

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНОЇ ДІЇ ТА РОБОТОЗДАТНОСТІ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ

В.В. Остапович, Л.Я. Поп'як

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 43024,
e-mail: public@nung.edu.ua

Досліджено вплив режимів електролізу при нанесенні цинкових, нікелевих і хромових гальванічних покриттів із водних електролітів на їх мікроелектрохімічну неоднорідність. Встановлено, що густина катодного струму впливає на різницю електродних потенціалів у хромовому покритті більш істотно, ніж в нікелевому та цинковому покриттях. Показана можливість використання величини електродного потенціалу для вимірювання товщини покриттів, а також оцінки рівня допустимих напружень в сталі з покриттям при розтязі та крученні.

Ключові слова: гальванічне покриття, цинк, нікель, хром, сталь, мікроелектрод, електродний потенціал, рівень напружень, корозія, знос.

Исследовано влияние режимов электролиза при нанесении цинковых, никелевых и хромовых гальванических покрытий из водных электролитов на их микроэлектрохимическую неоднородность. Установлено, что плотность катодного тока более существенно влияет на разность электродных потенциалов в хромовом, чем в никелевом и цинковом покрытиях. Показана возможность применения величины электродного потенциала для измерения толщины покрытий, а также оценки уровня допускаемых напряжений в стали с покрытием при растяжении и кручении.

Ключевые слова: гальваническое покрытие, цинк, никель, хром, сталь, микроэлектрод, электродный потенциал, уровень напряжений, коррозия, износ.

Investigated influence of the modes of electrolysis at causing of zink, nickeliferous and chromic galvanic coverages from water electrolytes on their microelectrochemicals heterogeneity. It is certain that the closeness of cathode current more substantially influences on the difference of electrode potentials in chromic that in nickeliferous and zinc coverages. Possibility of using the size of electrode potential is rotined for measuring of thickness of coverages, and also estimation of level of the assumed tensions in steel with coverage under influence of tension and twisting.

Keywords: galvanic coverage, zink, nickeliferous, chrom, steel, microelectrode, electrodic potential, level of tensions, corrosion, wear.

В нафтовій, газовій та хімічній промисловості у зв'язку з високою агресивністю середовищ, наявністю в них абразивних частинок досить перспективним є використання металевих покриттів для захисту деталей обладнання від корозії та зношування [1]. Цинкові покриття застосовують переважно для захисту сталевого обладнання від корозії у морській воді та атмосферних умовах. Їх наносять на металоконструкції, труби та штанги тощо. Нікелеві – для захисту від корозії та зношування реакторів, реакційних камер, теплообмінників, корпусів насосів, клапанів і фільтрів. Хромові – для захисту від корозійно-механічного зношування сталевих штоків бурових поршневих насосів [2, 3], штоків гідро- і пневмоциліндрів, штоків верстатів-гойдалок, деталей вертлюжків, захисних втулок відцентрових насосів.

Згідно з вимогами [4] властивості покриттів характеризуються такими показниками: міцність зчеплення, міцність, пластичність, захисна здатність покриття, шорсткість, твердість. В роботі [5] запропоновано комплексні критерії вибору матеріалів стосовно до умов статичного, тривалого навантаження і механічного зношування, які базуються на механічних їх властивостях. Однак цих показників недостатньо для раціонального вибору матеріалів покриттів, які наносять на поверхні деталей, що працюють

під навантаженням в агресивних середовищах електролітів з абразивними частинками.

Захисна дія і роботоздатність металевих гальванічних покриттів в агресивних середовищах визначається їх електрохімічними властивостями, полярністю відносно металу основи, товщиною, пористістю, міцністю зчеплення з основою, мікротвердістю, наявністю внутрішніх залишкових напружень тощо. У багатьох випадках при виборі покриттів досліджують їх корозійну стійкість гравіметричним методом, або знімають поляризаційні криві та на їх основі графоаналітичним методом визначають швидкість електрохімічної корозії. За способом захисної дії металеві покриття ділять на катодні та анодні. Тому, при дослідженні корозійних процесів у системі електроліт – покриття – сталева основа необхідно враховувати електрохімічні властивості кожного компоненту, оскільки покриття може змінювати свою полярність відносно металу основи залежно від складу середовища. Крім того, необхідно визначати рівень допустимих напружень, які виникають у деталях з покриттями при роботі машин і механізмів.

Метою даної роботи є застосування електрохімічних показників для оцінки корозійних властивостей покриттів і визначення допустимих рівнів напружень в сталі з покриттям при

Таблиця 1 – Склади електролітів та режими нанесення гальванічних покриттів на сталь

| Матеріал покриття | Склад електроліту | | Водневий показник, рН | Режим обробки | | Товщина покриття, мкм |
|-------------------|---|------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | найменування компонентів | кількість, г/дм ³ | | температура, °С | густина струму, А/дм ² | |
| Цинк | - Цинк сірчаноокислий 7-водний | 230 | 3,6 | 15-30 | 1; 1,5; 2 | 50 |
| | - Натрій сірчаноокислий технічний | 70 | | | | |
| | - Алюміній сірчаноокислий | 30 | | | | |
| | - Декстрин | 9 | | | | |
| Нікель | - Нікель сірчаноокислий | 280 | 4,1 | 45-55 | 2; 5; 8 | 35 |
| | - Натрій хлористий | 50 | | | | |
| | - Кислота борна | 35 | | | | |
| | - 1,4-Бутиндіол (у перерахунку на 100%-вий) | 0,13 | | | | |
| | - Сахарин | 1,65 | | | | |
| - Фталімід | 0,09 | | | | | |
| Хром | - Ангідрид хромовий технічний | 120 | <7 | 55–60 | 30; 40; 50 | 55 |
| | - Кислота сірчана | 1,8 | | | | |
| | - «Хромін» | 3 | | | | |
| | - Тривалентний хром | 4 | | | | |

прикладанні зовнішніх механічних навантажень (розтяг і кручення).

Для проведення мікроелектрохімічних досліджень були вибрані гальванічні цинкове – анодне та нікелеве і хромове – катодні покриття. Матеріал основи – низьколегована середньовуглецева хромиста сталь перлітного класу 40Х (ГОСТ 4543-71). Термообробка – поверхневе гартування та низький відпуск. Сталь 40Х застосовується для виготовлення штоків бурових поршневіх насосів. Механічні властивості сталі: $\sigma_r = 980$ МПа, $\sigma_b = 785$ МПа, $\delta_5 = 10$ %, $\psi = 45$ %, $\alpha_n = 59$ Дж/см². Для проведення досліджень використовували стандартні плоскі та циліндричні взірці для механічних випробувань з геометричними розмірами робочої частини: 2x4 мм і d = 3 мм відповідно. Перед нанесенням покриттів поверхню зразків полірували. Подальшу обробку проводили згідно зі стандартною технологією, яка використовується на практиці перед нанесенням цинкових, нікелевих і хромових покриттів відповідно до рекомендацій [6]. Гальванічні покриття наносили на лабораторній установці, яка містить ванну, джерело живлення, систему регулювання температури електроліту, систему вентиляції та систему контролю параметрів електролізу. Перемішування електроліту здійснювали механічною мішалкою. В якості анодів при нанесенні гальванічних цинкових, нікелевих і хромових покриттів використовували: цинк Ц0 (ГОСТ 1180-71); нікель НПА 1 (ГОСТ 2132-75); сплав свинець – сурма (ГОСТ 1292-81) відповідно. Склади електролітів та режими нанесення досліджуваних покриттів наведені в таблиці 1.

Для визначення електродного потенціалу, різниці електродних потенціалів на поверхні

покриття, полярності покриття відносно металу основи та його товщини використовували метод мікроелектрохімічних вимірювань. Дослідження проводили на розробленій нами установці [7], яка дає змогу здійснювати розтяг (стиск) і (або) кручення взірців. Для підвищення точності електрохімічних вимірювань застосовували скануючий мікроелектрод удосконаленої конструкції – хлор-срібний електрод порівняння з мікрокапіляром на кінці. Діаметр кінця мікрокапіляра складав від 1 до 5 мкм. На відміну від відомих мікроелектродів [8], він має нижчий вхідний електричний опір. Для зниження його вхідного електричного опору кінцевий мікроелектрод виготовляли у формі конуса, зрізаного похилою площиною до його осі [9]. Електрохімічні вимірювання проводили в електроліті

$0,009\text{н H}_2\text{SO}_4 + 0,14\% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,00005\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

У табл. 2 представлено результати вимірювання різниці електродних потенціалів на поверхні поперечних мікрошліфів зразків з покриттями при скануванні мікроелектрода перпендикулярно і паралельно до сталеві основи відповідно. Гальванічні покриття наносили за різної густини катодного струму.

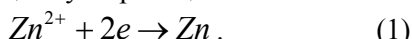
З таблиці 2 видно, що в гальванічних покриттях має місце анізотропія мікроелектрохімічних властивостей. Це пов'язано з умовами формування покриття в процесі осадження на сталь та рівнем внутрішніх залишкових напружень. Дослідження показали, що зменшення катодної густини струму при нанесенні цинкових, нікелевих і хромових покриттів призводить до зниження їх мікроелектрохімічної гетерогенності (різниці електродних потенціалів) і поліпшення корозійних властивостей.

Таблиця 2 – Вплив режимів нанесення гальванічних покриттів на їх мікроелектрохімічні властивості

| Матеріал покриття | Катодна густина струму при нанесенні покриття, А/дм ² | Різниця електродних потенціалів на поверхні покриття при скануванні, мВ | |
|-------------------|--|---|---------------------|
| | | перпендикулярно до сталі | паралельно до сталі |
| Цинк | 1,0 | 4,8 | 3,7 |
| | 1,5 | 4,9 | 3,9 |
| | 2,0 | 5,0 | 4,3 |
| Нікель | 2,0 | 2,0 | 1,8 |
| | 5,0 | 3,3 | 2,7 |
| | 8,0 | 4,1 | 3,2 |
| Хром | 30 | 4,9 | 4,7 |
| | 40 | 5,3 | 4,8 |
| | 50 | 6,2 | 4,9 |

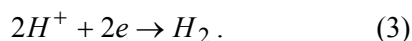
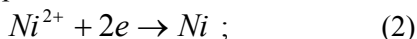
Слід зазначити, що зміна катодної густини струму має більш суттєвий вплив на анізотропію мікроелектрохімічних властивостей хромових і нікелевих покриттів у порівнянні з цинковими. Це, ймовірно, обумовлено відмінністю катодних процесів при електролізі.

При формуванні цинкових покриттів у сульфатному електроліті на катоді відбувається розряд іонів цинку за реакцією



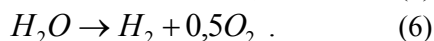
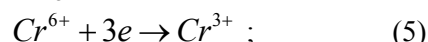
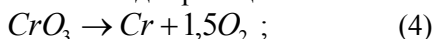
Вихід по струму при цьому складає близько 100%.

При отриманні нікелевих покриттів на катоді відбувається розрядження іонів нікелю та іонів водню за реакціями



Вихід по струму при електроосадженні нікелю складає менше 100%, оскільки частина струму витрачається на виділення водню.

При формуванні хромових покриттів у сульфатному електроліті в гальванічній ванні відбувається більш складні реакції



Вихід по струму при цьому складає близько 14%.

З табл. 2 видно, що найкращими електрохімічними властивостями володіє цинкове покриття, отримане при катодній густині струму 1 А/дм², нікелеве – при 2 А/дм², хромове – при 30 А/дм² тому всі наступні дослідження проводили на цих покриттях, сформованих за таких режимів.

На рис. 1 зображено результати вимірювань товщини покриттів на зразках з цинковим, нікелевим і хромовим гальванічними покриттями за методикою [10]. Згідно цієї методики вимірювали величину електродного потенціалу в процесі послідовного переміщення мікроелектрода над поверхнею поперечного мікрошліфа по товщині покриття (перпендику-

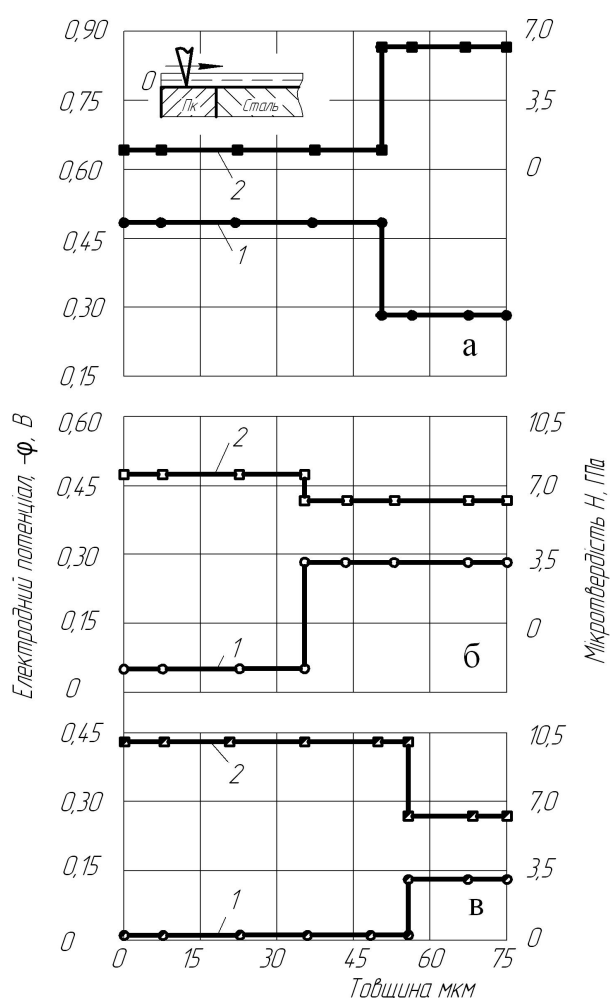


Рисунок 1 – Визначення товщини цинкового (а), нікелевого (б) і хромового (в) покриття за зміною електродного потенціалу (1) та мікротвердості (2)

лярно до сталі) і фіксували момент стрибка електродного потенціалу. За величиною переміщення мікроелектрода від краю покриття до моменту стрибка електродного потенціалу визначали товщину покриття за діаграмою: електродний потенціал – переміщення мікроелект-

рода. Для порівняння товщину покриттів визначали також за результатами вимірювання мікротвердості. Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 0,5 Н.

З рис. 1 видно, що товщина цинкового покриття складає 50 мкм, електродний потенціал покриття негативніший за сталь, товщина нікелевого покриття – 35 мкм, хромового – 55 мкм, а їх електродні потенціали позитивніші за сталь.

У зв'язку з тим, що реальні деталі з покриттями працюють при дії зовнішніх навантажень, досліджували вплив розтягу і кручення на зміну електродного потенціалу сталі з покриттями (рис. 2).

З рис. 2 видно, що на початкових стадіях навантаження зразків з цинковим, нікелевим і хромовим покриттями відбувається незначний

зсув електродного потенціалу. При подальшому навантаженні в момент зародження тріщин у покриттях всіх типів електродний потенціал зміщується у негативну сторону. Руйнування хромового покриття відбувається при нижчому рівні напружень порівняно з нікелевим і цинковим як при розтягуванні, так і крученні. Це пов'язано з підвищеною пластичністю нікелевого і цинкового покриттів, а також нижчою їх мікротвердістю. Для катодного покриття (нікель, хром) більше зміщення електродного потенціалу в негативну сторону в момент руйнування покриття обумовлене тим, що при цьому утворюється ювенільна поверхня сталеві основи (-0,28 В), а при руйнуванні анодного цинкового покриття, яке має більш негативний потенціал порівняно зі сталлю, утворюється ювенільна поверхня сталі з позитивнішим потенціалом. Тобто, реєструючи стрибок електродного потенціалу при навантаженні взірців з покриттями, можна визначати момент зародження в них тріщин. Це дає змогу визначати рівень допустимих навантажень у сталі з покриттями.

Так, наприклад, для підвищення зносостійкості та корозійної стійкості штоків бурових насосів двосторонньої дії використовують хромові покриття, які працюють на розтяг (хід поршня у штокову камеру насоса) та стискання (хід поршня у безштокову камеру насоса). Значення напружень у штоці насоса представлені в табл. 3.

Слід зазначити, що хромове покриття зберігало робоздатність за нормальних напружень розтягу значно вищих, ніж мають місце у штоці ($\sigma_p = 73,2$ МПа) при роботі бурового поршневого насоса УНБ-600 (табл. 3).

Результати вимірювань розподілу електродного потенціалу над поверхнею покриття з тріщиною зображено на рис. 3.

Із рис. 3 видно, що для хромового і нікелевого покриття різниця потенціалів: поверхня покриття – метал основи над тріщиною порівняно з цинковим вища. Цинкове покриття працює анодом у гальванічній парі зі сталлю, а нікелеве і хромове – катодом.

ВИСНОВОК

Таким чином, результати електрохімічних досліджень можуть застосовуватись для оптимізації процесів нанесення гальванічних металевих покриттів, визначення товщини покриттів, їх полярності відносно металу основи, а також для визначення допустимого рівня нормальних і дотичних напружень в сталі з гальванічними металевими покриттями. У подальших дослідженнях планується вивчити вплив легування покриттів і складного напруженого стану на електрохімічні характеристики сталі з покриттями.

Література

1 Саакян Л.С. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева. – М.: Недра, 1988. – 211 с.

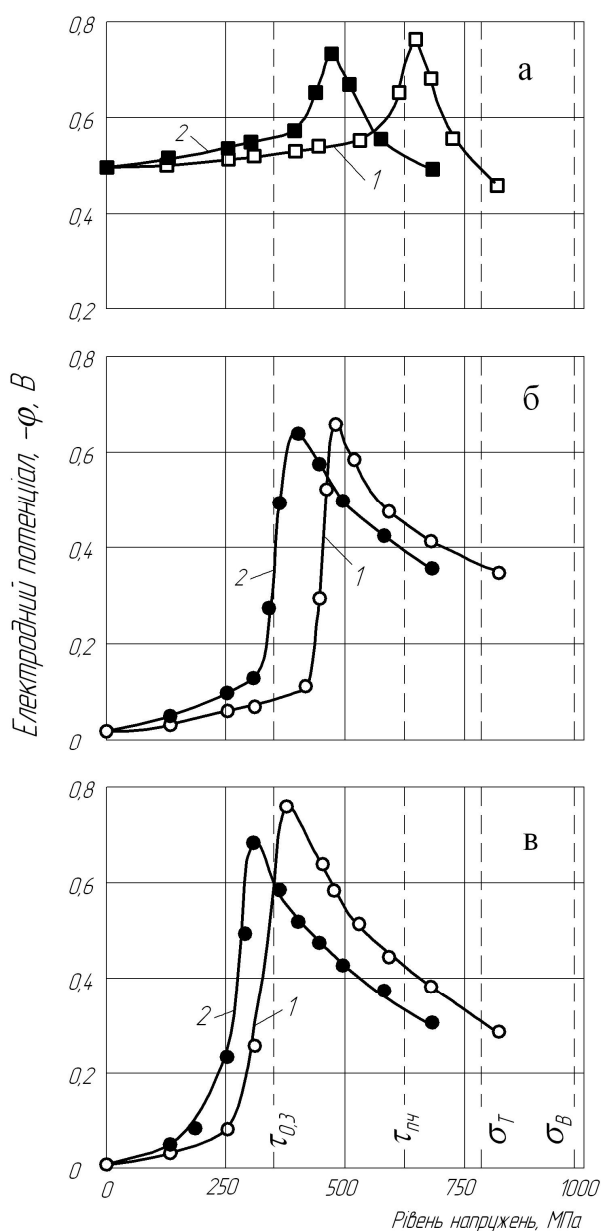


Рисунок 2 - Вплив механічних напружень на зміну електродного потенціалу сталі з цинковим (а), нікелевим (б) і хромовим (в) покриттями при розтягуванні (1) і крученні (2)

Таблиця 3 – Залежність рівня напружень в штоці бурового насоса УНБ-600 від тиску

| Діаметр штока, d, мм | Діаметр втулки, D, мм | Тиск, P, МПа | Напруження в штоці | |
|----------------------|-----------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | стискання, $\sigma_{ст}$, МПа | розтягування, σ_p , МПа |
| 70 | 200 | 10,0 | 81,6 | 71,6 |
| | 190 | 11,5 | 84,7 | 73,2 |
| | 180 | 12,5 | 82,6 | 70,1 |
| | 170 | 14,5 | 85,5 | 71,0 |
| | 160 | 16,5 | 86,2 | 69,7 |
| | 150 | 19,0 | 87,2 | 68,2 |
| | 140 | 22,5 | 90,0 | 67,5 |
| | 130 | 25,0 | 86,2 | 61,2 |

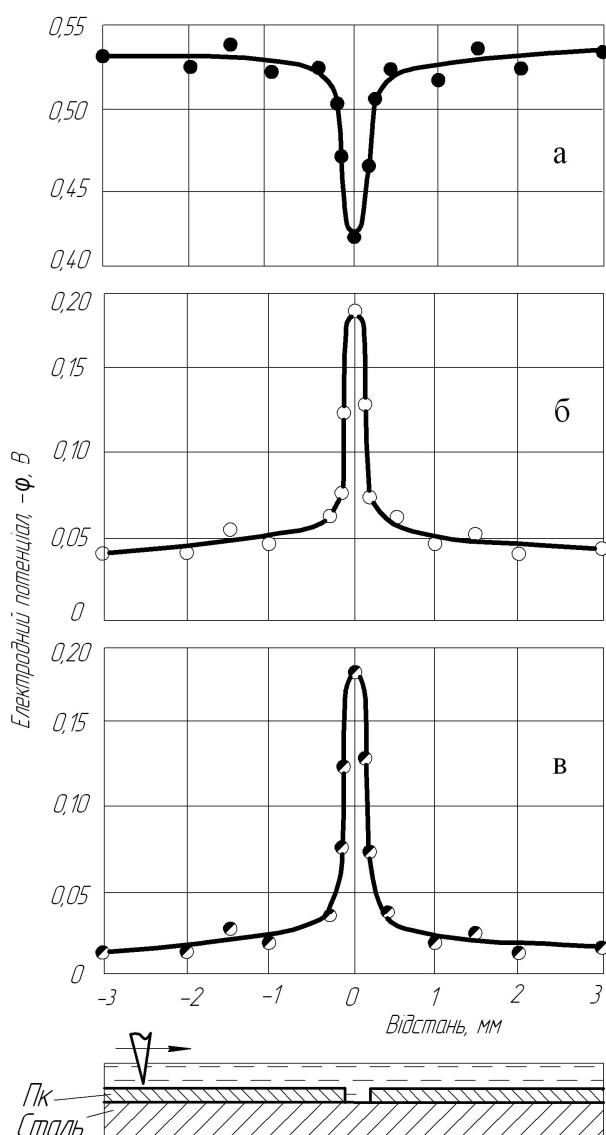


Рисунок 3 – Зміна електродного потенціалу над поверхню цинкового (а), нікелевого (б) і хромового (в) покриття з тріщиною

2 Дехтярь Ф.А. Хромирование штоков буровых насосов / Ф.А. Дехтярь // РНТС. Серия Машины и нефтяное оборудование. – М.: ВНИИОЭНГ. –1978. – № 5. – С. 5–9.

3 Остапович В.В. Технологія нанесення хромового покриття на штоки бурових насосів

двухсторонньої дії / В.В. Остапович, Л.Я. Роп'як // Інтелектуальний продукт вчених, винахідних і раціоналізаторів: Каталог найвагоміших перспективних винаходів, корисних моделей, промислових зразків і раціоналізаторських пропозицій Галицьких Кмітлиців. – Івано-Франківськ. – 2010. – С. 11–12.

4 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения: ГОСТ 9.008–82 – [Дата введения с 1983–01–01]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 16 с.

5 Сорокин Г.М. Системный анализ и комплексные критерии прочности сталей / Г.М. Сорокин, И.Б. Куракин. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2010. – 101 с.: ил.

6 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: ГОСТ 9.305–84 – [Дата введения с 1986–01–01]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 173 с.

7 Саакян Л.С. Влияние нагружения на микроэлектрохимическую гетерогенность стали / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, Л.Я. Роп'як // Защита металлов. – 1989. – Том XXV. – № 2. – С. 233–237.

8 Thomas R.C. Ion-sensitive Intracellular Microelectrodes. How to Make and use them / R.C. Thomas. London, New-York, San-Francisco: Acad. Press, 1978. – 110 p.

9 Маковійчук М.В. Аналітичне дослідження електричного опору мікроелектродів конічної форми / М.В. Маковійчук, В.В. Остапович, Л.Я. Роп'як // Методи та прилади контролю якості. – 2011. – № 26. – С. 103–108.

10 А.с. № 1185066 СССР, МПК G 01 D 7/06. Способ определения толщины многослойных электропроводных покрытий / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, Ю.И. Бабей, И.М. Стоцкий, Л.Я. Роп'як; заявитель и патентообладатель МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. – № 3741252/24–28; заявл. 22.05.84; опубл. 15.10.85, Бюл. № 38. – 2 с.: ил.

Стаття надійшла до редакційної колегії 27.06.11

Рекомендована до друку професором Петриною Ю.Д.