



4854722

Handwritten signature

Венедиктов Анатолий Николаевич

**ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ И ПРИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ
ОБРАБОТКЕ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

29 СЕН 2011

Тюмень 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ковенский Илья Моисеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Гуревич Юрий Григорьевич
кандидат технических наук, доцент
Рожкова Татьяна Владимировна

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита состоится 18 октября 2011 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.273.09 при Тюменском государственном нефтегазовом университете по адресу: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38, зал им. А.Н. Косухина.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотечно-информационном центре Тюменского государственного нефтегазового университета по адресу: 625039, г. Тюмень, ул. Мельникайте, д. 72.

Автореферат разослан « 13 » сентября 2011 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Ю.Г. Сысоев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экономия металлов, борьба с коррозией и износом деталей машин во многом определяется функциональными характеристиками поверхностного слоя изделий, обеспечивающего надежную работу оборудования в течение длительного времени. Электролитическое осаждение металлов и сплавов является наиболее распространенным способом изменения свойств поверхности деталей в различных отраслях промышленности. Это обусловлено большим разнообразием свойств покрытий и возможностью управлять ими на этапе получения.

Структура электролитических покрытий отличается неравновесностью, которая в электроосажденных металлах проявляется в виде большой плотности дефектов кристаллического строения, а в сплавах - наличием метастабильных фаз. Такие системы характеризуются повышенной свободной энергией и стремлением самопроизвольно перейти после электролиза в более устойчивое состояние. Изменения, происходящие со структурой в послеелектролизный период и в процессе эксплуатации, будут отражаться и на свойствах покрытий. Поэтому в целом ряде случаев необходимо обеспечить их стабилизацию. В то же время, как свидетельствует анализ научной и технической литературы, этим вопросам посвящено ограниченное количество исследований. Структурные и фазовые превращения, протекающие в покрытиях при старении, изучены недостаточно и обычно не учитываются на практике, что зачастую негативно сказывается на надежности покрытий при эксплуатации. В соответствии с этим сформулирована цель и поставлены задачи настоящей работы.

Цель работы. Установить влияние условий электроосаждения на формируемые структуру и свойства, изучить их изменения в процессе старения и определить режимы обработки, обеспечивающей стабильность свойств покрытий при эксплуатации.

Задачи: 1. Исследовать влияние режимов получения и природы электроосажденных металлов на формирование структуры покрытий.

2. Исследовать влияние режимов осаждения электролитических сплавов на фазовый состав покрытий и механизм образования пересыщенных твердых растворов.

3. Изучить влияние структуры электроосажденных металлов и сплавов на свойства получаемых покрытий.

4. Изучить закономерности изменения структуры, фазового состава и свойств электроосажденных металлов и сплавов при старении.

5. Определить режимы обработки, обеспечивающие стабилизацию свойств электролитических покрытий, и дать практические рекомендации.

Научная новизна: 1. Установлены закономерности формирования структуры электроосажденных металлов:

- металлы с относительно высокой температурой плавления (Cr, Fe, Co, Ni), осажденные на мягких и средних режимах, имеют субзернистую структуру; с переходом к жестким режимам осаждения происходит трансформация субзернистой структуры в ячеистую;

- в металлах с относительно низкой температурой плавления (Zn, Pb, Bi, Sn) при мягких режимах осаждения формируется крупноблочная структура; при повышении потенциала осаждения происходит трансформация крупноблочной структуры в субзернистую;

- в металлах, температура плавления которых занимает промежуточное положение между тугоплавкими и легкоплавкими (Cu, Sb), при жестких режимах осаждения формируется ячеистая структура, при мягких – крупноблочная, а при средних – субзернистая;

- с увеличением потенциала осаждения в структуре покрытий возрастает концентрация неравновесных точечных дефектов: вакансий - в тугоплавких металлах, межузельных атомов - в легкоплавких, вакансий или межузельных атомов - в металлах промежуточной группы при осаждении на жестких или мягких режимах соответственно.

2. Показано, что при старении в электроосажденных металлах идут процессы миграции и аннигиляции точечных дефектов; для диффузионных потоков вакансий и межузельных атомов получены зависимости, позволяющие определить время, в течение которого при заданной температуре происходит снижение концентрации точечных дефектов до равновесных значений. Морфологические особенности тонкой структуры электроосажденных металлов разных групп обуславливают характер изменения внутренних напряжений, электросопротивления, прочностных и пластических свойств покрытий в процессе старения.

3. Показано, что в сплавах (Ni-Bi, Cu-Bi, Fe-Mo, Fe-W) с увеличением потенциала осаждения образуются пересыщенные твердые растворы. Образование пересыщенных твердых растворов обусловлено структурными особенностями формируемых покрытий – ультрадисперсностью, наличием сегрегаций атомов легирующего компонента на поверхности растущего осадка и избыточного количества вакансий. Формирование пересыщенных твердых растворов происходит за счет миграции вакансий к поверхностным сегрегациям, вызывающим диффузию атомов легирующего компонента вглубь осадка, которые встраиваются в кристаллическую решетку базового металла.

4. Установлено, что при старении и нагреве в сплавах с неравновесным фазовым составом, представляющих собой после электрокристаллизации пересыщенные твердые растворы, идет процесс гетерогенизации структуры. Формированию интерметаллических фаз в структуре покрытий предшествует образование кластеров атомов легирующего элемента.

Практическая значимость и реализация результатов работы. На основании термодинамических расчетов и экспериментальных данных определены параметры обработки и разработаны рекомендации по назначению режимов, обеспечивающих стабилизацию физико-механических свойств и улучшающих эксплуатационные характеристики электролитических покрытий. По результатам лабораторных и промышленных испытаний деталей с покрытиями рекомендации приняты к внедрению на ОАО «КУМЗ», ОАО «ТЭМЗ» и ОАО «Опытный завод «Электрон»».

Модернизирована установка для определения внутренних напряжений в электролитических покрытиях методом голографической интерферометрии (патент № 101824 РФ), используемая в научно-исследовательских (НИИ НБМК) и в заводских (ЗАО «Лидер») лабораториях для контроля качества покрытия. Усовершенствована конструкция установки для микромеханических испытаний покрытий (патент № 90563 РФ).

Разработан спецкурс «Материаловедение покрытий» и издано учебное пособие «Испытания металлических покрытий деталей и конструкций нефтегазового оборудования» для подготовки магистров, обучающихся по направлению 150100 «Материаловедение и технологии материалов»

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIV Всероссийском совещании «Совершенствование технологии гальванических покрытий» (Киров, 2009), Первой международной конференции «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (Москва, 2010) и на ежегодных Всероссийских научно-технических конференциях «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2009, 2010, 2011).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 научных трудов, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК, и 3 патента.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения, списка литературы, включающего 106 наименования, и содержит 128 страниц, 40 рисунков, 21 таблицу.

Работа выполнена в рамках программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации в связи с необходимостью исследования структурных и фазовых превращений в покрытиях в процессе старения.

В первой главе освещено современное состояние вопроса и выполнен анализ литературных данных по теме диссертации.

Анализ показывает, что структура электроосажденных металлов в зависимости от природы и условий осаждения характеризуется неравновесностью, которая выражается в формировании покрытий с высокой плотность дефектов кристаллического строения. Стремление неравновесной системы перейти в более устойчивое состояние приводит к изменению свойств покрытий в процессе старения. Однако, не всегда ясно, с какими структурными превращениями связаны процессы изменения свойств электроосажденных металлов при старении. В то же время, в целом ряде случаев нестабильность свойств покрытий при эксплуатации является недопустимой.

Что касается электроосажденных сплавов, то, согласно ряда исследований, они представляют собой метастабильные системы с характеристиками структуры, не соответствующими термодинамически устойчивому состоянию. Наиболее часто это пересыщенные твердые растворы, на механизм образования которых нет единой точки зрения, как и на механизм их распада в процессе старения или при нагреве, когда могут существенно изменяться свойства покрытий.

Все это предопределяет необходимость дальнейших исследований в данном направлении.

Во второй главе приводятся характеристики исследуемых материалов, методы их получения и исследования.

Покрытия металлами и сплавами получали в лабораторных и заводских условиях, используя наиболее распространенные составы электролитов и режимы осаждения (табл. 1).

Механические свойства покрытий контролировали измерением твердости и испытаниями на растяжение.

Определение внутренних напряжений и изучение релаксационных процессов, происходящих в покрытиях при старении и нагреве, проводили методом голографической интерферометрии.

Для исследования структуры покрытий использовали световой микроскоп МЕТАМ-ЛВ31 и электронный просвечивающий микроскоп ЭМВ-100Л.

Параметры кристаллических решеток и фазовый состав сплавов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0.

Термический анализ проводили дифференциальным методом. Для измерения электросопротивления использовали потенциометрический метод.

Таблица 1

Состав электролитов и режимы осаждения электролитических покрытий

№ п/п	Покрытие	Электролит	Содержание легирующих компонентов, мас. %
1	Cr	Сульфатный	-
2	Fe	Сульфатный	-
3	Co	Сульфатный	-
4	Ni	Сульфатный	-
5	Cu	Сульфатный	-
7	Sb	Трилонатный	-
8	Zn	Сульфатный	-
9	Pb	Азотнокислый	-
10	Bi	Трилонатный	-
11	Sn	Сульфатный	-
12	Ni-Bi	Трилонатный	5-20 Bi
13	Cu-Bi	Трилонатный	5-15 Bi
14	Fe-Mo	Сульфатный, аммикатный	2-10 Mo
15	Fe-W	Сульфатный, аммикатный	2-10 W

Концентрацию вакансий в покрытиях определяли методом аннигиляции позитронов, концентрацию межузельных атомов – косвенным методом по изменению электросопротивления.

Послойный анализ химического состава образцов проводили методом Оже-электронной спектроскопии на приборе JAMP-10, используя травление ионами аргона.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния природы и режимов электроосаждения металлов и сплавов на формируемую структуру.

Металлы

В диапазоне режимов электролитического осаждения покрытий были построены поляризационные кривые. За интегральный параметр, учитывающий влияние режимов электроосаждения, принималось отношение $E/E_{пр}$, где $E_{пр}$ – перенапряжение катода, соответствующее предельной плотности тока ($i_{пр}$). Условно режимы осаждения металлов при $E < 0,33 E_{пр}$ относили к мягким режимам, при $E > 0,66 E_{пр}$ – к жестким и при $E = (0,33-0,66) E_{пр}$ – к средним.

Металлографические исследования покрытий показали, что металлы различной природы в зависимости от режимов осаждения кристаллизуются с характерным типом структуры и могут быть классифицированы, как показано в таблице 2.

Таблица 2

Классификация электроосажденных металлов
и тип формируемой структуры покрытий

Группа	Металлы	Режим электроосаждения	Тип структуры	Размер зерна, см
I	Cr, Fe, Co, Ni	мягкий, средний	Субзеренная	$10^{-4}-10^{-6}$
		жесткий	Ячеистая	
II	Cu, Sb	мягкий	Крупноблочная	$10^{-3}-10^{-5}$
		средний	Субзеренная	
		жесткий	Ячеистая	
III	Zn, Pb, Bi, Sn	мягкий	Крупноблочная	$10^{-2}-10^{-3}$
		средний, жесткий	Субзеренная	

Металлы первой группы (Cr, Fe, Co, Ni), с относительно высокими температурами плавления, осажденные на мягких и средних режимах, имеют субзеренную структуру. При перенапряжениях катода в диапазоне $(0,6-0,7)E_{пр}$ происходит трансформация субзеренной структуры в ячеистую.

В металлах третьей группы (Zn, Pb, Bi, Sn), с относительно низкими температурами плавления, при мягких режимах осаждения формируется крупноблочная структура. При повышении перенапряжения катода до $E = (0,3-0,4) E_{пр}$ происходит трансформация крупноблочной структуры в субзеренную. Получить при электроосаждении легкоплавких металлов ячеистую структуру не представляется возможным, даже при плотностях тока, близких к предельному.

Металлы второй группы (Cu, Sb), температура плавления которых занимает промежуточное положение между металлами первой и третьей групп, в зависимости от условий получения могут осаждаться со структурами, характерными как для металлов первой, так и третьей групп. При мягких режимах осаждения формируется крупноблочная структура, которая при переходе к жестким режимам постепенно трансформируется в субзеренную и далее в ячеистую.

Для структуры покрытий каждой группы металлов характерны определенные интервалы размеров зерна (табл. 2), причем дисперсность структуры повышается для металлов, имеющих более высокую температуру плавления и осажденных на более жестких режимах.

Такая существенная разница в размерах зерна определяет особенности формирования тонкой структуры электроосажденных металлов разных групп, в частности, точечных дефектов кристаллического строения. Известно, что в электроосажденных металлах с высокодисперсной структурой проявляется размерный вакансионный эффект, выражающийся в резком увеличении концентрации вакансий, а в металлах, имеющих крупнокристаллическое строение, преобладает эффект от межузельных атомов.

В работе определена концентрация вакансий и межузельных атомов в металлах разных групп, осажденных при разных режимах. Из таблицы 3 видно, что увеличение потенциала осаждения приводит к повышению концентрации точечных дефектов в структуре покрытий. Измерения внутренних напряжений на этих же покрытиях показали, что для всех исследуемых металлов наблюдается корреляция величины и знака внутренних напряжений сжатия и растяжения с концентрацией межузельных атомов и вакансий соответственно. При этом экспериментально полученные значения внутренних напряжений хорошо совпадают со значениями внутренних напряжений, рассчитанными в соответствии с атомно-вакансионной моделью их образования. Учитывая такую корреляцию, внутренние напряжения могут служить эффективным индикатором протекания релаксационных процессов, связанных с миграцией и аннигиляцией точечных дефектов при старении электроосажденных металлов.

Сплавы

В структуре бинарных сплавов при определенных условиях электроосаждения формируются термодинамически-неравновесные фазы – пересыщенные твердые растворы. В работе исследовали структуру и фазовый состав сплавов Cu-15 % Bi, Ni-20 % Bi, электроосажденных при разных плотностях тока, которые в равновесном состоянии практически не растворимы друг в друге. Действительно, в сплавах, полученных на мягких режимах, согласно рентгеноструктурному анализу, присутствуют две фазы: медь и висмут - в сплаве Cu-Bi; никель и интерметаллид NiBi - в сплаве Ni-Bi (рис. 1). С увеличением плотности тока дисперсность осаждаемых покрытий повышается, объемная доля второй фазы (висмута и интерметаллида NiBi) уменьшается, параметр кристаллической решетки базовых металлов (меди и никеля) возрастает, свидетельствуя, что часть висмута растворилась в кристаллической решетке меди и никеля. Наконец, в сплавах, полученных на жестких режимах, присутствуют только фазы меди и никеля со значительно увеличенными параметрами кристаллической

решетки. Таким образом, повышение плотности тока при электроосаждении сплавов Cu-15 % Bi и Ni-20 % Bi приводит к формированию пересыщенных твердых растворов.

Таблица 3

Концентрация точечных дефектов
и величина внутренних напряжений в покрытиях

Группа	Металл	$i, \text{A/дм}^2$	C_v	$C_{ма}$	Величина (МПа) и знак внутренних напряжений	
					расчетные	экспериментальные
I	Cr	50	10^{-2}	-	+300	+340
		35	$5 \cdot 10^{-3}$	-	+220	+235
		20	10^{-3}	-	+150	+175
	Fe	50	$8 \cdot 10^{-3}$	-	+280	+310
		35	$5 \cdot 10^{-3}$	-	+220	+225
		20	10^{-3}	-	+150	+190
	Co	45	10^{-3}	-	+250	+275
		30	$8 \cdot 10^{-4}$	-	+190	+220
		15	$5 \cdot 10^{-4}$	-	+125	+140
	Ni	10	10^{-3}	-	+200	+230
6		10^{-4}	-	+150	+175	
3		10^{-6}	-	+100	+115	
II	Cu	5,0	10^{-3}	10^{-12}	+45	+50
		1,2	10^{-8}	10^{-9}	-26	-25
		0,5	10^{-18}	$5 \cdot 10^{-4}$	-12	-10
	Sb	5	10^{-7}	10^{-12}	+32	+30
		3	10^{-12}	10^{-9}	-9	-10
1	10^{-18}	$5 \cdot 10^{-4}$	-22	-20		
III	Zn	4	-	10^{-11}	-12	-15
		3	-	10^{-9}	-20	-18
		2	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-26	-20
	Pb	4	-	10^{-10}	-15	-10
		3	-	10^{-7}	-22	-25
		2	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-38	-35
	Bi	2	-	10^{-10}	-20	-18
		1	-	10^{-7}	-30	-28
		0,5	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-44	-40
	Sn	8	-	10^{-10}	-25	-20
5		-	10^{-6}	-35	-31	
2		-	$5 \cdot 10^{-4}$	-50	-50	

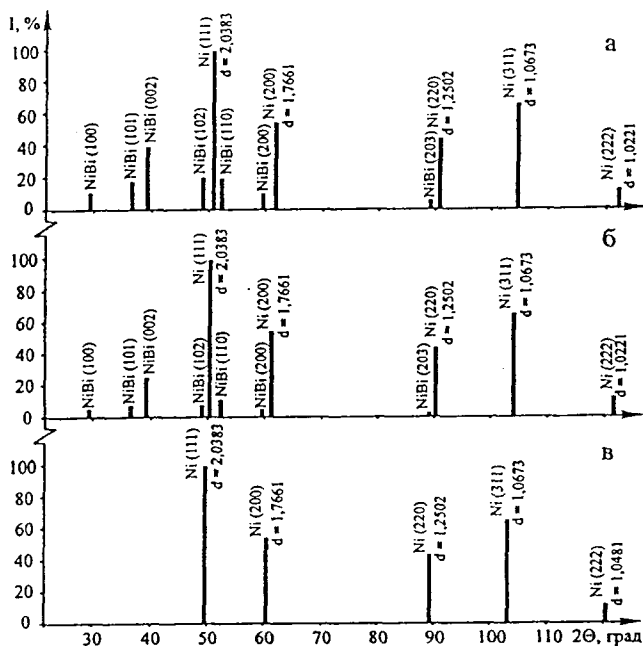


Рис. 1. Штрих-диаграммы сплава Ni-20 % Вi, полученных при мягком (а), среднем (б) и жестком (в) режимах осаждения

Аналогичные результаты получены на сплавах Fe-Mo и Fe-W, имеющих ограниченную растворимость в равновесном состоянии. При мягких режимах осаждения фазовый состав сплавов соответствует равновесному (α -Fe(Me)+Fe₂Me), но их структура характеризуется повышенной дисперсностью. При средних режимах сплавы остаются двухфазными, однако увеличенный параметр кристаллической решетки железа свидетельствует о сверхравновесной концентрации в ней атомов легирующих элементов. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к образованию пересыщенных твердых растворов на основе железа.

Для объяснения механизма образования пересыщенных твердых растворов при электроосаждении сплавов был проведен модельный эксперимент на примере сплава Ni-Bi.

На две пластины осаждали никель, характеризующийся мелкодисперсной структурой и высокой концентрацией вакансий (10^2 - 10^3). Один из образцов подвергали предварительному отжигу при 100 °С с целью обеспечения процес-

сов миграции избыточных точечных дефектов к стокам и их аннигиляции. На образцы электролитического никеля, отличающиеся один от другого только разной концентрацией вакансий, осаждали слой висмута толщиной 100 нм, и оба образца подвергали изотермическому отжигу при температуре 100 °С в среде аргона. После чего проводили послойный анализ образцов методом Оже-электронной спектроскопии, который свидетельствовал о диффузии атомов висмута в никелевую основу, если она не была подвергнута предварительному отжигу, то есть содержала после электроосаждения повышенную концентрацию неравновесных вакансий. В предварительно отожженном электролитическом никеле, имеющем концентрацию вакансий, близкую к равновесной, присутствие атомов висмута в кристаллической решетке не обнаружено.

В процессе электроосаждения бинарных сплавов с преобладающим содержанием одного из компонентов формирование покрытий происходит путем периодического образования атомных слоев основного металла, на поверхности которых возникают неравновесные сегрегации атомов легирующего компонента. Чем значительнее потенциал осаждения, тем выше дисперсность получаемых покрытий и тем больше генерируется вакансий. При этом наиболее эффективным стоком для них является поверхность растущего осадка. Данные модельного эксперимента и анализ соотношения коэффициентов диффузии примесных и базовых атомов позволяют полагать, что в таких системах мощный поток вакансий к поверхности растущего покрытия приводит к встречной диффузии атомов легирующего компонента в объем осадка. Примесные атомы, движущиеся по вакансионному механизму, встраиваются в кристаллическую решетку базового металла и образуют, как следствие, пересыщенные твердые растворы.

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов старения, происходящих в электроосажденных металлах и сплавах в послезлектролизный период при эксплуатации покрытий.

Металлы

В металлах I группы, имеющих сравнительно высокие температуры плавления, в соответствии с энергией активации при комнатной температуре возможны только процессы, связанные с миграцией и аннигиляцией вакансий и атомов водорода, присутствие которых обусловлено спецификой процесса электроосаждения металлов данной группы.

Анализ экспериментальных зависимостей твердости, электросопротивления, параметра кристаллической решетки и внутренних напряжений от времени старения позволяет выделить две стадии изменения свойств покрытий (рис. 2).

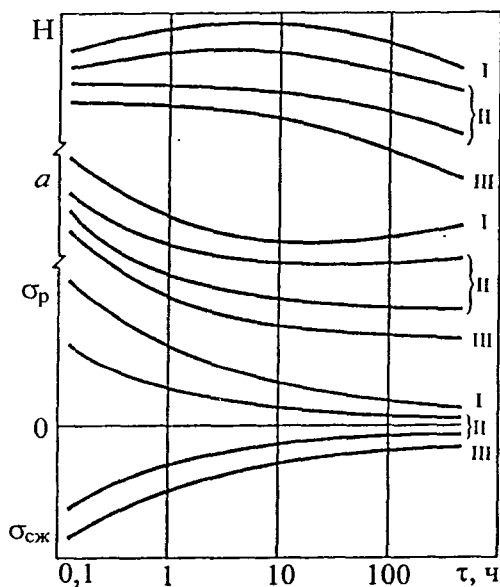


Рис. 2. Характер изменения твердости (H), параметра кристаллической решетки (a) и внутренних напряжений растяжения (σ_p) и сжатия ($\sigma_{сж}$) электроосажденных металлов I (Ni, Co, Fe, Cr), II (Cu, Sb) и III (Zn, Pb, Bi, Sn) групп в процессе старения

Первая стадия длительностью 10-100 часов, очевидно, связана с диффузией наиболее подвижного водорода. Как элемент внедрения, водород находится в междоузлиях кристаллической решетки покрытий и захватывается вакансиями - дефектами, имеющими эффективный отрицательный заряд. В послеелектролизный период происходит освобождение водорода из вакансий и перемещение его из твердого раствора к стокам, в том числе к порам, образовавшимся в процессе электрокристаллизации, что обуславливает увеличение давления в них и возрастание твердости. Уменьшение периода кристаллической решетки и электросопротивления на первой стадии подтверждает превалирующую роль диффузии водорода на начальной стадии старения.

На второй стадии мигрируют к стокам вакансии, менее подвижные, чем атомы водорода. Об аннигиляции вакансий свидетельствует уменьшение внутренних напряжений и увеличение периодов кристаллической решетки, которые, однако, остаются ниже равновесных даже после длительного старения, указывая на высокую концентрацию избыточных вакансий в покрытиях. Мигрируя к порам, вакансии увеличивают объем последних, уменьшая давление молекулярного водорода в них. Это приводит к некоторому снижению твердости, но не вызывает разупрочнения, так как процессы упорядочения структуры не развиваются до стадии полигонизации, которая для металлов с относительно высокой температурой плавления может протекать при температурах выше 100 °С и возможна только при нагреве. Соответственно и тип структуры покрытий - ячеистая или субзеренная – также не претерпевает заметных изменений при старении.

Различные режимы осаждения покрытий обуславливают разное количество растворенного водорода и избыточных вакансий в осадках Co, Ni, Fe, Cr. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, характер процессов старения покрытий при этом не изменяется (рис. 2). Можно лишь отметить, что чем жестче режим осаждения, тем выше концентрация точечных дефектов, и процессы старения, приводящие к стабилизации свойств и релаксации напряжений, протекают за более длительный промежуток времени.

В отличие от металлов с высокой температурой плавления, в которых процессы старения ограничиваются стадиями отдыха, в легкоплавких металлах будет происходить полное развитие процессов возврата и рекристаллизации. В таких металлах с течением времени старения за счет миграции и аннигиляции избыточных межузельных атомов уменьшаются значения параметров кристаллической решетки. Наиболее интенсивно это происходит на первой стадии старения в течение 10-100 часов, коррелируя с уменьшением электросопротивления покрытий и снижением величины внутренних напряжений. Причем в покрытиях, полученных на жестких режимах и характеризующихся большей концентрацией межузельных атомов, параметр кристаллической решетки, электросопротивление и внутренние напряжения достигают стабильных значений за более длительный промежуток времени, чем в покрытиях, полученных на мягких режимах. Поскольку для легкоплавких металлов гомологические температуры возврата лежат ниже комнатной, на второй стадии старения в них происходят процессы перераспределения и аннигиляции дислокаций, характеризую-

щие вторую стадию возврата – полигонизацию, в результате которой укрупняются структурные элементы и уменьшается твердость покрытий. После полигонизации в легкоплавких металлах при продолжительном времени старения возможна рекристаллизация, которая подтверждается металлографическими исследованиями.

В металлах второй группы в зависимости от исходной структуры, сформировавшейся при различных условиях электроосаждения, процессы старения и характер изменения свойств покрытий будут аналогичны протекающим либо в тугоплавких металлах (в случае жестких режимов осаждения Cu и Sb), либо имеющим место в легкоплавких металлах (в случае мягких режимов осаждения Cu и Sb).

В практически приемлемое время стабилизация свойств покрытий достигается отжигом.

Результаты показывают, что отжиг электроосажденных металлов с относительно высокой температурой плавления при $0,2T_{пл}$, когда по данным структурных исследований происходит миграция и аннигиляция избыточных вакансий, приводит к снижению растягивающих внутренних напряжений на 70-80 % по сравнению с послеэлектролизным состоянием покрытий. На следующей ступени отжига при температуре $0,25T_{пл}$ внутренние напряжения не меняются. И лишь дальнейший отжиг при температуре выше $0,3T_{пл}$, когда становятся возможными процессы перераспределения дислокаций в ячейках с образованием разделенных малоугловыми границами субзерен, приводит к полной релаксации напряжений и стабилизации твердости и электросопротивления (табл. 4).

В электроосажденных металлах третьей группы вследствие низких температур их плавления, процессы стабилизации свойств покрытий протекают уже при комнатных температурах. Однако внутренние напряжения сжатия и электросопротивление, обусловленные избыточным количеством межузельных атомов, достигают минимальных значений за достаточно длительное время естественного старения. Как показывают результаты эксперимента, отжиг при 100-150 °С продолжительностью 1,0-1,5 ч, позволяет значительно активизировать релаксационные процессы (табл. 5). При этом исходная структура покрытий - субзеренная или крупноблочная под действием рекристаллизации существенно изменяется: образуются новые зерна с более совершенным строением, чем исходные, окруженные высокоугловыми границами.

Таблица 4

Влияние температуры нагрева на изменение свойств покрытий

Температура отжига, $T_{отж}/T_{пл}$	Ni			Fe			Cr		
	σ , МПа	HV, ГПа	$\Delta R/R$, %	σ , МПа	HV, ГПа	$\Delta R/R$, %	σ , МПа	HV, ГПа	$\Delta R/R$, %
после получения	230	3,8	0	310	1,4	0	340	5,4	0
0,1	230	3,8	8,0	310	1,4	9,0	340	5,4	9,2
0,15	150	4,0	11,0	165	1,4	11,2	170	5,4	12,0
0,2	50	4,2	11,6	80	1,6	11,8	90	6,0	12,6
0,22	45	4,5	12,2	85	1,8	12,4	95	6,6	13,0
0,24	45	5,0	12,6	80	2,0	12,8	90	7,2	13,2
0,27	30	5,5	12,8	40	2,0	13,0	40	7,6	13,6
0,30	10	5,1	13,0	20	2,0	13,2	25	8,0	14,0
0,33	0	3,8	13,2	0	1,4	13,4	0	7,4	15,0
0,36	0	3,8	13,2	0	1,4	13,4	0	6,0	15,0

Таблица 5

Изменение свойств покрытий при отжиге 100 °С

Время, ч	Pb		Zn	
	ВН, МПа	$\Delta R/R_0$, %	ВН, МПа	$\Delta R/R_0$, %
1,00	20	7	18	8
1,25	5	8	10	10
1,75	1	10	6	12
2,00	0	11	2	13
2,25	0	12	0	13
2,50	0	13	0	13

С целью определения времени, в течение которого концентрация вакансий и межузельных атомов снижается до равновесных значений при заданной температуре, проведены термодинамические расчеты диффузионных потоков точечных дефектов в неравновесных структурах и получена зависимость:

$$\tau_{T_2} = \tau_{T_1} \cdot e^{-\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

где τ_{T_1} – время, в течение которого при температуре T_1 концентрация точечных дефектов снижается до равновесного значения, определенное экспериментально;

τ_2 – расчетное время, в течение которого при температуре T_2 концентрация точечных дефектов снижается до равновесного значения;

Q - энергия активации точечного дефекта;

$k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Проведенные термодинамические расчеты скорости миграции точечных дефектов в электроосажденных металлах и экспериментальные исследования старения и отжига покрытий позволяют рекомендовать температурно-временные режимы, необходимые для стабилизации свойств покрытий при эксплуатации (табл. 6).

Таблица 6

Режимы обработки,
обеспечивающие стабилизацию свойств покрытий

Материал покрытия	Электролит	Режимы получения			t, °C	τ, ч
		t, °C	pH	i _к , А/дм ²		
Cr	Сульфатный	40	5,5	50	400	1,0
				35	375	0,75
				20	350	0,5
Fe	Сульфатный	40	2,5	50	350	1,0
				35	325	0,75
				20	300	0,5
Co	Сульфатный	40	2,5	45	350	1,0
				30	325	0,75
				15	300	0,5
Ni	Сульфатный	40	4,5	9	350	1,0
				6	325	0,75
				3	300	0,5
Cu	Сульфатный	25	-	2	200	0,5
				1	150	0,5
				0,5	100	1,0
Sb	Трилонатный	30	-	5	200	0,5
				3	150	0,5
				1	100	0,5
Zn	Сульфатный	25	4	5	100	0,5
				3	75	0,5
				1	50	0,5

Сплавы

Состояние сплавов, кристаллизующихся в виде пересыщенных твердых растворов, является термодинамически нестабильным и их распад возможен уже при комнатной температуре, что подтверждается изменением электросопротивления в течение длительного времени старения. Отжиг ускоряет процессы распада и обеспечивает стабилизацию свойств.

Исследуемые сплавы, содержащие пересыщенные твердые растворы, выдерживали при различных температурах. В диапазоне 100-175 °С на термограммах сплава Ni-20 % Вi наблюдается экзотермический эффект, который может соответствовать началу распада твердого раствора. В то же время, в сплавах на начальных стадиях отжига происходит рост электросопротивления при неизменности параметра кристаллической решетки (табл. 7), что обычно связано с формированием в твердом растворе кластеров атомов растворенного элемента.

Таблица 7

Изменение относительного электросопротивления
и параметра ГЦК решетки сплава Ni-20 % Вi

t, °С	25	50	75	100	125	150	175	200	225
$\Delta R/R_0$, %	3	3	4	6	12	20	13	6	3
a, нм	0,3591	0,3590	0,3590	0,3589	0,3585	0,3580	0,3572	0,3564	0,3539

Отжиг при температуре выше 175 °С приводит к постепенному уменьшению параметра кристаллической решетки твердого раствора и снижению электросопротивления, а на дифрактограммах покрытий, отожженных при 180-200 °С, появляются дополнительные рефлексы, принадлежащие второй фазе – интерметаллиду NiВi (рис. 3). После отжига при 400 °С в течение 1 ч параметр кристаллической решетки твердого раствора уменьшается до значения параметра чистого электролитического никеля, и фазовый состав сплава полностью соответствует равновесному.

Аналогичные результаты получены с помощью мессбауэровской спектроскопии при изучении механизма выделения упрочняющих фаз в электроосажденных сплавах на основе железа, которые при ведении электролиза вблизи предельного тока кристаллизуются в виде пересыщенных твердых растворов (табл. 8).

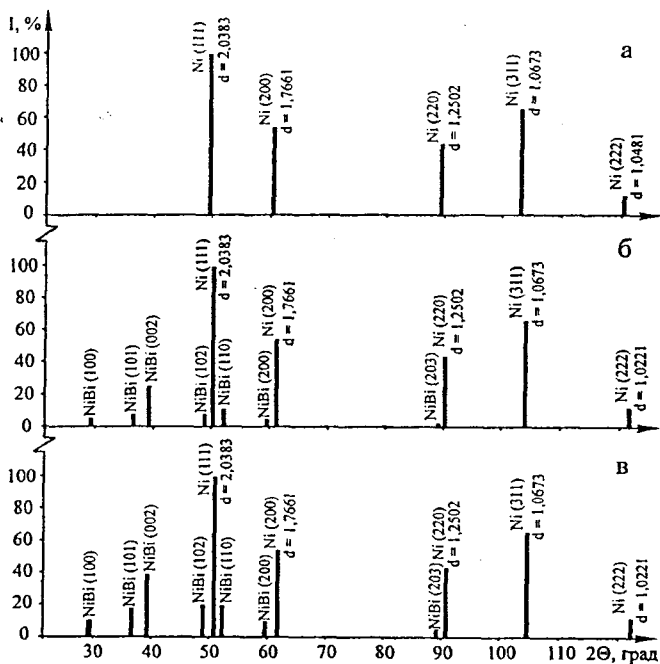


Рис. 3. Штрих диаграмма сплава Ni-20 % Вi полученная после электроосаждения (а), отжига 200 °С (б) и 400 °С (в)

Таблица 8

Влияние параметров обработки на фазовый состав сплавов

Сплав	Время выдержки при T = 550 °С, ч	Фазовый состав
Fe-10 % Мо	после получения	α -Fe(Мо)*
	0,5	α -Fe(Мо)*+к
	10	α -Fe(Мо)*+Fe ₂ Мо
	1000	α -Fe+Fe ₂ Мо
Fe-10 % W	после получения	α -Fe(W)*
	0,5	α -Fe(W)*+к
	10	α -Fe(W)*+Fe ₂ W
	1000	α -Fe+Fe ₂ W

* – пересыщенный твердый раствор, к – кластеры

Анализ данных позволяет считать, что в сплавах, осаждаемых с образованием пересыщенных твердых растворов, в процессе гетерогенизации структуры при стабилизирующем отжиге мелкодисперсным выделениям фазы предшествует образование кластеров.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что в процессе электроосаждения металлов с относительно высокой температурой плавления (Cr, Fe, Co, Ni) при мягких и средних режимах формируется субзеренная структура; при переходе к жестким режимам осаждения происходит трансформация субзеренной структуры в ячеистую. В металлах с относительно низкой температурой плавления (Zn, Pb, Bi, Sn) при мягких режим осаждения формируется крупноблочная структура; при переходе к средним режимам происходит трансформация крупноблочной структуры в субзеренную. В металлах с промежуточной температурой плавления (Cu, Sb) при мягких режимах осаждения формируется крупноблочная, средних – субзеренная, жестких – ячеистая структура.

2. Показано, что с увеличением потенциала осаждения в структуре покрытий возрастает концентрация неравновесных точечных дефектов: вакансий - в тугоплавких металлах, межузельных атомов - в легкоплавких, вакансий или межузельных атомов - в металлах с промежуточной температурой плавления при осаждении на жестких и мягких режимах соответственно. При старении в покрытиях протекают процессы миграции и аннигиляции точечных дефектов. Морфологические особенности тонкой структуры электроосажденных металлов разных групп обуславливают характер изменения внутренних напряжений, электросопротивления, прочностных и пластических свойств покрытий.

3. Показано, что в сплавах (Ni-Bi, Cu-Bi, Fe-Mo, Fe-W) с увеличением потенциала осаждения образуются пересыщенные твердые растворы. Предложена модель, согласно которой формирование пересыщенных твердых растворов происходит за счет миграции вакансий к поверхностным сегрегациям, вызывающим диффузию атомов легирующего компонента вглубь осадка, которые встраиваются в кристаллическую решетку базового металла. Установлено, что при старении и нагреве в сплавах, представляющих собой после электроосаждения пересыщенные твердые растворы, формированию интерметаллических фаз в процессе гетерогенизации структуры предшествует образование кластеров атомов легирующего элемента.

4. Установлены параметры обработки, обеспечивающей стабильность внутренних напряжений, электросопротивления, прочностных и пластических свойств электролитических покрытий при эксплуатации.

5. Результаты работы использованы:

- при назначении режимов обработки покрытий, улучшающих эксплуатационные характеристики штампового инструмента (ОАО «КУМЗ»), роликов накатных (ОАО «ТЭМЗ»), деталей нефтегазоперерабатывающего оборудования (ОАО «Опытный завод «Электрон»);

- при разработке новых методик исследования покрытий и модернизации приборов для оценки внутренних напряжений и проведения микромеханических испытаний;

- при подготовке учебного пособия «Испытания металлических покрытий деталей и конструкций нефтегазового оборудования» и разработке спецкурса «Материаловедение покрытий».

Основные результаты диссертации опубликованы

В журналах, рекомендованных ВАК

1. Ковенский И.М., Венедиктов А.Н., Корешкова Е.В. и др. Конструктивная прочность металлических покрытий // Известия вузов. Нефть и газ. 2005. - № 6. – С. 113-116.

2. Ковенский И.М., Венедиктов А.Н. Стабилизация свойств металлических электроосажденных покрытий // Известия вузов. Нефть и газ. 2010. - № 5. С. 99-102.

3. Ковенский И.М., Венедиктов А.Н. Старение и стабилизация свойств гальванических покрытий // Омский научный вестник. Серия приборы, машины и технологии. 2010. - № 3. – С. 43-45.

4. Ковенский И.М., Поветкин В.В., Венедиктов А.Н. Образование пересыщенных твердых растворов при электроосаждении сплавов и гетерогенизация структуры покрытий в процессе старения // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. - № 5. – С. 28-32.

В других изданиях

5. Ковенский И.М., Венедиктов А.Н. Послеэлектrolизные изменения структуры и свойств гальванических покрытий / Материалы XIV Всероссийского совещания. Совершенствование технологий гальванических покрытий. – Киров: ВятГУ, 2009. – С. 48-49.

6. Венедиктов А.Н., Ковенский И.М. Изменение физико-механических свойств электролитических покрытий в процессе эксплуатации / Нефть и газ Западной Сибири / Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – Т. 2. - С. 339-340.

7. Венедиктов А.Н., Кокшарских Е.Ю. Микромеханические испытания электролитических покрытий / Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской научно-практической конференции / под ред. Е.А. Григорьян. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. - Т. II. - С. 42-44.

8. Венедиктов А.Н., Кокшарских Е.Ю. Применение лазерной интерферометрии для исследования релаксационных процессов в электролитических покрытиях / Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской научно-практической конференции / под ред. Е.А. Григорьян. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. - Т. II. - С. 44-46.

9. Ковенский И.М., Поветкин В.В., Венедиктов А.Н. и др. Нанокристаллические аморфные материалы электрохимической природы. I-ая международная конференция «Образование в сфере нанотехнологий: Современные подходы и перспективы». – Москва: NT-MDT, 2010. – С. 134.

Патенты

10. Патент на полезную модель 101824 Российская Федерация, МПК⁸ G01L1/00. Универсальная малогабаритная установка для исследования релаксационных процессов в гальванических покрытиях / Ковенский И.М., Венедиктов А.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Тюменский государственный нефтегазовый университет. - 2010139832/28; заявл. 28.09.2010; опубл. 27.01.2011. - 3 с.: ил.

11. Патент на полезную модель 90563 Российская Федерация, МПК⁸ G01N 3/08. Установка для микромеханических испытаний покрытий / Ковенский И.М., Венедиктов А.Н., Венедиктов Н.Л.; заявитель и патентообладатель ГОУ

ВПО Тюменский государственный нефтегазовый университет. - 2009135377/22; заявл. 22.09.2009; опубл. 10.01.2010. - 3 с.: ил.

12. Патент на полезную модель 92181 Российская Федерация, МПК⁸ G01L1/24, G01N21/45. Устройство для исследования релаксационных процессов в гальванических покрытиях / Ковенский И.М., Венедиктов А.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Тюменский государственный нефтегазовый университет. – 2009135361/22; заявл. 22.09.2009; опубл. 10.03.2010. – 3 с.: ил.

Подписано в печать 09.09.2011. Формат 60x90 1/16. Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 100 экз. Заказ № 315.

Библиотечно-издательский комплекс
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Тюменский государственный нефтегазовый университет».
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.

Типография библиотечно-издательского комплекса.
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.