих сплавах, різних захисних металах, що володіють високою корозійною стійкістю.

## **1.2. Класифікація структури електроосаджених покриттів**

Структура гальванічних покриттів безпосередньо залежить від режимів електроосадження і природи осаджених металів [3]. Спираючись на функціональне призначення опадів, в промисловості прагнуть до отримання рівномірних по товщині щільних дрібнокристалічних покриттів, які мають хорошу адгезійну міцність. Для якісних покриттів характерна мала пористість, хороша корозійна стійкість, підвищена твердість і зносостійкість,

декоративний зовнішній вигляд [5, 6].

Результати численних досліджень говорять про істотні відмінності в структурі електроосаджених і металургійних металів і сплавів. Для гальванічних покриттів характерні шаруватість, зміна структурних характеристик по товщині, висока дисперсність і наявність великої кількості дефектів атомно-кристалічної будови. Ці та багато інших особливостей будови обумовлюють структурно-залежні властивості гальванічних покриттів [7, 8].

Існує кілька основних ознак класифікації структури гальванопокриття [4], на рис. 1.3 приведено один з видів їх класифікації [9, 10].

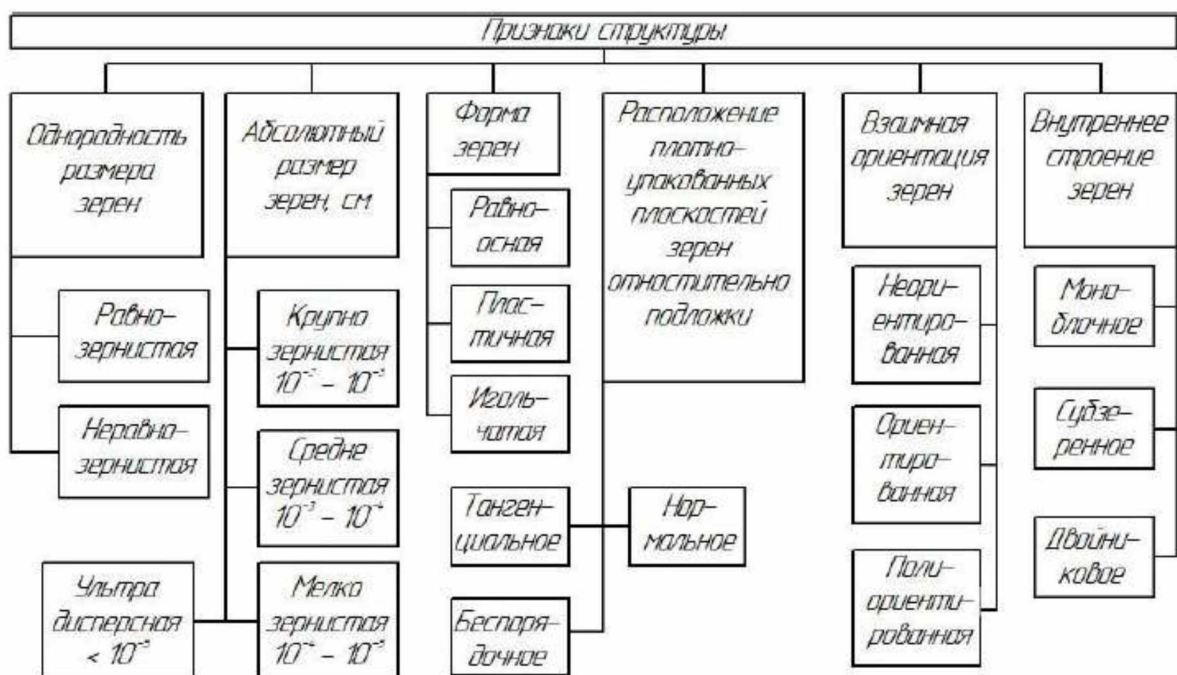


Рис. 1.3 – Класифікація кристалічних структур електролітичних покриттів

За однорідністю розрізняють покриття рівно зернисті і нерівно зернисті. Що стосується електро осаджених покриттів, то в більшості своїй їх структура – рівно зерниста.

Залежно від абсолютного розміру зерен розрізняють: крупно-, середньо- і дрібнозернисті покриття. Покриття прийнято називати дрібнозернистими, якщо розміри їх кристалітів  $10^{-5}$  см і менше,

середньозернистими -  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  та грубозернистими  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  см [11, 12]. Якщо покриття має розмір кристалітів, що не перевищує 100 нм, то воно вважається нанокристалічним і, згідно структурної класифікації, знаходиться між покриттями, що мають кристалічну структуру і аморфними [13, 14].

Форма кристалів електро осаджених покриттів має велике значення в характеристиці структурного стану. Зерна можуть бути різного виду: рівно вісні, голчасті та пластинчасті. Рівно вісні зерна мають порівнянні розміри за трьома напрямками, утворюються, як правило, в покриттях, одержуваних з електролітів, що містять колоїдні частинки і поверхнево-активні речовини, що представляють собою комплексні сполуки [9, 15]. Покриття кадмієм і цинком, осаджені із сірчаноокислих електролітів, мають характерну пластинчасту структуру [10]. Голчаста структура характерна для покриттів міддю [9, 10].

Формування стовбчатої або шаруватої структури електро осаджених покриттів залежить від розташування найбільш щільно упакованих площин кристалів. Грань з найбільш щільною упаковкою викликає бічне зростання, якщо зростає паралельно підкладці. Зростання по нормалі спостерігається тоді, коли грань з щільною упаковкою грань утворюється по нормалі до підкладки. У разі, коли швидкість росту кристалів перевищує швидкість їх зародження, утворюються ультрадисперсні покриття з хаотичною орієнтацією зерен [10].

Залежно від орієнтації кристалітів розрізняють наступні можливі умови утворення структур:

- зерна не мають взаємопов'язаних кристалографічних напрямків;
- неорієнтовані;
- більшість зерен мають єдине кристалографічний напрямок;
- орієнтовані;
- більшість зерен мають кілька напрямків орієнтації – поліорієнтовані [12, 15, 16, 17];

Залежно від внутрішньої будови кристалів можливі наступні форми

утворення структур: субзернисті структури; моноблочні структури, що представляють собою великі зерна без фрагментації; структури з двійниковою будовою [14].

У гальванічних покриттях з ГЦК ґратами досить часто зустрічаються двійники. Причому, така будова найчастіше спостерігається в осадженнях, що формуються за механізмом шаруватого зростання. Ультра дисперсні осадження, які не мають впорядкованої орієнтації, являють собою моноблочну структуру. У покриттях кадмію, заліза частіше утворюються субзернисті межі дислокаційного типу [12, 13, 16].

### **1.3. Дефекти кристалічної будови покриттів**

Дефекти кристалічної будови є невід'ємною частиною формування структури осаду. Вони виникають на різних стадіях формування покриттів і підрозділяються на спадкові, ростові і полікристалізаційні. Кількість і характер структурних дефектів визначаються природою металу і умовами електролізу [12, 18, 19].

Точкові дефекти впливають на багато властивостей електролітичних сплавів через свою значимість в дифузійних процесах, наприклад, число вакансій може перевищувати рівноважну концентрацію, особливо в осадженнях заліза, хрому, нікелю, міді [16, 19, 20]. Вакансії вельми рухливі, в зв'язку з цим їх досить важко спостерігати прямим способом. Зважаючи на це набуло поширення непряме вивчення по тому впливу, який чиниться ними на властивості гальванічних покриттів [20, 21, 22].

Як домішкові атоми в гальванічних покриттях найбільш часто присутні атоми водню і атоми металів, які входять до складу електролітів. Вони утворюють комплекси з вакансіями, тому що енергія зв'язку цих дефектів досить мала. Міжвузлові атоми найбільш часто зустрічаються в легкоплавких покриттях [22, 23].

У гальванічних покриттях поширеним типом лінійних дефектів є дислокації. З огляду на їх щільність ( $10^{-11} - 10^{-12} \text{ см}^{-2}$ ) [6, 19, 23] у багатьох

електроосаджених покриттях, можна провести аналогію з сильно деформованими металами. Характер дислокаційної структури тісно пов'язаний з основними процесами зростання покриттів [24, 24, 26]. Існує кілька причин виникнення дислокацій на початкових стадіях електро кристалізації, які призводять до порушення орієнтації зародків. Серед таких причин виділяють наявність дефектів підкладки та їх проростання, недосконале наростання шарів утворюються зародків на підкладці, погана підготовка поверхні катода. На наступній стадії освіти кристалічної структури виникнення дислокацій обумовлено некогерентним зрощенням окремих зародків, наростанням шарів, виділенням другої фази, а також включенням в зростаюче покриття домішок або легуючих елементів. Дислокації, що утворюються в цьому випадку, мають ростове походження [25, 26, 27].

Характер дислокаційної структури має тісний зв'язок з основними процесами зростання покриттів [25, 26, 27]. При розгляді кристалітів, зростаючих за механізмом періодичного шароутворення, слід зазначити, що основна частина дислокацій розташована на межі субзерен або шарів росту. Міждислокаційна відстань обернено пропорційно збільшенню кута орієнтації сусідніх субзерен. В межах субзерен щільність дислокацій значно вище, ніж в об'ємі [24, 25].

В електролітичних покриттях зустрічаються і поверхневі дефекти, такі як кордони зерен і субзерен, дефекти упаковки [19, 23]. Особливості формування електроосаджених покриттів з ГЦК і ГПУ ґратами, часто призводять до появи поверхневих дефектів деформаційного типу і двійникування. Цей феномен виникає порушенням послідовності розташування атомних шарів [26]. Механізм утворення двійників в електроосаджених покриттях можна описати попаданням зародків в двійникові положення, щодо попереднього шару, пов'язане з неузгодженим зародко утворенням [4, 28, 29].

Менш поширеними в гальванічних покриттях є дефекти упаковки. Але

ймовірність появи таких дефектів невелика і частіше спостерігається утворення двійників. При введенні адсорбованих добавок концентрація дефектів упаковки збільшується [23, 27, 30].

#### **1.4 Умови формування аморфних бінарних електролітичних сплавів**

Факторами, оперяються характер кристалічної структури одержуваних сплавів, є хімічний склад і показник поляризації катода. Дисперсність та дефектність структури незалежно від походження елементів, що осаджуються, збільшується з підвищенням ступеня поляризації катода або показника легування основного металу дуальним компонентом [31, 32, 33].

Досягаючи максимального насичення легуючого елемента, решітка основного металу стає метастабільною. Трансформація покриттів від кристалічного стану до аморфному відбувається тільки за умови зміни решітки основного матеріалу на 0,6 - 1% [34, 35, 36].

Рух до аморфному станом спонукає включення в покриття елементів неметалевої природи. В результаті чого відбувається розпорошення структури покриттів і формування яскраво вираженою граничної зони між розорієнтованими зернами [36, 37].

В процесі аморфізації сплавів при високому вмісті не метала в розчині їх іони адсорбуються на початковий осаджений шар атомів металу. Після розряду іонів на поверхні катода концентрація атомів не метала стає настільки велика, що вона не дозволяє атомам металу сформувати кристалічну решітку. Це тягне за собою формування аморфної структури [38, 39].

Оцінка впливу концентрації тугоплавкого елемента наведена в літературі [40, 41] на прикладі електрокристалізації сплавів заліза з вмістом молібдену 20%. Показано, що на електроді відбувається формування ультра дисперсних блискучих покриттів, які утворені кристалами, що не мають чіткої орієнтації і мають розміри, що не перевищують 0,05 мкм. Результати

рентгеноструктурного аналізу підтверджують, що аморфний стан сплаву, що містить близько 20% Мо, досягається шляхом диспергування його кристалічної структури. Показано, що при переході до від'ємних потенціалів електроосадження диспергування призводить до порушення періодичності кристалічної структури одержуваних осаджень. Дане явище стає причиною виникнення аморфної складової при даних режимах [42].

Вплив концентрації не метала в процесі аморфізації сплавів No-P викладено в джерелах [43, 44, 45].

### **1.5 Адгезійна міцність покриттів**

Адгезійна міцність покриттів або міцність зчеплення матеріалів підкладки покриттям, що наноситься, є однією з головних характеристик, що визначають можливість експлуатації виробів. Оцінюється адгезійна міцність в першу чергу візуально. Основними ознаками низької адгезії вважається наявність бульбашок, здуття і локальних відшарувань. Дані види дефектів можуть з'являтися на різних стадіях отримання, обробки та експлуатації покриттів.

Причиною виникнення таких дефектів можуть бути газові бульбашки, включення домішок при формуванні покриттів, активне виділення водню та інших газів при нагріванні покриттів, високі внутрішні напружень та інше. У виробничих умовах складно встановити справжню причину виникнення дефектів, тому вважається, що всі ці дефекти виникають через недостатнє зчеплення матеріалу покриття з основним металом.

Для запобігання зазначених вище дефектів ставляться такі вимоги до поверхні, що покривається матеріалу: вона повинна бути чистою, однорідною, без слідів забруднень, не повинно бути сторонніх включень. У літературі широко описані складності при нанесенні покриттів на такі метали, як алюміній, магній, нікель, титан, хром, які мають міцні оксидні плівки. Є складності при нанесенні міцно зчеплених покриттів на метали з високим вмістом молібдену, нікелю і хрому. Неоднорідність поверхні може

бути пояснена хімічними реакціями, що відбуваються в процесі технологічної підготовки, а також насиченням електроліту домішками в процесі електроосадження.

Щоб домогтися необхідної чистоти поверхні, на практиці застосовується спеціальна попередня підготовка, що передує нанесення покриттів. Використовуються різні прийоми знежирення, травлення, активації, нанесення підшарів.

А. Хасуй в своїх роботах надавав великого значення механічним зв'язкам при отриманні міцно зчеплених покриттів, наприклад, шляхом підвищення шорсткості поверхні основного матеріалу піскоструминної обробкою [46]. Виникає так званий анкерний ефект безумовно підвищує зчеплення основного металу і покриття, але в ряді літературних джерел зазначено, що найбільш важливу роль відіграють сили хімічної взаємодії компонентів металів, що вступають в контакт. Незважаючи на відсутність достовірної методики оцінки сил Ван-дер-Ваальса, вважається, що вони також впливають на міцність зчеплення матеріалу підкладки з покриттям.

В цілому, для забезпечення гарного зчеплення основного металу і покриття необхідно виконати ряд умов: правильно вибрати матеріал і товщину нанесених покриттів (враховуючи умови експлуатації виробів і вимоги до одержуваної структури), дотримати технологічну підготовку виробу до нанесення покриттів, використовувати справний, добре відрегульоване обладнання [ 47, 48].

У літературі відзначаються різні аспекти міцності зчеплення. Зокрема, відзначають, що необхідно враховувати адгезію покриття до підкладки, яка і являє собою основну частку сил зчеплення.

Деякі дослідники вважають, що підвищення величини адгезії відбувається тоді, коли кристалічну будову основного і осаждуваного металів ідентичні і відміна параметрів решіток не перевищує 2,5-12% [47, 49]. Наприклад, нанесення міді на латунну підкладку, або олов'яних покриттів на мідну основу і тому подібні поєднання. Ґрунтуючись на наявних відомостях,

стає зрозумілим технологічний прийом нанесення підшару з міді перед нанесенням ряду інших покриттів. У той же час відомі металеві контактні пари, які мають різний кристалічну будову, при цьому одержувані електроосадженні покриття мають високу адгезійну міцність, наприклад, нанесення цинку на сталеву підкладку.

Отже, спорідненість структури металу, що наноситься, і матеріалу підкладки для отримання міцно зчеплених з основою гальванічних покриттів не є єдиною і неодмінною умовою. Більш важливою можна вважати схильність металів, що утворюють систему підкладка - покриття, до взаємної дифузії внаслідок утворення твердих розчинів.

Виникаючі в процесі електроосадження внутрішні напруження також істотно впливають на міцність зчеплення покриття з основою [47 - 49]. При перевищенні внутрішніх напружень над силами зчеплення основи і покриття в процесі експлуатації може виникати відшарування осаджень. Наприклад, при циклічному знакозмінному згині може спостерігатися відшарування покриттів нікелем, що мають товщину 9-12 мкм, а при зниженні товщини до 1-3 мкм, при якому зменшуються внутрішні напруження, даний дефект не виникає [49, 50].

Згідно літературних даних, при меншій щільності струму в процесі нанесення покриттів спостерігається краще зчеплення з основою. Підвищення щільності струму і, як наслідок, великі швидкості осадження із застосуванням спеціальних добавок можуть оптимізувати процес електроосадження, однак слід звернути увагу при цьому на якість зчеплення покриття з основою.

## **1.6 Внутрішні напруження у покриттях**

Внутрішні напруження є значущою характеристикою електроосаджених покриттів. Залежність внутрішнього напруження в гальванічних покриттях від умов електролізу широко описані в літературі [5, 15]. Найчастіше передбачається зв'язок між утворенням метастабільних фаз,

включенням в осадження водню, інтеграцією кристалів і особливостей дислокаційної структури з появою внутрішніх напружень. Однак більшість авторів сходиться на тому, що основною причиною виникнення внутрішніх напружень в електроосадженні покриттях є точкові дефекти - вакансії і міжвузлові атоми [52, 53]. Знак внутрішніх напружень (розтяг або стиск) і переважний дефект в структурі осаджень обумовлені умовами електролізу і властивостями металу. Здійснювати контроль і регулювання внутрішніх напружень і отримувати осадження можливо зміною співвідношення дефектів і їх концентрації.

У роботах Ю. Гамбурга [18] відзначається, що електролітичні покриття після осадження знаходяться в стислому або розтягнутому стані. Стислі або розтягнуті покриття надають обернено пропорційний вплив на підкладку. Напруження розтягу, як правило, схильні до гальванопокриття залізом, радієм, марганцем, сплавами золота, кобальту і ряду інших металів. При показниках внутрішніх напружень, що перевищують 200 МПа, найчастіше відбувається розтріскування осаджень. Однак дане явище зафіксовано для покриттів, що мають товщину не менше 9 мкм. Легко плавні метали, такі як олово, вісмут, цинк і свинець, характеризуються внутрішньою напругою стиснення. Найбільш поширеним видом дефекту в таких осадженнях є відшаровування їх від підкладки і спучування, а не розтріскування, як в попередньому випадку.

Від умов електроосадження коефіцієнт внутрішніх напружень, що виникають в покриттях, має превалюючу залежність. Найчастіше спостерігається обернено пропорційна залежність внутрішніх напружень від температури і щільності струму і пряма пропорційна залежність від рН електроліту. Можливість варіації режимів електролізу дозволяє істотно знизити внутрішні напруження, що виникають в покриттях. Значення показників внутрішніх напружень переважачим чином залежать від конгломерації металевих і неметалевих домішок. Релаксація напружень під дією зовнішніх шарів осаджень відбувається в нижніх шарах покриттів

пропорційно їх потовщення. Таким чином, внутрішні напруження в поперечному перерізі покриттів зменшуються від підкладки до поверхні одержуваного осаду [57, 58].

Причини виникнення внутрішніх напружень досить різноманітні. Вони можуть виникати в момент зрощення ділянок, що виникли на першому етапі електро-кристалізації. Є дані, що внутрішня напруження зростають при злитті декількох зародків в один кристал. Слід також зазначити, що ділянки покриття до злиття зазвичай мають напруження стиску, що характеризуються наявністю сил поверхневого натягу, а після інтеграції напружень змінюють характер на протилежний [29].

Разом з цим внутрішні напруження корелюють з надлишковою енергією решітки, що визначається запасом пружних деформацій внаслідок перенапружень при електроосадженні металів. Таким чином, найбільші внутрішні напружень в осадженнях виникають при осадженні на режимах, близьких до граничних. Внутрішні напружень можна трактувати як термічні, якщо прийнятий можливим механізм переходу енергії порушеної іона в кристалічну решітку. Співвідносячи перенапруження з термічним впливом, вважаємо, що температура зовнішніх шарів решітки переходить від підвищення до зниження і дані шари стають розтягнутими.

Характерне місце серед інтегрованих в осадження речовин займає водень. Цей елемент, розчинений в покритті, дифузійним способом переміщається з покриття на поверхню або в основу. Створюються умови для розвитку внутрішніх напружень розтягу в результаті зменшення загального об'єму. У той же час водень може збиратися в мікропорах осаджень, спонукаючи в цьому випадку напруження стиску.

Таким чином, домішки і добавки неоднозначно впливають на характер внутрішніх напружень, викликаючи як їх зниження, так і підвищення. Напруження зменшуються в ситуації, коли вплив добавок діаметральний в порівнянні з іншими факторами. Типовим випадком зниження напружень розтягу в осадженнях є добавка сахарину в електроліт нікелювання.

Вплив домішок і точкових дефектів атомно-кристалічної будови аналогічно за своєю природою. Таким чином, міжвузлові атоми викликають мінусові напружень (стиснення), а мікро порожнечі і вакансії стимулюють розвиток позитивних напружень (розтягнення) [22, 24].

Всього в джерелах виділяють три типи електролітичних сплавів в залежності від їх природи: компоненти осібно осідають з позитивними внутрішніми напруженнями; з негативними внутрішніми напруженнями; індивідуальні, осадження яких мають внутрішні напруження різних знаків, як позитивні, так і негативні.

У разі паралельного осадження компонентів, які є тугоплавкими металами, як правило, відбувається диференціація структури покриттів і, як результат, зростання внутрішніх напружень по модулю. Одним з таких прикладів є зростання напружень розтягу від 80 до 650 МПа в покриттях в сплавах залізо-нікель з підвищенням концентрації заліза від 10 до 75% при однаковій їх товщині [31].

Якщо співосадження другого компонента призводить до формування двофазних систем, то одержувані на катоді покриття зазвичай характеризуються підвищеним рівнем внутрішніх напружень у порівнянні з однофазними, наприклад, в сплаві нікель-кобальт, отриманому з сульфаматних електролітів [51]. Це пов'язано з ультра дисперсністю двофазних сплавів, а також дефектністю їх кристалітів.

Сплави, компоненти яких мають індивідуальні осадження, що супроводжуються виділенням внутрішніх напружень різних знаків, представляють особливий інтерес. Напруження стиску, що викликаються міжвузлові атоми, компенсуються розтягуючими напруженнями, викликаними вакансіями, в результаті чого покриття, одержувані, в цьому випадку є мало напруженим [31].

Мало напружені покриття можна отримувати, регулюючи підбір добавок, речовин як органічного, так і неорганічного походження, що вводяться в електроліт. При цьому на величину і знак напружень діють

наступні фактори: збільшення числа дефектів решітки, з огляду на диспергування структури осаду; компенсація або каталізація впливу зазначених дефектів, що включаються в решітку основного металу атомів другого речовини.

Термообробкою покриттів можна зменшити внутрішні напруження без введення в електроліт присадок при стаціонарних умовах електролізу. Даний спосіб зняття внутрішніх напружень представляється найбільш перспективним для широкого використання у виробництві [60].

### **1.7 Формування структури електроосаджених покриттів при відпалі**

Експлуатація виробів з нанесеними покриттями часто пов'язана з їх роботою в умовах підвищених температур або із застосуванням термічної обробки, як технологічної операції виготовлення деталей для стабілізації механічних властивостей. Проведення досліджень в галузі вивчення внутрішньої будови і характеристик електроосадження покриттів на різних етапах відпалу має важливе практичне значення [45].

З більшою швидкістю і повнотою протікають процеси відпочинку при відпалі металів різних груп в порівнянні з природним старінням. На стадіях відпустки з причини малої енергії активації концентрація точкових дефектів прагнуть до рівноважної [33].

При  $T > 0,1T_{пл}$  в електроосаджених покриттях відбувається відпочинок і полігонізації, що призводить до підвищення їх твердості, пружності, міцності та пластичності. Даний ефект найбільш яскраво помітний в опадах, що формуються з чітко вираженою комірчастою структурою.

За даними електронної мікроскопії добре оформлені субзерна формуються в результаті низькотемпературного відпалу, після якого об'ємні стінки осередків стають вузькими. У багатьох сплавів зі збільшенням ступеня легування зростає ефект зміцнення при відпалі [24].

Зміцнення гальванічних покриттів в температурному діапазоні до

0,2ГПа пояснюється структурними особливостями, зокрема, високою рухливістю дислокацій при протіканні процесів полігонізації і фіксацією їх в стійких конфігураціях атомами домішок, що входять до складу електролітів (наприклад, наявність марганцю, хрому, нікелю, міді і інших компонентів в електроліті залізнення).

Максимальне значення міцності і пластичних характеристик досягається після відпалу, коли корозійна стійкість має мінімальні значення [15]. Збільшення активних центрів корозії (дефектів кристалічної будови) на стадіях полігонізації є основною причиною такої реакції.

При відпалі гальванічних покриттів, одержуваних з електролітів, що застосовуються на виробництві, фіксується деяке зміцнення. Дана особливість характерна для електролітичного покриття хрому, нікелю та їх сплавів. У зв'язку з цим відкриваються нові можливості для підвищення міцності покриттів за допомогою термічної обробки. Застосування дорекристалізаційного відпалу дозволяє підвищити твердість до 2,0 ГПа. Особливістю даної термічної обробки є підвищення пластичних властивостей покриттів. Такий ефект може бути пояснений міграцією водню з покриття в підкладку або на поверхню, з огляду на те, що вміст водню в електроосаджених покриттях може досягати 0,2-0,3 см<sup>3</sup>/г. Варіювання температурою і параметрами відпалу дозволяє вибрати оптимальний режим відпалу для найкращого поєднання властивостей.

## **1.8 Корозія та корозійна стійкість електроосаджених металів**

Корозійні процеси, що протікають в металах і сплавах, прийнято класифікувати за різними ознаками [27,3]:

- корозія атмосферна, підземна, біокорозія, газова, корозія в електролітах і неелектролітів, корозія під впливом блукаючих струмів поділяється по типу агресивних середовищ;

- корозія контактна, щілинна, міжкристалічна, корозія при неповному і змінному зануренні, при терті, під напругою поділяються за умовами

протікання корозійного процесу;

- корозія суцільна, рівномірна, нерівномірна, виборча, локальна, плямами, точкова, виразкова поділяються за характером руйнування.

Зазвичай виділяють три напрямки методів захисту від корозії:

- конструкційний;
- активний;
- пасивний.

Для зниження корозії в якості конструкційних матеріалів застосовують нержавіючі сталі і кольорові метали, проте даний підхід вельми витратний. До конструкційних методів можна віднести способи захисту від корозії шляхом ізоляції різними полімерними і гумотехнічними виробами.

Застосування активних методів боротьби з корозією спрямоване на зміну структури електричного шару за допомогою джерела постійного струму (станції електро-хімзахисту) [67]. Даний метод заснований на підборі необхідного електродного потенціалу захищеного металу для забезпечення експлуатації деталей обладнання в корозійній середовищі. Інший метод застосування протектора, що є анодом в утворюваній гальванопарі через більшу хімічну активність матеріалу. Цей виріб буде руйнуватися, оберігаючи об'єкт, що захищається.

В якості захисту від корозії також застосовуються покриття різними матеріалами, які перешкоджають розвитку корозії (пасивний метод). Одним з таких способів захисту є нанесення гальванічних покриттів [29].

На корозійні властивості гальванічних покриттів впливають особливості атомно-кристалічної будови покриттів і підкладки: наявність включень різної природи (органічних і неорганічних), адгезійні характеристики, морфологічні поверхні і внутрішні напруження, що виникають в процесі електролізу. На кінетику процесу утворення гальванопари, що виникає в процесі корозії, має суттєвий вплив структура покриттів. При застосуванні сплавів в якості захисних покриттів їх властивості залежать від хімічного і фазового складу одержуваних осаджень

[22]. Швидкість корозії залежить від хімічного складу середовища, вологості повітря (повітряна корозія), тривалості зволоження поверхні, температури та інших зовнішніх факторів [24].

Згідно ГОСТ 15150-69, встановлено умови експлуатації механізмів і машин відповідно до зовнішніми забруднюючими факторами, кліматичними особливостями регіону експлуатації. ГОСТ 9.039-74 встановлює критерії корозійної агресивності середовища, а також методи їх визначення. Не дивлячись на це, відомостей по оцінці агресивності природно кліматичних середовищ явно недостатньо. Відсутні дані з досліджень корозійної стійкості електролітичних покриттів в середовищах, які є водно-нафтовими емульсіями, або в попутно видобуваємих водах нафто-газових родовищ.

### **Висновки до розділу**

Проаналізовано існуючі способи протикорозійного захисту. Застосування більшості з них обмежується конструктивними особливостями деталей і вузлів, умовами експлуатації, а також економічною доцільністю.

При експлуатації машинобудівного обладнання одним з найбільш ефективних способів протикорозійного захисту є нанесення електролітичних покриттів. Досить широкий спектр застосовуваних захисних покриттів, а також можливість варіювання режимами електроосадження і термічної обробки дозволяють припустити можливість ефективного використання гальванопокриття для захисту від корозії машинобудівного обладнання,

На сьогоднішній день недостатньо даних по корозії електролітичних покриттів в середовищі попутно видобуваємих вод нафтогазових родовищ. У зв'язку з цим вважаємо за доцільне вивчення структури і корозійних властивостей електро осаджених покриттів, експлуатованих на нафтових родовищах Полтавської області, що мають різний склад попутно видобуваємих вод.

## **2 МЕТОДИКА Й ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

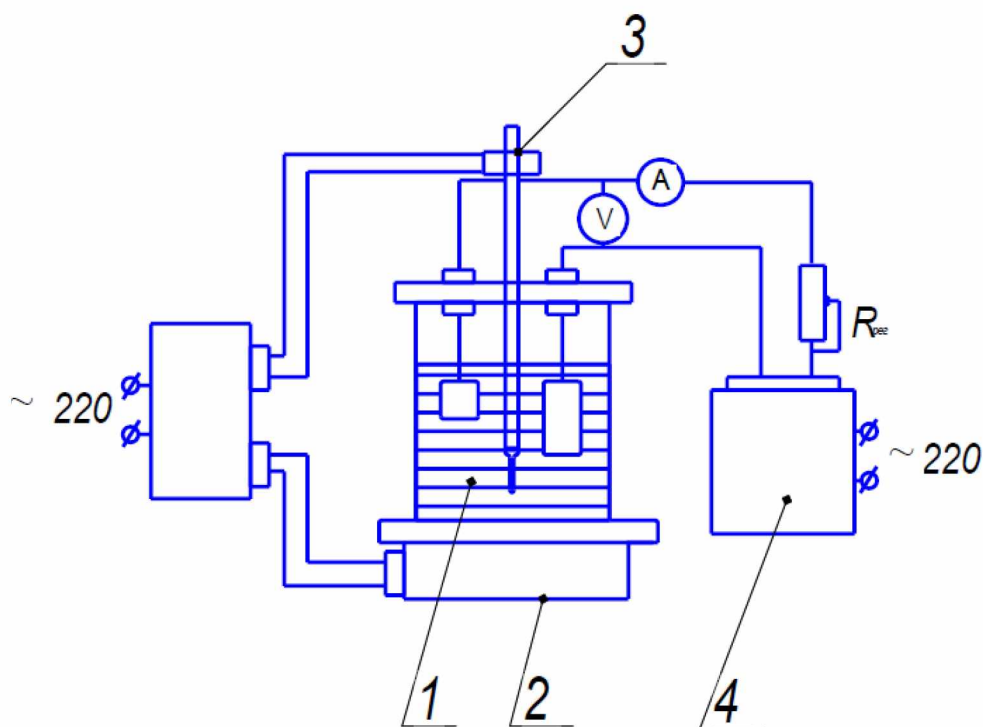
### **2.1 Обґрунтування вибору покриттів**

Хороші антикорозійні властивості і декоративний зовнішній вигляд визначили широке застосування нікелевих покриттів. Найбільш простий і зручний у використанні електроліт нікелювання - це сульфатний. Його використання обумовлене хорошою розсіюваною здатністю і високим виходом по струму [30]. При осадженні нікель-молібденових покриттів до складу нікелевого електроліту вводяться молібдат-іони згідно математичної моделі [31, 32]. В якості електроліту хромування був обраний електроліт на основі хромового ангідриду [33]. Незважаючи на високу токсичність і вибухонебезпечність, його застосування виправдане високою якістю одержуваних покриттів - міцністю, адгезією, зовнішнім виглядом. Даний електроліт дозволяє отримувати якісні покриття з високою адгезією. Покриття цинком і кадмієм добре зарекомендували себе при роботі в складних умовах, вони стійкі до морської води [34]. Зважаючи на це було прийнято рішення про їх використання в даній роботі. Покриття цинком і кадмієм осаджують з різних електролітів - простих і комплексних [35, 36]. Застосовуються сульфатні, фтороборатні, хлорамонійні, пірофосфатні, цінкатні і ціанідні електроліти. Найбільшою розсіюваною здатністю володіють ціанідні електроліти [37]. Дані електроліти відносяться до речовин IV класу небезпеки, але з них виходять найбільш якісні покриття, що забезпечують хороші захисні властивості. Дані електроліти дозволяють наносити покриття на поверхні складної конфігурації, в тому числі на складні корпусні деталі [38]. Застосування всіх позначених електролітів, крім нікелювання, реалізується в заводських умовах.

### **2.2 Отримання гальванічних покриттів**

Гальванічні покриття Cd, Zn, Cr, Ni і сплавами Ni-Mo отримували в виробничих умовах і лабораторії, використовуючи спеціальну установку

(рис. 2.1), до складу якої входить скляний стакан електролізер, встановлений на магнітну мішалку для забезпечення перемішування електроліту і підтримки його іонної сили, контактний термометр і джерело струму. Параметри електро осадження контролювали за допомогою мультиметра (амперметр, вольтметр), щільність струму регулювалася реостатом.



1 - стакан із термостійкого скла; 2 - магнітна мішалка; 3 – термометр;  
4 - джерело струму

Рис. 2.1 – Принципова електрична схема установки для електролізу

Покриття осаджували на зразки зі сталі 40Х, які мають площу 0,25 дм<sup>2</sup>. Аноди виготовляли з того ж металу, що і осаджений, для запобігання збідніння іонного складу використовуваних електролітів. Грунтуючись на аналізі літературних даних і виробничому досвіді, були обрані найбільш ефективні промислові склади електролітів [2, 39].

Побудова поляризаційних кривих в області промислових режимів отримання електролітичних покриттів дозволила поділити режими на умовно м'які, середні і жорсткі. Інтегральним показником при такому поділі вважали співвідношення перенапружень на катоді (E) до граничного перенапруження

( $E_{гр}$ ), значення якого відповідає максимальній щільності струму ( $i_{гр}$ ). Режими поділили на: до  $1/3 E_{гр}$  - м'які режими,  $2/3 E_{гр}$  - середні і далі, відповідно  $3/3 E_{гр}$ , жорсткі [40, 41]. Склади електролітів і режими осадження [42] наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Електроліти, що застосовуються для отримання покриттів, параметри електро осадження [40-43]

Покриття	Реактиви, що входять до складу електроліту, г/л	Параметри осадження
<i>Cd</i>	CdO (окис кадмію) – 20-40 NaCN (ціаністий натрій) – 80-130 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> (декстрин) – 1-2 NaOH (їдкий натрій) – 20-30	Температура – 15-30 °С Катодна щільність струму – 0,5-2 А/дм <sup>2</sup> + хроматування рН 4-4,5
<i>Zn</i>	ZnO (окис цинку) – 20-45 NaCN (ціаністий натрій) – 40-70 NaOH (їдкий натр) – 50-100 Na <sub>2</sub> S (сірчистий натрій) – 0,5-5 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> (гліцерин) – 3-5	Температура – 15-40 °С Катодна щільність струму – 0,5-3 А/дм <sup>2</sup> + хроматування рН 4-4,5
<i>Cr</i>	CrO <sub>3</sub> (хромовий ангідрид) – 220-250 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кислота сірчана) – 2-2,5	Температура – 40-60 °С Катодна щільність струму – 20-70 А/дм <sup>2</sup> рН 4-4,5
<i>Ni</i>	NiSO <sub>4</sub> (нікель сірчаноокислий) - 200-220 B(OH) <sub>3</sub> (кислота борна) – 25-30 NaCl (хлористий натрій) – 8-10	Температура – 50-60 °С Катодна щільність струму – 1,2-2,5 А/дм <sup>2</sup> рН 5-5,5
<i>Ni-Mo</i>	NiSO <sub>4</sub> (нікель сірчаноокислий) -150 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (молібдат натрію)- 1-10 KCl (хлорид калію) - 20 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (лимонна кислота) - 5	Температура – 20-60 °С Катодна щільність струму – 2-15 А/дм <sup>2</sup> рН 4-9,5

Під час приготуванні розчинів - електролітів застосовували реактиви марок ЧДА і ХЧ. Показник рН (таблиця 2.1) доводився до необхідного значення безпосередньо після розчинення всіх компонентів електроліту і подальшої фільтрації розчину. Рівень рН визначався за допомогою лабораторного рН-метра марки «Checker 1».

## **2.3 Структурні методи дослідження**

### **2.3.1 Світлова мікроскопія**

Для аналізу мікроструктури і металографічного визначення товщини отриманих покриттів застосовували світловий мікроскоп Olympus GX51F. Аналіз об'єктів проводили при прямому освітленні з граничним збільшенням 50-1000 разів, що дозволяє розрізнити та ідентифікувати структурні елементи покриттів: кордону зерен, пори, включення, тріщини. За допомогою об'єкт-мікрометра визначали товщину покриттів на поперечних шліфах.

Підготовка металографічного шліфа велася відповідно до традиційної технології, що включає вирізання зразка, закладення його в пластикову капсулу, шліфування і травлення спеціальними реактивами [44]. Склад реактивів наведено в [45].

### **2.3.2 Растрова електронна мікроскопія**

Растрова мікроскопія істотно розширює можливості для дослідження гальванічних покриттів. Завдяки їй, стає можливим вивчити морфологію поверхні зростання електролітичних осадів. Даний метод дозволяє вивчати злами покриттів, визначати наявність пористості, оцінити вигляд і ступінь корозійних пошкоджень. Застосовували растрову електронну мікроскопію, використовуючи скануючий мікроскоп JEOL JSM-6510A.

При приготуванні зразків з покриттями для растрової мікроскопії використовували металографічні методи, що застосовуються в світловій мікроскопії [45].

Особливий інтерес для дослідження покриття представляють методи просвічуваної електронної мікроскопії. За допомогою даного методу можна вивчати тонкі фольги і репліки. Дослідження методом тонкої фольги на просвіт і в режимі мікродифракції проводили на електронному мікроскопі Philips CM-12, що має прискорювальне напруження до 200 кВ.

Виготовлення тонкої фольги з електроосаджених покриттів має деяку специфіку. Спочатку на покриття наноситься захисний шар стійкого до кислого середовища полістирольного лаку. Потім хімічно розчиняється матеріал основи. Вибір кислот для розчинення підкладки визначається хімічним складом основи. Для сталі ми використовували суміші ортофосфорної і сірчаної кислот.

Товщина відокремленого покриття повинна становити близько 0,1 мм. Покриття вручну шліфували на абразивному папері, поступово зменшуючи її зернистість, як при класичному способі приготування мікрошліфів. Це не впливає на структуру покриття. Далі йшла стандартна методика приготування тонкої фольги, описана в літературних джерелах [46]

## **2.4 Методи дослідження механічних та експлуатаційних властивостей**

### **2.4.1 Оцінка корозійної стійкості покриттів**

Гальванічні покриттів наносяться на вироби з метою захисту від корозії і надання їм декоративного зовнішнього вигляду. Швидкість корозії таких покриттів залежить від великого числа зовнішніх і внутрішніх умов [47].

Оцінка швидкості корозійних процесів ведеться різними методами, які можуть дати як якісні, так і кількісні характеристики. Якісної оцінки швидкості корозії відводиться хоч і другорядна, але досить вагома роль. Вона показує характер і інтенсивність процесів корозії. Використовуючи якісні методи оцінки корозійних процесів, можна отримати уявлення про ступінь рівномірності корозії, її характер по виду продуктів корозії: зміна кольору реагентів, помутніння розчину, випадання осаду тощо [48].

Кількісна оцінка швидкості корозійних процесів базується на зміні механічних і фізичних характеристик матеріалів. Найбільшого поширення набув так званий гравіметричний (ваговий) метод оцінки швидкості корозії.

Даний метод може бути застосований лише в тому випадку, коли корозія є рівномірною. При цьому глибина проникнення корозії може бути прийнята пропорційно зміні ваги контрольного зразка [49].

Існує два різновиди оцінки швидкості корозії гравіметричним методом. Перша заснована на зменшенні ваги, коли продукти корозії легко видаляються з поверхні механічним або хімічним впливом, і друга - по прибутку, якщо продукти корозії видалити важко [37].

У даній роботі використовувався гравіметричний метод оцінки швидкості корозії по зменшенні маси. Контрольні зразки, що представляють собою пластини з нанесеним покриттям, зважували на лабораторних аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г, поміщали в корозійні осередки, виготовлені з поліетилену високого тиску (ПВД), і витримували протягом 30 діб [50]. Використовувалися три способи позиціонування зразків в корозійних осередках: з повним зануренням в корозійну середу, з частковим зануренням і завішування зразків в пароповітряної середовищі. Після закінчення експерименту зразки витягали з корозійних осередків. Після промивання і видалення продуктів корозії (ГОСТ 9.308-85) [51] знову проводили зважування та по зменшенні ваги оцінювали швидкість корозії [52].

#### **2.4.2 Визначення твердості**

Технологічно досить складно провести визначення характеристик міцності властивостей покриттів, так як відшарування від підкладки вони мають вкрай малу товщину, а при її збільшенні властивості змінюються. Покриття на підкладці при визначенні механічних характеристик вимагають введення коригувальних поправок для отримання об'єктивного результату. У зв'язку з цим вимір твердості (мікротвердості) приймає найважливіше

значення у визначенні механічних властивостей гальванопокриття. Даний метод має кілька незаперечних переваг, до їх числа відносяться: неруйнівний метод дослідження; простота випробувань; застосовність як для пластичних, та і для крихких матеріалів, можливість контролю всієї партії виробів [13].

У даній роботі визначення мікротвердості проводили відповідно до ГОСТ 9450-76 [53] за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3М за методом відновленого відбитка. Навантаження на індентор не перевищувала 100 г.

Для забезпечення достовірного результату, на який роблять значний вплив дефекти електроосадженого покриття: мікротріщини, пори, різного роду включення, поверхню попередньо труїли відповідними реактивами [54], що забезпечувало виключення можливості попадання індентора в дефект.

Мінімальною товщиною для вимірювання мікротвердості електроосаджених покриттів на приладі ПМТ-3М вважається 10 мкм. Проте для більш точного визначення мінімально допустимою товщиною покриттів, на яких вимірюється мікротвердість ( $l_{min}$ , мкм), з метою виключення впливу підкладки на отриманий результат вимірювання твердості, користувалися формулою (2.1) [55]:

$$l_{min} = \frac{(H_1 - H_2)d}{4200}, \quad (2.1)$$

де  $H_1$  - мікротвердість покриття;

$H_2$  - мікротвердість основи при діагоналі відбитка 10 мкм, ГПа;

$d$  - фактична величина діагоналі, мкм.

При дослідженні тонких покриттів, у яких товщина була менше глибини вдавнення пірамідки, користувалися формулою (2.2):

$$H_1 = H + \frac{H - H_2}{\left(\frac{d}{d - 4,591}\right)^{-1}}, \quad (2.2)$$

де  $H$  – мікротвердість комплекс основа + покриття, ГПа;

$H_1$  - мікротвердість досліджуваного осаду, ГПа;

$H_2$  - мікротвердість підкладки, як самостійного виробу, ГПа;

$d$  - діагональ відбитка, при вимірі комплексу основа + покриття, мкм;

$l$  - фактична товщина покриття, мкм.

Застосування цієї формули можливо в тому випадку, коли твердість підкладки нижче, ніж твердість вимірюваного покриття.

### **2.4.3 Оцінка адгезійної міцності покриттів**

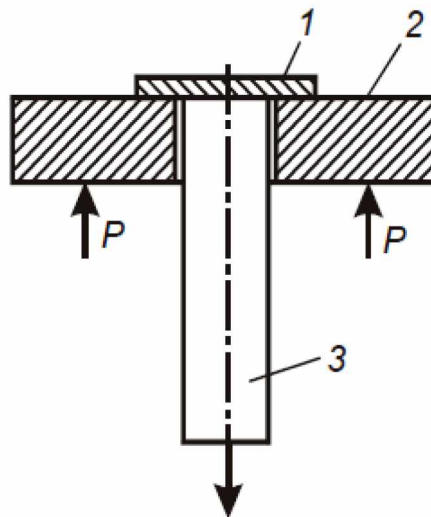
Однією з найважливіших характеристик, що визначають можливість експлуатації виробів з покриттями, є адгезійна міцність. Для оцінки даної характеристики існує безліч способів як якісних, так і кількісних. Згідно ГОСТ 9.302-88 метод контролю вибирають в залежності від складу покриття, при цьому враховуються властивості металу виробу і металу покриття, призначення та конструктивні особливості деталі [18].

В роботі адгезійну міцність досліджуваних покриттів з основою попередньо оцінювали методом нагріву [55]. Це якісний метод оцінки адгезійної міцності. Даний метод, згідно з ГОСТ 9.302-88, може бути рекомендований для будь-яких поєднань деталь-покриття за винятком виробів, паяних припоями з низькою температурою плавлення. Виріб з попередньо нанесеним покриттям піддають нагріванню до зазначеної в ГОСТ 9.302-88 температури з витримкою 1 год і охолодженням на повітрі. Міцність зчеплення вважається задовільною, якщо на поверхні після випробувань не візуалізується здуття і відшарувань.

Остаточну оцінку міцності зчеплення покриття з підкладкою оцінювали методом відриву [56].

Даний метод є одним з найбільш простих і доступних. Він складається в нанесенні електролітичного покриття на торець зразка, що представляє собою металевий штифт. Для відриву штифта використовують розривну машину (рисунок. 2.2). Даний метод має обмеження в застосуванні в основному через те, що необхідно отримувати покриття великої товщини, а також внаслідок ряду труднощів, що виникають при приготуванні зразків до

випробування.



1 - дослідне покриття; 2 - металева пластина; 3 - сталевий штифт

Рис. 2.2 – Принципова схема визначення міцності зчеплення методом відриву металевого штифта

На сьогоднішній день більш ефективним вважається застосування конічних штифтів.

З метою оцінки міцності зчеплення покриттів зі сталеву основою застосовують конічні штифти, які мають ухил 16-18°. Також необхідно забезпечити умова, при якому кут конуса штифта менше на 0,5-1,0° кута конуса посадкового отвору. Вибір діаметра торця штифта обумовлений співвідношенням, яке виключає зріз випробуваного покриття і забезпечує відрив відповідно до формули 2.4:

$$d_{\max} < 4 \cdot \left( \frac{\tau_{cp}}{\sigma_{отр}} \right) \cdot \left( \frac{l_{np}}{K_T} \right), \quad (2.3)$$

де  $\tau_{cp}$  - дотичні на зріз напруження;

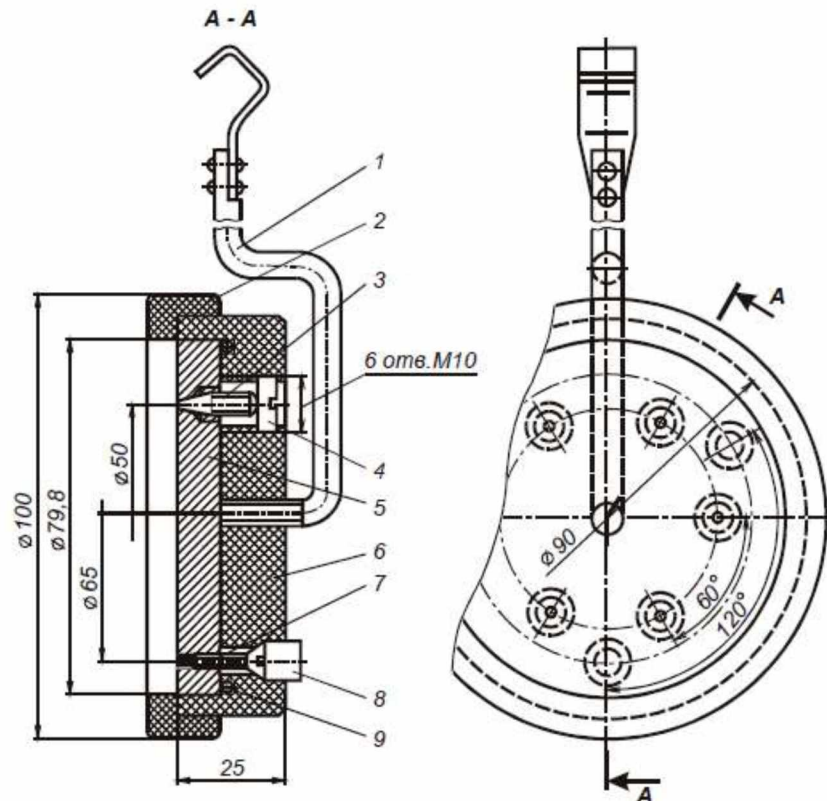
$\sigma_{отр}$  - нормальні на відрив напруження;

$l_{np}$  - максимальна товщина покриття, при заданих умовах електролізу;

$K_T$  – дослідний коефіцієнт відхилення діаметра торця штифта, що залежить від характеристик досліджуваних покриттів (крихкі –  $K_T=1,05-1,10$ ;

пластичні -  $K_T=1,10-1,15$ ).

Для оцінки адгезійної міцності (міцності зчеплення) в роботі використовувалося багато штифтове пристосування, (рисунок 2.3). Використання цього механізму дозволяє виключити вплив так званого крайового ефекту на адгезійну міцність.



1 - стрижень підвіски; 2- текстолітове кільце-екран; 3- штифт; 4- ебонітові різьбові пробки; 5 - зразок; 6 - текстолітовий корпус; 7 - гвинти; 8 - гумові заглушки; 9 - кільце ущільнювача

Рис. 2.3 – Зразок для визначення міцності зчеплення з основою в зборі з підвісним багато штифтовим пристосуванням

Для отримання достовірного результату при підготовці контрольних зразків необхідно враховувати наступне:

- склад, будова і властивості матеріалів зразка повинне відповідати матеріалами, які будуть експлуатуватися в реальних умов;
- при виготовленні штифтів необхідно забезпечити шорсткість поверхонь;

- штифти після притирання повинні вільно вилучатись під власною вагою;
- зібраний контрольний зразок піддається всім технологічним операціям підготовки та нанесення покриттів.

Визначення міцності зчеплення проводили на розривної машині методом розтягування, забезпечуючи точне позиціонування і центрування зразка за допомогою спеціального пристосування.

#### 2.4.4 Вимірювання внутрішніх напружень

У класифікації внутрішніх напружень (ВН) згідно з критерієм  $K_{\Pi}$ , запропонованого М. Я. Поперек [53], все електроосадженні метали діляться на три групи (таблиця 2.2). Застосування такої класифікації можливо тільки до покриттів, які не мають складних органічних присадок в складі електроліту і отриманих при стаціонарних режимах осадження. Комбінований критерій знака внутрішньої напружень дає можливість встановити знак внутрішньої напружень, що виникає в металі покриття при його електро кристалізації. Даний критерій враховує вплив як фізичної природи металу, так і умов його електроосадження. Критерій  $K_{\Pi}$  виведений із залежності від температури плавлення, валентності, атомної маси, електродного потенціалу і щільності осаджуваного металу і носить розрахунковий характер[59]:

$$K_{\Pi} = \sqrt{\frac{\Delta U z E \rho}{A}}, \frac{\text{Дж}^{1/2} \text{В}^{1/2}}{\text{см}^3}, \quad (2.4)$$

де  $\Delta U$  - теплота плавлення;

$z$  – валентність;

$A$  - атомна маса;

$\rho$  - щільність;

$E$  - потенціал осадження.

Таблиця 2.2 – Структура та внутрішні напруження електроосаджених металів [53]

Група металів	$K_{\Pi}$	Метали	ВН, МПа	Зерно, см	Основний точковий дефект
1	7-40	Хром, платина, залізо, кобальт, нікель, родій, рутеній	+ (100-1100)	$10^{-4} - 10^{-6}$	дефекти Шотткі (Вакансії)
2	2-11	Мідь, золото, срібло, галій, сурма	$\pm$ (10-200)	$10^{-3} - 10^{-5}$	вакансії або міжвузлові атоми
3	1-5	Цинк, кадмій, свинець, індій, олово	-(1-80)	$10^{-2} - 10^{-3}$	дефекти Френкеля (міжвузлові атоми)

Характерною особливістю металів першої групи є формування міцних міжатомних зв'язків, які осідають з високим перенапруженням на катоді. У таких покриттів превалюючими є високі внутрішні напруження розтягу. Слабкі міжатомні зв'язку при електрокристалізації в поєднанні з низькими перенапруженнями на катоді характеризують третю групу металів. Формування таких покриттів супроводжується невисокими значеннями внутрішніх напружень стиску. Характерним для другої групи металів може бути як наявність сильних міжатомних зв'язків при електроосадженні з низьким перенапругою, так і слабких зв'язків при високому перенапруженні. У покриттях такого типу в рівній мірі можуть спостерігатися внутрішні напруження стиску і розтягу [39].

Існує кілька способів визначення внутрішніх напружень. У даній роботі вимір цього параметра проводили методом лазерної голографічної інтерферометрії за схемою гнучкого катода [11]. Спеціально розроблена

установка включає в себе електролітичну комірку з гнучким катодом і голографічний інтерферометр. Для фіксації інтерферограм реалізована оптична схема вневісевої голографії.

Інтерферограми були отримані методом двох експозицій, тобто на одну і ту ж фотопластинку послідовно експонували дві голограми зразка в його різному стані - первісному і зміненому, наприклад, до і після електролітичного покриття. При прояві фотопластинки видно наступна картина: на тлі зображення поверхні зразка спостерігається система муарових смуг, що дають інформацію про зміни, що відбуваються в об'єкті між експозиціями. Розшифровка отриманої інтерференційної картини ґрунтується на тому, що катод гальванічної комірки представляється плоскою жорстко затисненою консольної балкою. При впливі внутрішніх напружень осаджень вигин катода відбувається в напрямку, перпендикулярному фотоплатівці, тобто відбувається зміщення кінця балки уздовж вісі  $W$  (рисунок 2.4, а). На рис. 2.4 приведено схематичне зображення системи муарових смуг на інтерферограмі. За нульову ( $n = 0$ ) прийнята світла смуга, яка примикає до установчого затискача, який не зазнав переміщень. Кожна наступна смуга нумерується по порядку ( $n = 1, 2, 3$  і т.д.).

Величина прогину зразка  $W_n$  безпосередньо пов'язана з порядковим номером смуги  $n$  співвідношенням Веста [31]:

$$W_n = \frac{n\lambda}{(\cos\alpha + \cos\beta)}, \quad (2.5)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі лазерного променя;

$\alpha$  - кут спостереження, визначається нормальним положенням по відношенню до фотопластинки і напрямком предметного пучка;

$\beta$  - кут освітлення, визначається нормальним положенням по відношенню до фотопластинки і напрямком опорного пучка.

Довжина хвилі в експериментальній установці  $\lambda = 0,6325$  мкм,  $\alpha = 18^\circ$ ,  $\beta = 22^\circ$ . Звідси випливає, що для оцінки деформації зразка в будь-якій точці досить знати порядок інтерференційної смуги і підставити його в формулу, а

потім по відомим методам обчислити величину внутрішніх напружень з точністю до 0,3 МПа.

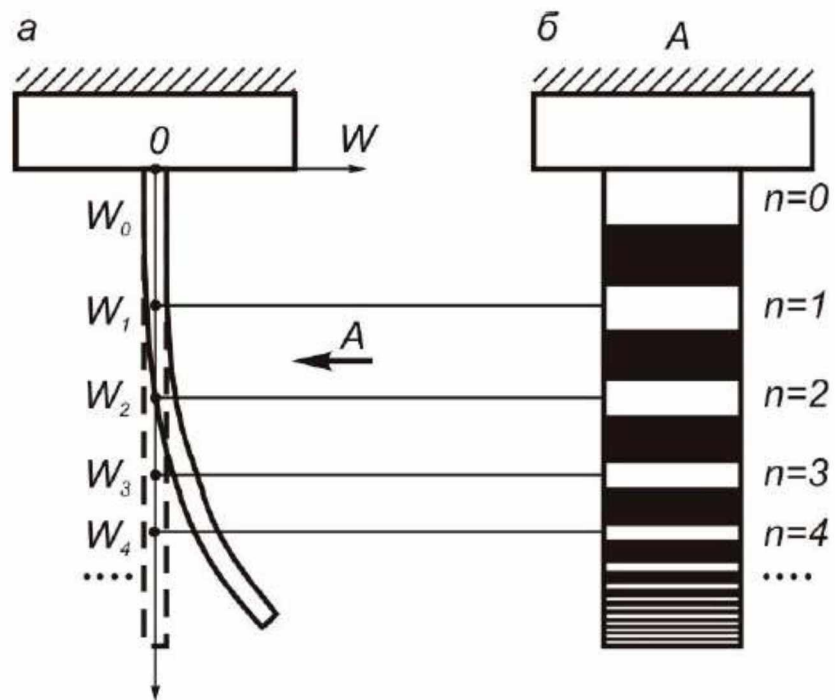


Рис. 2.4 – Схематичне зображення інтерферограми від вигину зразка-катода

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Структура електроосаджених металів

Як показав літературний огляд, вивчення структури і властивостей електроосаджених металів присвячена велика кількість робіт, проте дослідники більшою мірою розглядали структуру і властивості покриттів безпосередньо після осадження. Лише в деяких роботах, вивчалася термічна обробка електролітичних покриттів.

У роботі досліджувалися зразки покриттів, отриманих на сталевих підкладках зі сталі 40Х. Товщина покриттів становила 9-12 мкм, що відповідає рекомендованій товщині нанесення покриттів з метою надання їм захисних властивостей.

При дослідженні структури отриманих покриттів за допомогою електронної мікроскопії було встановлено, що матеріали, що вивчаються в даній роботі, можуть кристалізуватися з різного типу структурою. Умови електро-кристалізації і формувальний тип структури приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Структура покриттів після осадження

Підгрупа	Матеріал	Формована структура в залежності від умови електроосадження		
		Комірчаста	Субзерниста	Моноблочна
I	хром	жорсткий	середній	м'який
	нікель	жорсткий	середній	м'який
II	цинк	не утворюється	Жорсткий, середній	м'який
	кадмій	не утворюється	Жорсткий, середній	м'який

Хром і нікель, метали, що мають порівняно високу температуру плавлення, що відносяться до першої підгрупи, при осадженні на режимах поблизу граничного струму (жорстких) утворюють покриття з комірчастою

структурою. Дана структура являє собою відносно вільні від дислокацій об'єми, які розділені між собою ділянками з високою щільністю сплетіння дислокацій. Розміри комірок спів мірні з їх межами. При «пом'якшенні» режимів електролізу і досягненні перенапруг на катоді в межах  $(0,33-0,66) E_{тр}$  межі стають плоскими дислокаційними стінками, і відзначається наявність субзереної структури. Подальше зниження катодної поляризації призводить до зменшення щільності дислокацій в субмежах. При  $E < 0,33E_{тр}$  осадження покриттів характеризується моноблочною структурою, яка представляє собою крупне зерно без фрагментації.

Середній розмір зерна, що отримується при осадженні при різних режимах, наведено в таблиці 3.2

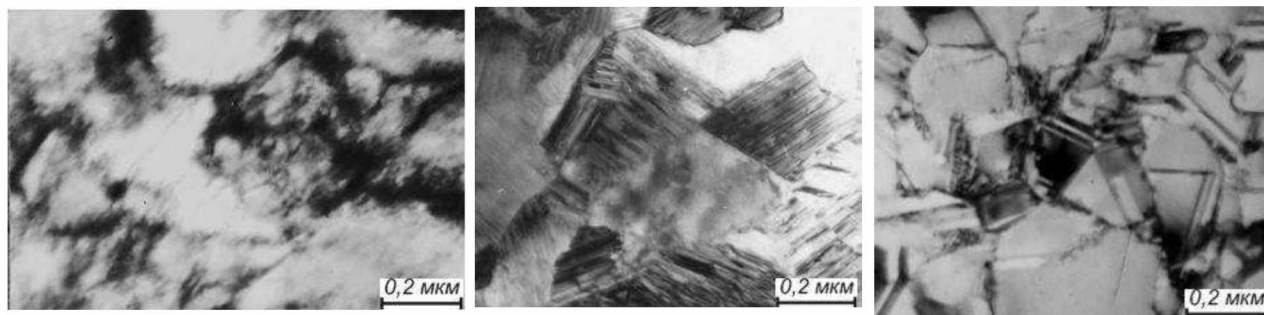
Таблиця 3.2 – Середній розмір зерна, що отримується при осадженні покриттів при різних режимах

Матеріал	Тип структури	Середній розмір зерна, мкм
Хром	Комірчаста	$10^{-3} - 10^{-4}$
	Субзерниста	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочна	$10^{-1}$
Нікель	Комірчаста	$10^{-3} - 10^{-4}$
	Субзерниста	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочна	$10^{-1}$
Цинк	Субзерниста	$10^{-3} - 10^{-3}$
	Моноблочна	$10^{-1}$
Кадмій	Субзерниста	$10^{-3} - 10^{-3}$
	Моноблочна	$10^{-1}$

Характерні типи структур представлені на рисунку 3.1 на прикладі покриттів нікелем.

Аналіз морфології поверхні проводили за допомогою растрової електронної мікроскопії. Приклади структури і морфології поверхні

одержуваних покриттів наведені на рисунку 3.2.

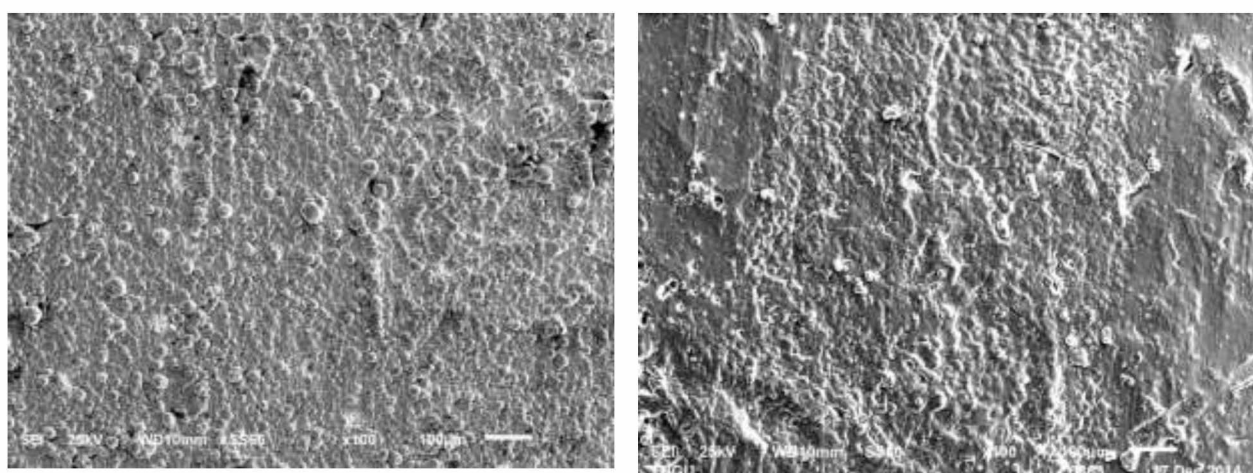


а

б

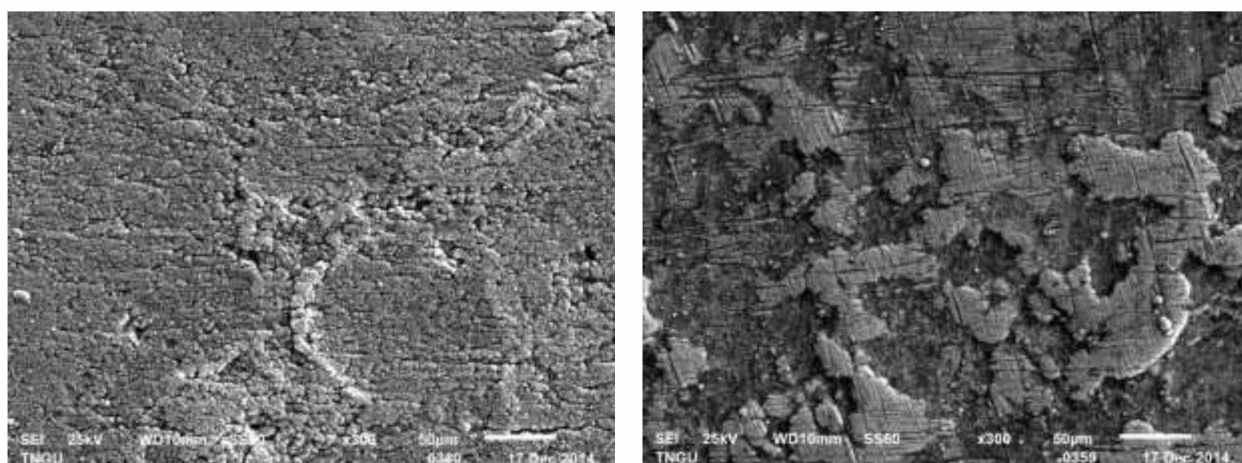
в

Рис. 3.1 – Структура осаджень нікелю після різних умов електроосадження: а) комірчаста; б) субзерниста; в) монокристална



а

б



в

г

Рис. 3.2 – Морфологія поверхні покриттів: а) кадмієм; б) цинком; в) хромом; г) нікелем.

Цинк і кадмій, метали другої підгрупи, що мають порівняно невисоку

температуру плавлення, при формуванні опадів на м'яких режимах мають моноблочну структуру, яка характеризується наявністю окремих дислокацій або груп дислокацій, не пов'язаних між собою. При перенапруженнях спостерігається вже субзерниста структура. Необхідно відзначити, що при електроосадженні легкоплавких металів, що мають комбінований критерій внутрішньої напружень  $K$  від 1 до 5, формування пористої структури неможливо.

Комірчаста структура формується тільки в металах з відносно високою температурою плавлення, комбінований критерій внутрішніх напружень яких  $K$  лежить в інтервалі від 7 до 40. Електроосадження таких металів супроводжується утворенням значних внутрішніх напружень, які сприяють мікропластичній деформації при електрокристалізації. У металах з високими значеннями енергії дефектів пакування комірчаста структура досягається легше, при значно нижчих перенапруженнях.

### **3.2 Внутрішні напруження у формованих покриттях**

Електролітичне осадження покриттів проходить в умовах, далеких від рівноважних, внаслідок чого при отриманні покриттів утворюються внутрішні напруження. Природа утворюються внутрішніх напружень, так само як і їх величина, визначається умовами електро кристалізації і типом нанесених покриттів. Внаслідок високих внутрішніх напружень в покриттях може спостерігатися розтріскування, підвищення пористості, відшаровування від підкладки і, як результат, зниження захисних властивостей. З огляду на вище викладене, вивчення внутрішньої напружень в електролітичних покриттях, зокрема умов їх виникнення і способів релаксації, становить значний інтерес, як з теоретичної, так і практичної точки зору.

При оцінці внутрішніх напружень методом голографічної інтерферометрії було встановлено, що покриття кадмієм і цинком формуються з внутрішнім напруженням стиснення, а покриття нікелем і хромом - з внутрішнім напруженням розтягу. Для усунення внутрішніх

напружень і стабілізації властивостей покриттів застосовували термічну обробку, зокрема відпал. Відпал покриттів призводить до трансформації їхньої структури.

При відпалі металів з відносно високою температурою плавлення, які після електро кристалізації мають пористу структуру, відбувається трансформація осередків субзерна з істотною розорієнтацією. Проводячи аналогію зі стадіями збиральної і вторинної рекристалізації в деформованих металах, подальший відпал веде до зростання рекристалізованих зерен.

Структурні зміни в металах з комбінованим критерієм внутрішніх напружень  $K_{II}$  в інтервалі від 7 до 40, із субзернистою структурою, одержані при середніх режимах, мають такі особливості: при порівняно низьких температурах відпалу спостерігається полігонізація, конкуруюча з рекристалізацією; при підвищенні температури відпалу полігонізація є початкову стадію рекристалізації. Проводячи аналогію зі значно деформованими металами, можна вважати, що в першому випадку субзерна мають малорухливі межі з малими кутами орієнтування, а перерозподіл дислокацій відбувається переповзанням і поперечним ковзанням, тобто утворюється структура, яка сприяє формуванню центрів рекристалізації. Другий варіант передбачає, що нові субмежі мають більш високі кути орієнтування, ніж в першому, що обумовлено підвищенням ролі консервативного ковзання дислокацій. Міграція таких меж призводить до перетворення субзерен в центри рекристалізації [63].

У електроосадженні покриттях з відносно високою температурою плавлення, осаджених на м'яких режимах і характеризуються моноблочною структурою, при відпалі спостерігається класичний розвиток процесів полігонізації, коли перерозподіл дислокацій призводить до утворення розділених малокутових меж субзерен, а потім, при рекристалізації, формуються нові зерна з більш досконалою структурою, ніж вихідні, оточені висококутовими межами.

### 3.3 Властивості електроосаджених металів

При аналізі знімків поверхні досліджуваних покриттів (рисунок 3.2) слід зазначити, що покриття суцільні, що повторюють морфологію поверхні підкладки, мають характерну структуру поверхневого шару, пори не візуалізуються. Можна вважати, що товщина покриттів забезпечує необхідний захист від корозії.

Попередньо проведене корозійне випробування методом накладення фільтрувального паперу також показало відсутність наскрізних пір в покриттях.

У роботі проводилося вимірювання мікротвердості покриттів. Результати вимірів наведені на рис. 3.3 і 3.4.

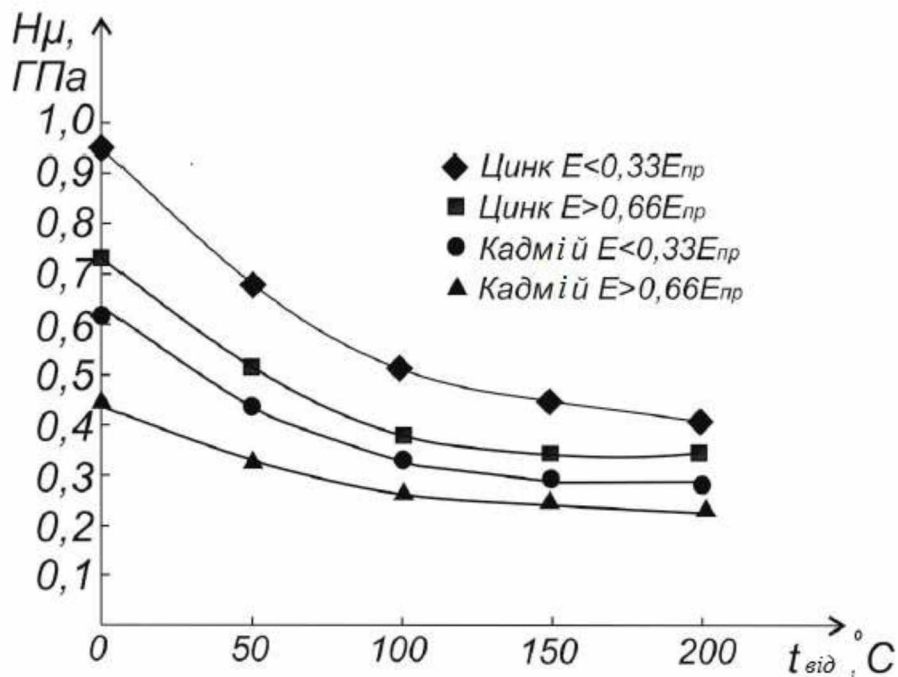


Рис. 3.3 – Мікротвердість покриттів цинком і кадмієм залежно від температури відпалу

Вивчаючи поведінку мікротвердості металів, що мають низьку температуру плавлення, можна вважати, що внаслідок низької гомологічної температури процеси повернення і полігонізації в даних металах будуть протікати вже при кімнатній температурі в процесі електролізу.

Відпал покриттів, проведений в даній роботі, прискорює ці процеси і супроводжується зниженням твердості. Залежність мікротвердості покриттів цинком і кадмієм, отриманих при різних режимах електроосадження, від температури відпалу показана на рис. 3.3.

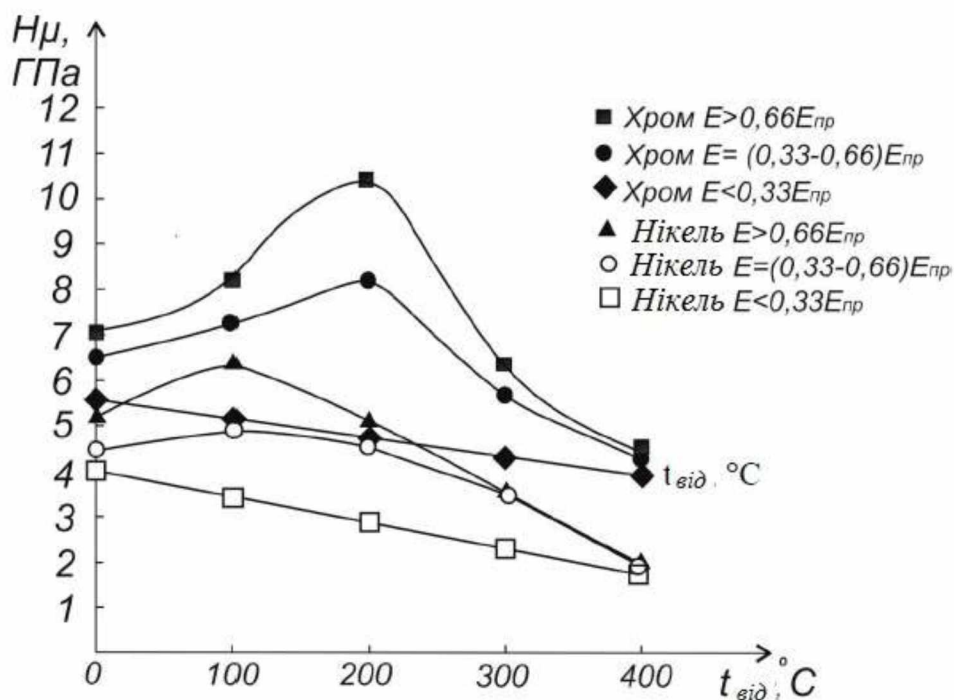


Рис. 3.4 – Мікротвердість покриттів нікелем і хромом залежно від температури відпалу

Інша ситуація спостерігається у випадку з покриттями хромом і нікелем. При класичному розвитку процеси повернення і рекристалізації повинні супроводжуватися зниженням твердості, проте в разі покриттів нікелем і хромом (рисунок 3.4) експериментальні результати визначення мікротвердості показують, що відпал покриттів з комірчастою структурою на ранніх стадіях полігонізації супроводжується зміцненням, яке пояснюється перерозподілом рухливих дислокацій та закріпленням їх в більш стабільних конфігураціях атомами домішкових компонентів, що входять до складу промислових електролітів [33].

На більш пізніх стадіях полігонізації твердість знижується і при рекристалізаційному відпалі відбувається розміцнення покриттів.

Якщо відпалу піддаються покриття, що мають після електролітичного покриття субзернисту структуру, то ефект зміцнення при полігонізації проявляється в меншій мірі, ніж в покриттях з комірчастою структурою, оскільки покриття з субзернистою структурою відрізняються від комірчастої зниженою щільністю дислокацій. Однак, як зазначалося вище, внаслідок придушення рекристалізації полігонізації в покриттях з субзернистою структурою, розміцнення відбувається при більш високих температурах відпалу.

Нарешті, в покриттях з моноблочною структурою, відповідно до класичного розвитку структурних перетворень при відпалі, відбувається зниження твердості на всіх стадіях полігонізації і рекристалізації [25].

Згідно [33] умови електроосадження в значній мірі впливають на утворення внутрішніх напружень в електролітичних покриттях.

На рисунку 3.5 приведена залежність внутрішніх напружень (ВН) отриманих покриттів від умов електроосадження.

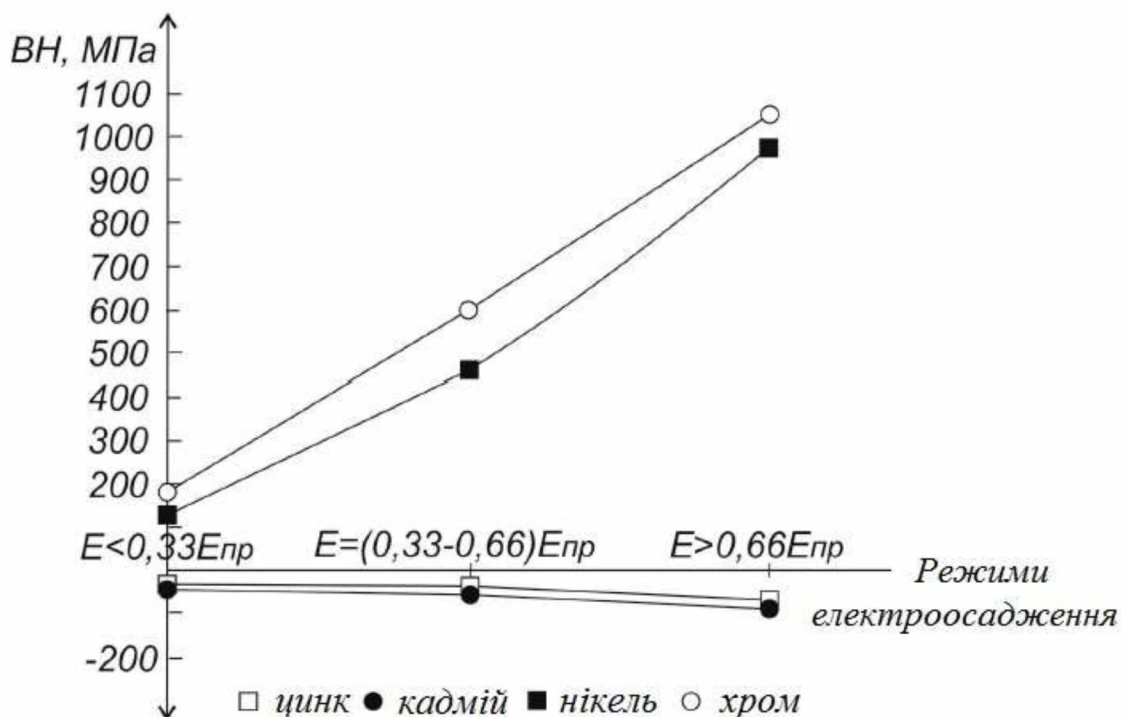


Рис. 3.5 – Зміна внутрішніх напружень (ВН), що виникають у покриттях, залежно від умов електроосадження

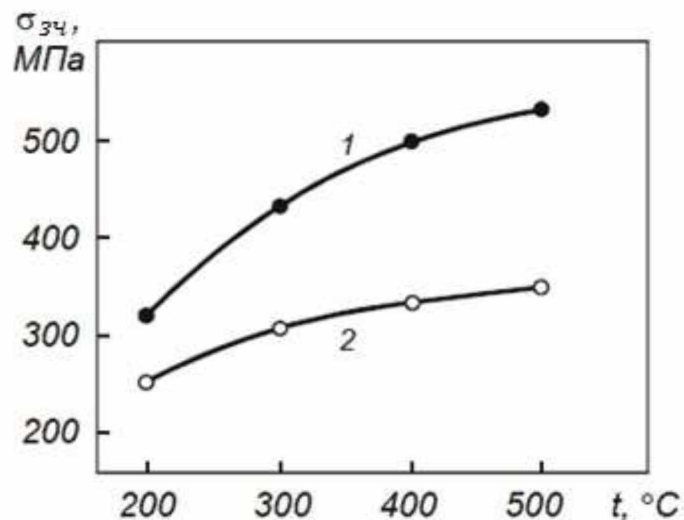
При «посиленні» умов електролізу спостерігається зростання внутрішніх напружень, причому для металів, що мають низьку температуру плавлення (цинк і кадмій), спостерігається зростання напружень стиску, а для металів, що мають високу температуру плавлення (нікель і хром) - зростання напружень розтягу.

Відпал зразків призводить до зниження внутрішніх напружень [24, 35].

При оцінці експлуатаційних характеристик покриттів також приділялася увага адгезії.

Для кількісної оцінки адгезійної міцності використовували метод відриву конічного штифта.

В процесі проведення досліджень було припущено, що попередня термічна обробка підкладки впливає на міцність зчеплення з покриттям. Результати оцінки міцності зчеплення підкладки з покриттям наведені на рисунках 3.6 і 3.7.



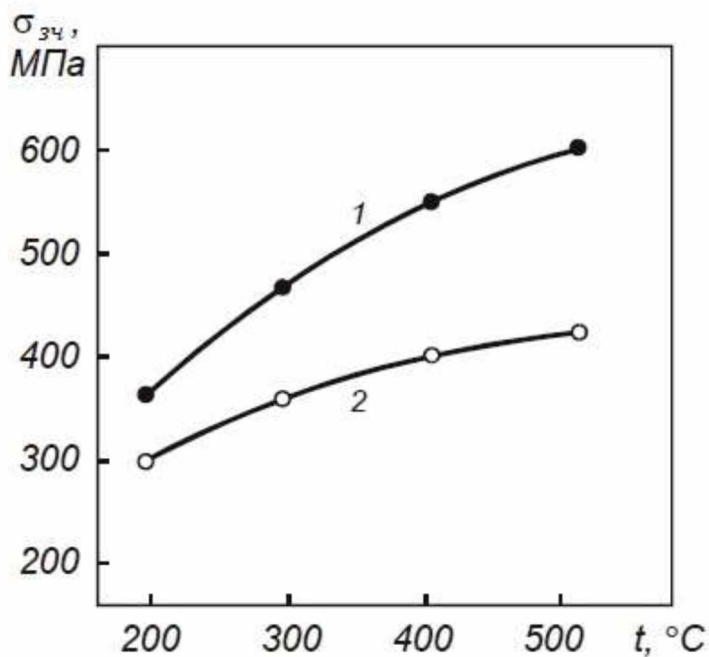
1 - сталь 40X після гартування;

2 - сталь 40X після гартування і відпуску при 300°C

Рис. 3.6 – Міцність зчеплення покриттів хромом з основою зі сталі 40X в залежності від температури відпалу

Підвищення адгезійної міцності при відпалі досягається інтенсифікацією дифузійних процесів за рахунок створення в контактують

матеріалах «основа-покриття» надлишкової концентрації вакансій в процесі попередньої термообробки основи і при електроосадженні покриттів.



1 - сталь 40X після гартування;

2 - сталь 40X після гартування і відпуску при 300°C

Рис. 3.7 – Міцність зчеплення покриттів нікелем з основою зі сталі 40X в залежності від температури відпалу

У роботах [48] описується дія так званого «вакансійного насоса», коли атоми іншої речовини як би затягуються всередину кристалічної решітки потоком вакансій до межі розділу. Потужність такого насоса визначається концентрацією вакансій. Причому як в покритті внаслідок електрокристалізації зі значним перенапруженням, так і в основному металі після гартування існує значний надлишок зазначених дефектів у порівнянні з рівноважним станом.

### 3.4 Корозійна стійкість електролітичних покриттів

Випробування на корозійну стійкість проводили в корозійних комірках, наповнених попутно видобуваемими водами родовищ, а також в контрольних середовищах, використовуючи гравіметричний метод. Склад корозійних

середовищ наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Склад корозійних середовищ

Середовище	Вміст іонів, мг/л								Сумарна мінералізація	
	pH	Cl	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K	Fe <sub>3</sub>	мл/г	мг-екв/л
Миргородське	8,0	5751	3416	5,6	72	7,8	4919	0,08	14171	419

Контрольні, згідно ГОСТ 9.905-2007

3% NaCl /(pH7);

3% NaCl + CH<sub>3</sub>COOI (pH 4,97)

При аналізі результатів експерименту було встановлено, що найбільша швидкість корозії була у зразків, що випробовуються на корозійну стійкість на розділі середовищ (рідина - пароповітряний простір). Дані умови експерименту були прийняті для подальших досліджень, як найбільш жорсткі з точки зору експлуатації покриттів.

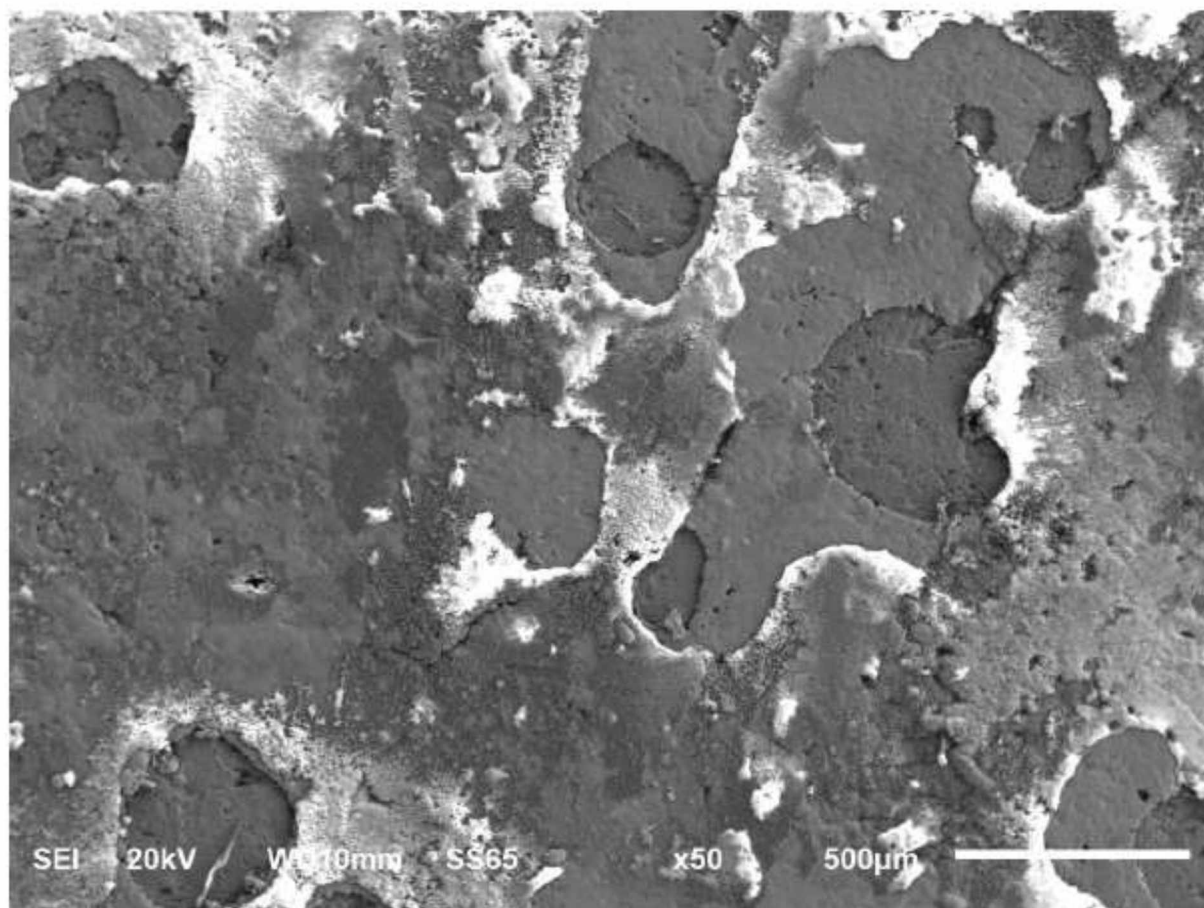
Згідно ГОСТ 5272-68 розрізняють більше 30 видів корозії. Аналіз поверхні зразків після випробування, дозволяє класифікувати корозію як суцільну (рисунок 3.8). При вивченні морфології поверхні зразків після проведення корозійних випробувань корозійних виразок не виявлено.

Для оцінки корозійної стійкості після проведення 30-ти денних випробувань і контрольного зважування був проведений розрахунок швидкості корозії. У таблиці 3.4 представлений фрагмент даного розрахунку.

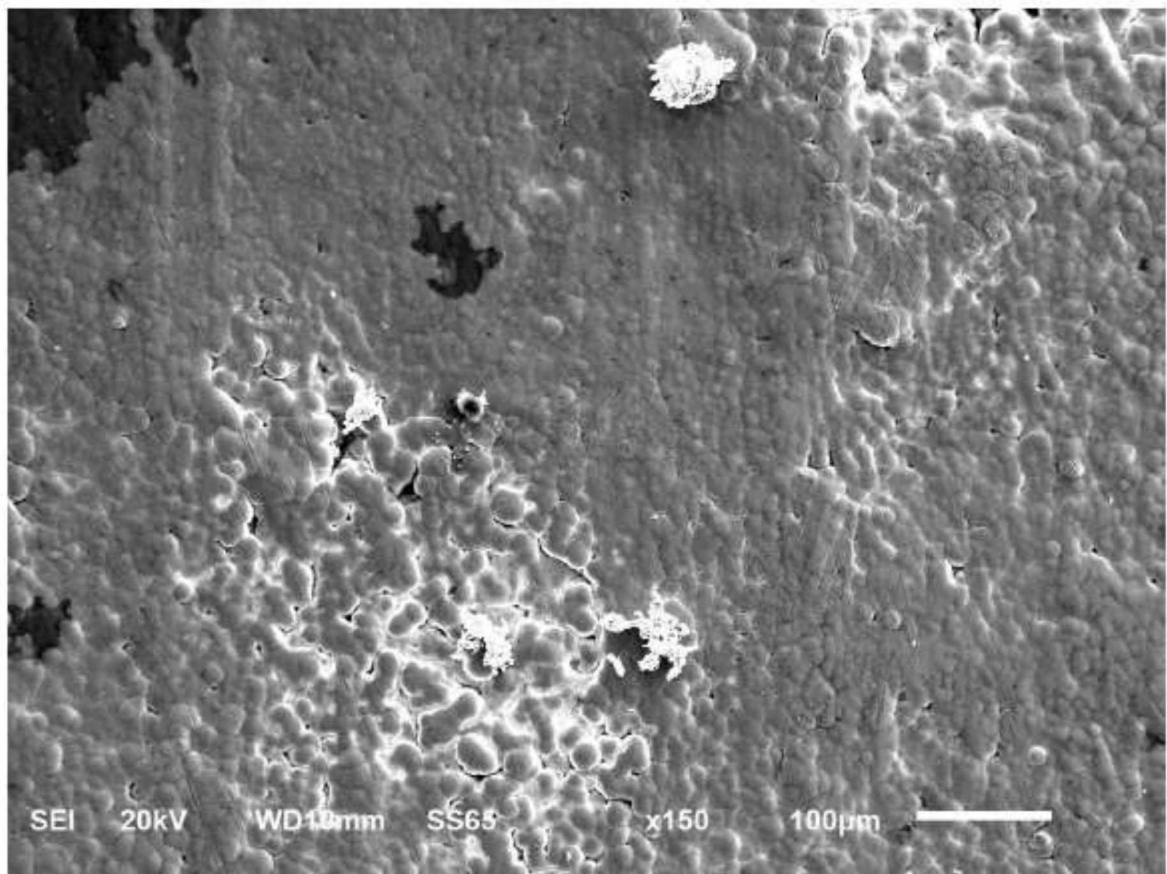
При оцінці стану поверхні покриттів після корозійних випробувань слід зазначити, що корозія суцільна, про що свідчать дані, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії. Це дозволило вести розрахунок швидкості корозії в залежності від втрат ваги зразків, враховуючи, що корозувалося тільки покриття.

Таблиця 3.4 – Розрахунок швидкості корозії електроосаджених покриттів на прикладі цинку

№	Матеріал	Середовище	M, до випробування, г	M, після випробування, г	$\Delta M$ , г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	S, см <sup>2</sup>	V, см <sup>3</sup>	ШВИДКІСТЬ, мм·ГОД
1	Zn	3% NaCl	17,7438	17,7317	0,0121	7,133	50	0,001696341	0,004071218
2	Zn	кислотна	16,5069	15,9368	0,5701	7,133	50	0,079924296	0,191818309
3	Zn	Мирг.	18,8561	18,8442	0,0119	7,133	50	0,001668302	0,004003925



a



б

а - кадмій; б - цинк

Рис. 3.8 – Морфологія поверхні покриттів після випробувань на корозію і їх елементний склад

Результати корозійних випробувань наведені на рисунках 3.9 - 3.10. Аналізуючи зміна швидкості корозії металевих покриттів, отриманих при різних режимах, а також на підставі статистичного факторного аналізу було встановлено, що режими електролітичного покриття роблять менший вплив на швидкість корозії металевих покриттів, в порівнянні з іншими факторами, в зв'язку з чим подальші дослідження наведені для покриттів, отриманих на «середніх» режимах, коли  $E - (0,33-0,6)E_{пр}$ .

При оцінці зміни швидкості корозії кадмієвих покриттів (рисунок 3.9) в залежності від температури відпалу і при використанні різних корозійних середовищ спостерігається незначна зміна швидкості корозії при температурах, відповідних полігонізації, і суттєве збільшення - при температурах близьких до рекристалізації. При температурах, що

перевищують гомологічну температуру рекристалізації, спостерігається виділення водню, розчиненого в покритті, і утворення так званої вторинної пористості, внаслідок чого істотно знижуються захисні властивості покриттів.

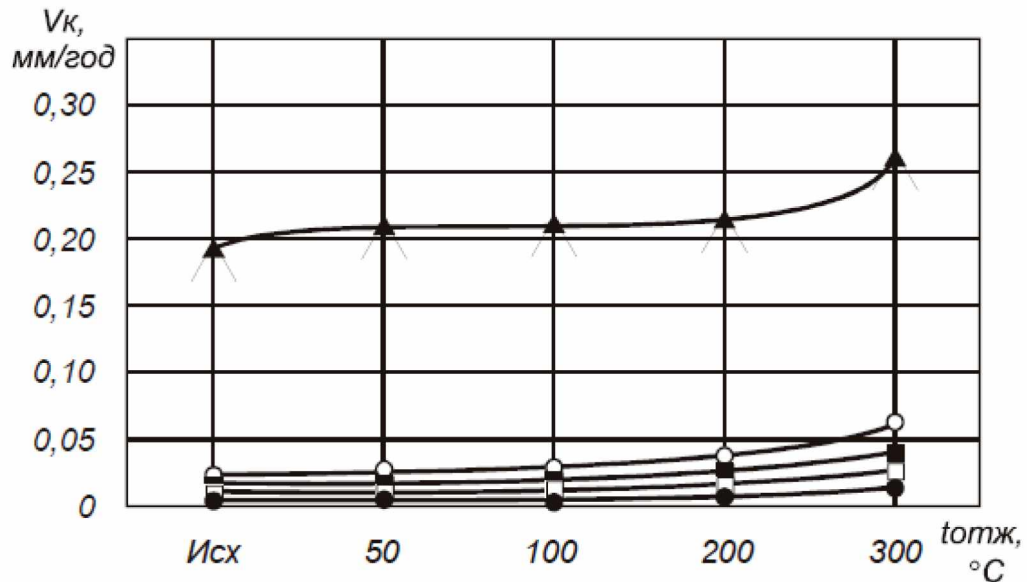


Рис. 3.9 – Вплив температури відпалу ( $t_{\text{від}}$ ) на швидкість корозії ( $V_k$ ) кадмієвих покриттів:  $\blacktriangle$  – 3% NaCl + CH<sub>3</sub>COOH (pH 4,97);  $\circ$  – 3 % NaCl (pH 7);  $\blacksquare$  – Миргородське родовище (pH 8,03);  $\square$  – (pH 7);  $\bullet$  – (pH 4,26)

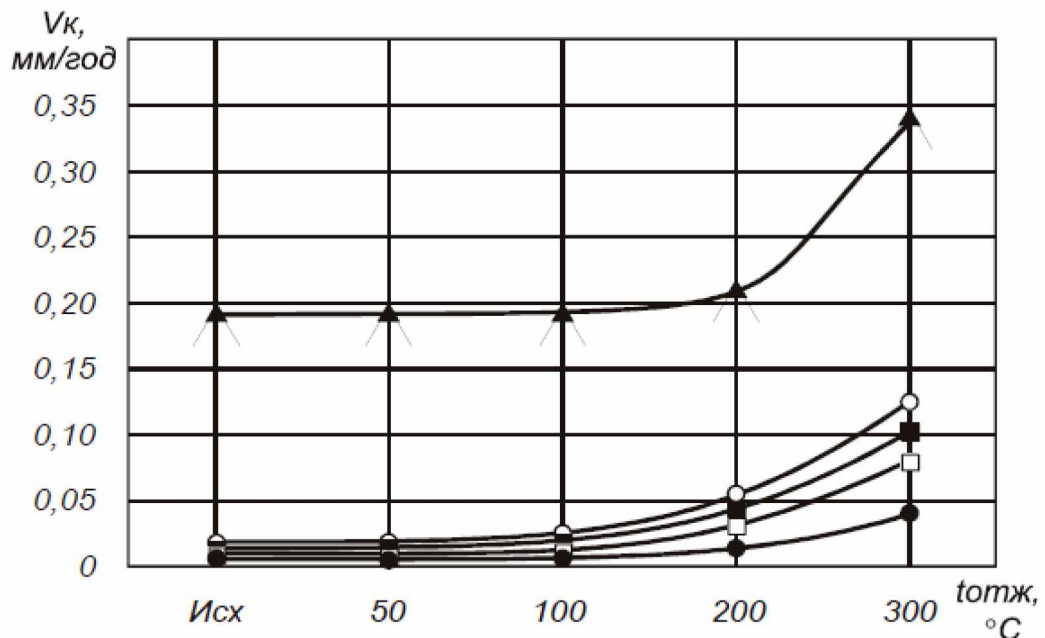


Рис. 3.10 – Вплив температури відпалу ( $t_{\text{від}}$ ) на швидкість корозії ( $V_k$ ) цинкових покриттів:  $\blacktriangle$  – 3% NaCl + CH<sub>3</sub>COOH (pH 4,97);  $\circ$  – 3 % NaCl (pH 7);  $\blacksquare$  – Миргородське родовище (pH 8,03);  $\square$  – (pH 7);  $\bullet$  – (pH 4,26)

Згідно отриманих даних швидкість корозії кадмієвих покриттів мінімальна в середовищі Миргородського родовища (рН 4,26), при цьому, найбільша швидкість корозії спостерігається у «кислотній» середовища має рН4,97. З цього слід зробити висновок, що не тільки рН середовища впливає на швидкість корозії, але і її мінералізація. Саме ця особливість кадмієвих покриттів дозволила застосовувати їх для захисту від корозії устаткування і суден, що працюють в морському середовищі.

При аналізі залежностей зміни швидкості корозії цинковим (рисунок 3.10) покриттями спостерігається картина, аналогічна кадмієвих покриттів. Однак для покриттів, підданих відпалу при температурах, близьких до температур рекристалізації, збільшення швидкості корозії трохи більше, ніж у кадмієвих покриттів. Цинкові покриття, як і кадмієві, добре себе зарекомендували при роботі в морському середовищі, вони також показали хороший результат в водах рН 4,26, що має високу ступінь мінералізації.

При аналізі зміни захисних властивостей видно, що після дорекристалізаційного відпалу покриттів швидкість корозії досягає максимальних значень. Це явище може бути пояснено збільшенням активних центрів корозії після полігонізації, в першу чергу дефектів кристалічної будови: після термічного звільнення водню з вакансій активуються точкові дефекти, змінюється конфігурація дислокаційної будови в покриттях з пористою і субзернистою структурою, відбувається утворення розділених малокутових межами субзерен в покриттях з моноблочною структурою.

Відпал рекристалізації приводить до утворення нових зерен з різко зниженою щільністю точкових і лінійних дефектів, внаслідок чого захисні властивості покриттів підвищуються. При цьому необхідно зазначити, що поліпшення корозійної стійкості в покриттях з субзернистою структурою досягається при більш високих температурах відпалу, ніж в покриттях з комірчастою структурою. Однак у всіх випадках температура рекристалізаційного відпалу обмежена межею, вище якої виявили вторинна пористість, і погіршуються як захисні, так і властивості міцності.

## Висновки до розділу

У досліджуваних електро осаджених металах (Zn, Cd, Cr, Ni) в залежності від величини перенапружень  $E$  при електролізі може формуватися структура різного типу: при  $E > 0,66 E_{\text{гп}}$  – комірчаста структура; при  $E = (0,33-0,66) E_{\text{гп}}$  – субзерниста; при  $E < 0,33 E_{\text{гп}}$  – моноблочна.

Середній розмір зерна при цьому варіюється від  $10^{-7}$  см у пористої структури до  $10^{-7}$  у моноблочній.

Відпал електро осаджених металів, як і в пластично деформованих, призводить до структурних змін, що характеризує протікання процесів полігонізації при  $T=0,1T_{\text{пл}}$  і подальшої рекристалізації при  $T=0,2 T_{\text{пл}}$ .

Встановлено, що в середовищі Миргородського родовища найбільшими захисними властивостями володіють покриття цинком і нікелем після термічної обробки.

## 4 РЕКОМЕНДАЦІ ЩОДО ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 4.1 Екологічна експертиза розробки

Для оцінки експлуатаційних властивостей отриманих покриттів були проведені дослідно-промислові випробування. Покриття хромом за рекомендованою нами технології наносили на внутрішню частину циліндра плунжерного насоса, що входить в установку дозування реагентів. Вибір хромових покриттів для даної установки був обумовлений особливостями роботи насоса, при яких до матеріалу пред'являються вимоги не тільки по корозійній стійкості, але і по зносостійкості. Після використання продукту вичерпано в умовах родовища були проведені контрольні заміри товщини стінки циліндра методами ультразвукової товщинометрії, і проведений візуально вимірювальний контроль. Слідів корозії не виявлено, виріб продовжує експлуатуватися.

Паралельно з випробуваннями плунжерних насосів з покриттями проходили дослідно-промислові випробування дискової запірної арматури на родовищі, розташованому біля смт Опішня.

Опитувальний лист і відгук про роботу дискових засувки наведені в додатку А.

При аналізі результатів дослідно-промислових випробувань запірної арматури були виявлені як проблеми конструктивного характеру (додаток А), так і наявність корозійних пошкоджень (рис. 4.1)

У зв'язку з цим була проведена доведення конструкції, і в технологію виготовлення дискової засувки включені операції нанесення електролітичних покриттів і подальшої термічної обробки для більш ефективного захисту від корозії.

Були сформульовані рекомендації щодо коригування існуючих технологічних режимів електроосадження і відпалу електролітичних покриттів для підвищення корозійної стійкості деталей нафтопромислового обладнання (додаток Б).

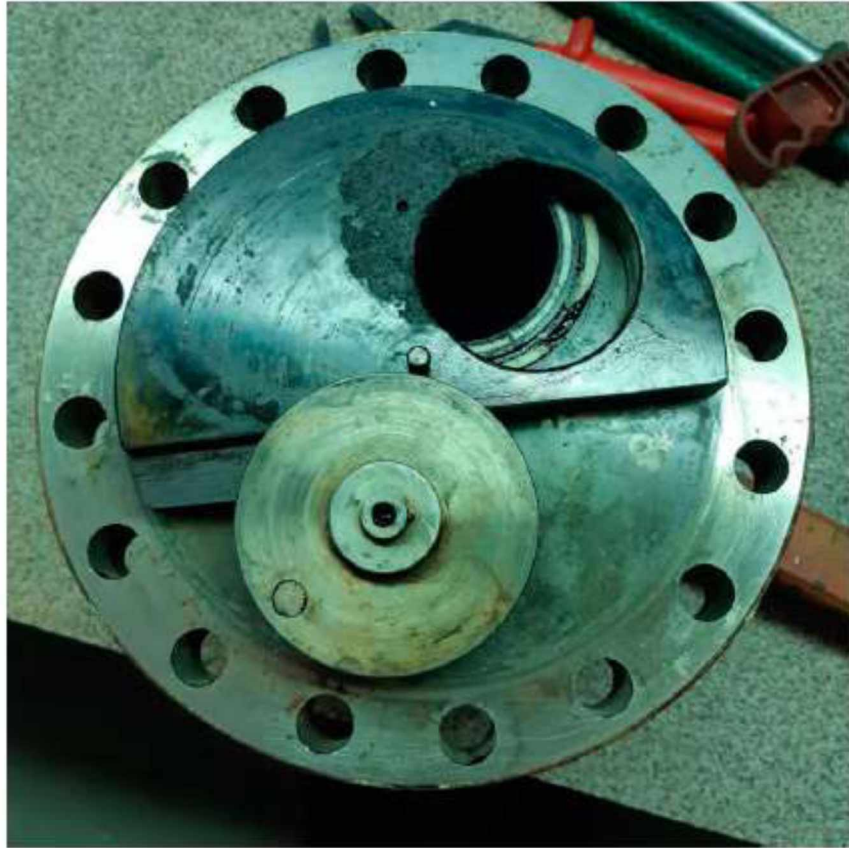


Рис. 4.1 – Зовнішній вид дискової засувки після експлуатації

В існуючу технологію виготовлення дискової засувки були внесені операції електролітичного нанесення хрому з його подальшою термічною обробкою (відпалу при 200 °С). За попередніми розрахунками, це дозволить підвищити корозійну стійкість засувки в 1,6 раз. Крім того, застосування хромових покриттів сприятливо позначиться і на зносостійкості фонтанної арматури, буде сприяти збільшенню ресурса безперебійної роботи, скоротить міжремонтні періоди і збільшить термін експлуатації.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Отримані результати дозволили зробити наступні висновки:

Показано, що в залежності від величини перенапружень при електро осадженні металами з різною температурою плавлення формуються різні типи структур моноблочна, субзерниста або комірчаста.

Електро осадження покриттів супроводжується утворенням внутрішніх напружень, які варіюються від 100 до 1100 МПа для металів з відносно високими температурами плавлення (Ni, Cr), від 20 до 60 МПа для металів з відносно низькими температурами плавлення (Zn, Cd), негативно впливаючи на захисні властивості. Проведення відпалу при температурах, що не перевищують  $0,2T_{пл}$ , призводить до релаксації внутрішніх напружень і підвищення корозійної стійкості.

Визначальним фактором, що впливає на швидкість корозії машинобудівного обладнання в попутно добуваємих водах нафтових родовищ, є рН середовища і її мінералізація. Встановлено, що найменша швидкість корозії ( $V_k \leq 0,005$  мм/рік) в попутно добуваємих водах з рН 4,6 і сумарною мінералізацією 296,234 г/л спостерігається у покриттів цинком і кадмієм. У покриттях нікелем і хромом корозійна стійкість в цих умовах має найгірше значення ( $V_k \geq 0,005$  мм/рік). Найменша швидкість корозії в покриттях нікелем і хромом спостерігається в середовищах з нейтральним рН7 або лужним рН 8,03 і невисокій ступінь мінералізації 80-141 г/л. Значення швидкості корозії у цинку і кадмію в цих умовах максимальні.

В електролітичних сплавах нікель-молібден з підвищенням вмісту молібдену до 30% утворюється аморфна структура, що в свою чергу знижує швидкість корозії до 0,005 мм/рік. Релаксація внутрішніх напружень утворюються в процесі електро осадження, досягається відпалом температурою не вище 200-250 °С.