НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МЕХАНІКО-МАШИНОБУДІВНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра будівельної, теоретичної та прикладної механіки

Конспект лекцій

з дисципліни

ПОКРИТТЯ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

для бакалаврів спеціальності

132 Матеріалознавство

м.Дніпро

2020

ЗМІСТ

ВСТУП 3
Лекція 1. Класифікація покриттів. 4
Лекція 2. Властивості покриттів 8
2.1. Фізико-механічні властивості покриттів 8
2.2. Фізичні властивості. 14
2.3. Фізико-хімічні властивості. 20
2.4. Санітарно-гігієнічні властивості. 20
2.5. Експлуатаційні характеристики. 21
2.6. Технологічні властивості. 24
2.7. Декоративні властивості покриттів. 30
2.8. Захисні властивості покриттів. 37
2.8.1. Корозія конструкційних матеріалів. 37
2.8.2. Способи захисту від корозії. 39
2.8.3 Специфіка захисної дії покриття. 41
Лекція.3. Неорганічні покриття. 47
3.1. Конверсійні покриття 47
3.3. Металеві покриття. 52
Лекція.4. Органічні покриття. 55
Лекція.5. Комбіновані покриття. 57
Перелік запитань до теоретичного модулю. 60
Список літератури. 61

.

ВСТУП

У рамках курсу наводиться класифікація покриттів, подаються дані по захисним і спеціальним покриттям. Найбільшу увагу приділено фізичним, технологічним, експлуатаційним властивостям покриттів і специфіці їх отримання. Обираючи матеріал покриттів, умови їх нанесення, комбінуючи металеві і неметалеві покриття, можна надавати поверхні виробів різний колір і фактуру, необхідні фізико-механічні властивості: підвищену твердість і зносостійкість, поліпшені антифрикційні властивості.

Мета дисципліни – полягає в формуванні у студентів умінь та компетенцій для використання характеристик матеріалів покрить, що забезпечують довговічність служби деталей, визначальну роль в загальному комплексі серед яких відіграють твердість, зносостійкість, антифрикційність робочих поверхонь.

Завдання курсу:

– ознайомити з основними відомостями про покриття, розглядаючи їх функціональні властивості;
– розглянути способи отримання одношарових і комбінованих покриттів;
– навчити обирати оптимальне покриття з урахуванням їх властивостей.

Результати навчання.
Знати класифікацію та основні функціональні властивості покриттів.
Вміти обирати оптимальне покриття з урахуванням їх властивостей.
Аналізувати інформацію про необхідність використання комбінованого покриття в різних варіантах реалізації.

Лекція 1. Класифікація покриттів.

Покриття – спеціально створювані на фізичних поверхнях покривні плівки із різноманітних металевих та неметалевих матеріалів. Всебічна характеристика покрить здійснюється в результаті їх класифікації за функціональними властивостями, фізико-хімічною природою та способам нанесення на різноманітні матеріали.

1. В залежності від *функціональних властивостей* покриття підрозділяють на декоративні, захисні та спеціальні. Однак, така класифікація є значною мірою умовною, тому що важко виділити випадки, коли одна з цих властивостей виступає у чистому вигляді. Можливо говорити лише про переваження однієї з функцій в комплексі властивостей покрить, тобто про основну мету, ради котрої цей вид покриття застосовувався. Частіше буває так, що декоративні покриття виконують захисні функції, а спеціальні майже завжди мають захисні, або декоративні властивості.

Наприклад, стоїть завдання створити сувенір, який символізує початок космічної ери – космічний корабель, або надзвуковий літак. У якості конструкційного матеріалу скоріш за все, буде обрано пластмаса, з якої простіше та дешевше виготовити складні контури цих моделей. Але в цьому випадку їх необхідно імітувати під метал, інакше моделі не будуть естетичними та повноцінними. Металізацію пластмаси здійснюється за допомогою процесу вакуумної конденсації, наприклад, алюмінію, який в розглядаємому варіанті наноситься виключно в імітаційно-декоративних цілях. Окрім того, блискуча плівка металу буде захищати пластмасу від старіння під впливом руйнівної дії УФ -промінів.

Інший приклад. Проектується звичайна м’ясорубка, традиційним матеріалом для якої є сірий чавун, який володіє достатнім комплексом конструкційних та експлуатаційних властивостей. Основною функцією покриття в даному випадку є захист чавуна від корозії, що виникає в результаті безпосереднього контакту металу з водою та харчовими продуктами. Найбільш відповідними для цієї цілі є олов’яне покриття, яке наноситься з розплаву (гаряче лудіння). Але при цьому сіра, неестетична та невиразна поверхня чавуна зовнішнє ушляхетнюється, знаходячи приємний сріблясто-білий колір.

2. *За своєю природою* всі покривні плівки поділяють на неорганічні, органічні та комбіновані.

До групи **неорганічних** покрить належать металеві і неметалеві покриття.

На практиці *металевих покрить* найчастіше використовують такі метали, як Zn, Ns, Cr, Sn, Fe, Al, Ag, Au, Pt, латунь, бронза.

Деякі фізико-хімічні характеристики металів, які найчастіше використовують для захисту і обробки деталей приладів та виробів культурно-побутового призначення, наведено у табл.1.

Таблиця 1

Основні фізичні та хімічні характеристики металів

Me	*E* , В	*d*, г/см^3	*HB*, кг/см^3	*ρ*, 10^{-6} См/см^3	*Tпл*, °С	Собственная стойкость*				Цвет**
						в атмосфере		в растворах		
						Су-хой	влаж-ной	сл.ки-слых	сл.ще-лочных	
Al	-1,67	2,07	25	2,70	660	+	+	+	-	Светло-серый *х*
Zn	-0,76	7,14	35	5,75	419	+	-	-	-	–"–
Cr	-0,71	6,92	220	15,25	1800	+	+	+	+	–"–
Fe	-0,44	7,86	50	10,60	1540	-	-	-	-	Светло-серый *н*
Cd	-0,40	8,65	20	10,60	321	+	+	-	-	Бело-серый *н*
Ni	-0,25	8,90	70	7,24	1455	+	+	+	+	Светло-серый с желтова-тым *т*
Sn	-0,13	7,30	5	11,5	232	+	+	+	-	Бело-серый *т*
Pb	-0,12	11,34	4	18,8	327	+	+	+	-	Светло-серый с голубым *х*
Cu•	+0,34	8,95	35	1,65	1083	+	-	-	-	Розовый *т*
Ag-	+0,79	10,53	25	1,50	961	+	+	+	+	Белый *т*
Au	+1,68	19,28	18	2,0	1063	+	+	+	+	Ярко-желтый *т*
Pt	+1,19	21,45	25	-	1773	+	+	+	+	Светло-серый *н*

Me – метал покриття;

E – електрохімічний потенціал по відношенню до потенціалу водневого електроду;

HB – твердість по Бринелю;

ρ – питомий електроопір;

$T_{пл}$ – температура плавління;

* – хімічна інертність або активність самих покривних плівок без урахування матеріалу основи (+ – стійкі, - нестійкі);

** – візуальна оцінка кольору матових поверхонь покрить (*х* – холодний, *т* – теплий, *н* – нейтральний;

- – латунь має колір золотисто-жовтий (холодний), бронза – від біло-сірого до червоно-жовтого (теплий); фізичні та хімічні властивості залежать від складу сплаву та змінюються в широких межах.

Підгрупу *неметалевих покрить* представляють конверсійні та силікатні покриття.

До конверсійних відносять покриття, які не наносять зовні на поверхню деталі, а формують в результаті конверсії (перетворювання) при взаємодії металу з робочим розчином таким чином, що іони металу входять до структури покриття. Це перш за все оксидні або сольові, частіше фосфатні плівки, які утворюються тільки на металах і сплавах в процесі їх хімічної, або електрохімічної обробки в робочих розтинах.

Силікатні (склоемалеві) покриття – легкоплавкі, частіше непрозорі скла, які в виді тонкого шару наплавляються на поверхню виробу. Причому, на відмінність від конверсійних, силікатні покриття можуть бути отримані не тільки на металічній основі, але і на різноманітних силікатах, кераміці.

До групи **органічних покрить** відносять всі різновиди лакофарбових і полімерних плівок. Товщина яких в залежності від ряду факторів може змінюватись від декількох десятків до декількох сотень мікрон.

Суттєва відмінність між лакофарбовими та пластмасовими матеріалами, якщо не торкатись їх хімічної будови, полягає в тому, що останні не містять летючих компонентів, і, як правило, наносяться на конструкційні елементи у вигляді дрібнодисперсних термопластичних порошків. Покриття на основі полімерних плівок дають можливість в широких межах варіювати колір та фактуру поверхні різноманітних конструкційних матеріалів, в цей же час захищаючи їх від корозії. Крім того, вони можуть служити діелектриками при відносно високій термостійкості, прекрасно чинять опір впливу багатьох агресивних рідин і газів, мають ряд цінних світлотехнічних властивостей.

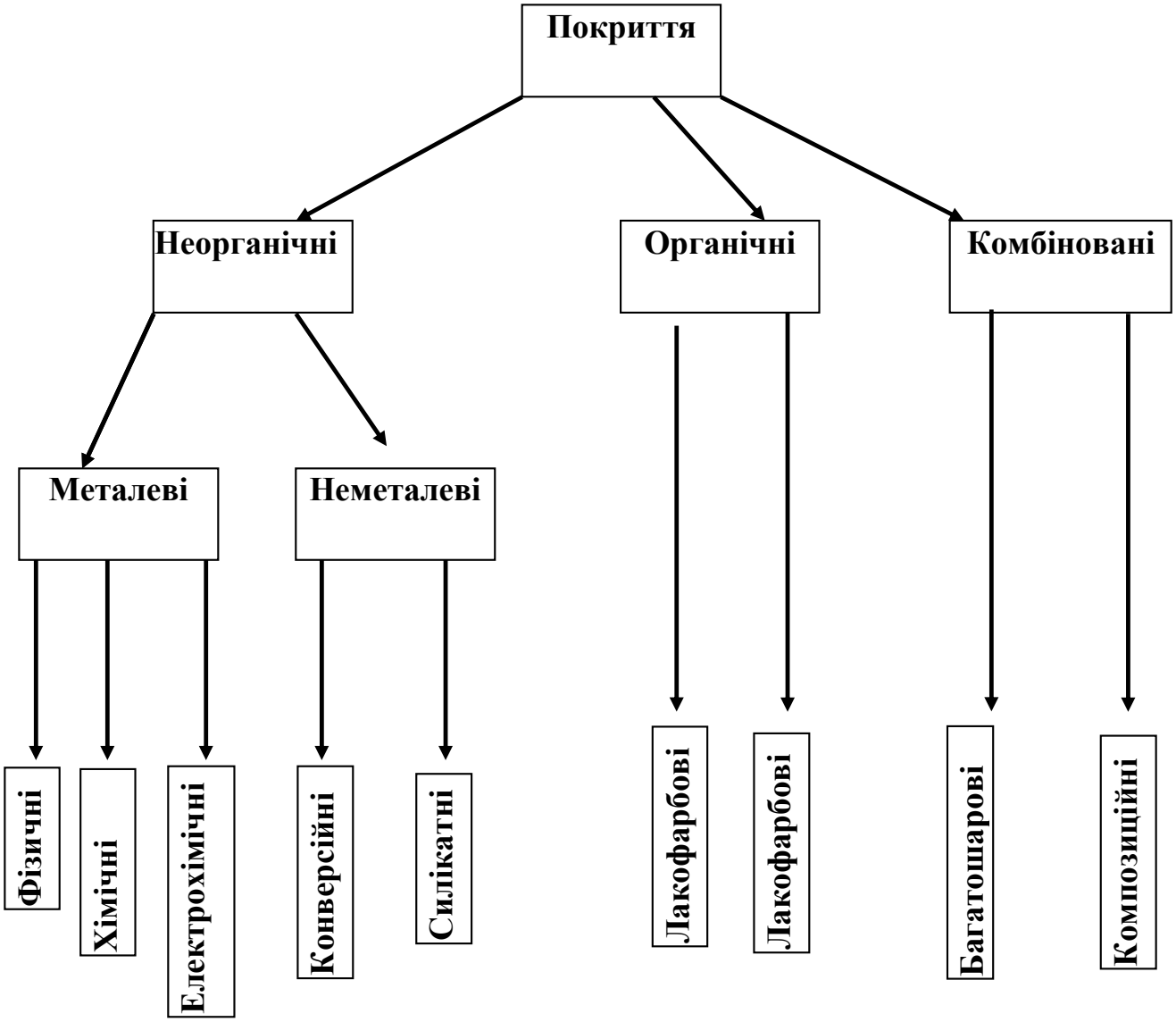
Фізико-хімічні властивості, а також галузь застосування органічних покрить характеризують перш за все природою плівкоутворюючої основи, однак, багато в чому залежать від застосовуваних модифікаторів, наповнювачів, стабілізаторів, пігментів.

Під **комбінованим** покриттям мають на увазі систему, що складається з двох, або більше, як правило, неідентичних одношарових покривних плівок, які нанесені на поверхню одного елементу конструкції.

Широке застосування на практиці знаходять багатошарові покриття, які складаються з 2х-4х шарів, різноманітних за своєю природою та властивостями одношарових покривних плівок. Наприклад, металопокриття типу Cu-Ni, Ni-Cr, Cu-Ni-Cr комбінації типу оксидні та фосфатні плівки з лакофарбовими, або різноманітними лакофарбові поміж собою.

Композиційні покриття уявляють собою опади металів із зануренням до їх структури дрібнодисперсними частками (0,1 – 1,0 мкм) до 10 мас.%

струмонепровідних і тугоплавких матеріалів – нітридів, боридів, корунд, оксид кремнію та інш. Вони поєднують в собі властивості металу осаду та твердість, зносостійкість диспергірованих часток.



3. Всі *способи нанесення* покрить в залежності від матеріалу основи та вимог, що пред'являються до покриття, підрозділяються на фізичні, хімічні та електрохімічні.

До фізичних способів, які мають промислове значення, відносять наступні:

– занурення в розплавлений метал (гарячий метод);
– поєднання металів гарячою прокаткою - плакірування (термомеханічний метод);
– металізація напиленням крапельнорідких металів та сплавів на поверхню виробу стислим повітрям, або інертним газом;

– дифузійна металізація – насичення поверхні виробу стійкими до агресивного середовища елементами при високій температурі;

– конденсація металічних парів у вакуумі.

Хімічні методи полягають у відновленні металів з водних або неводних розчинів та паст, які містять солі металів, а також з деяких летючих газоподібних з'єднань. Однією з основних особливостей цього методу є ведення процесу без накладення електричного струму.

Електрохімічний спосіб здійснюється шляхом зовнішнього (іноді внутрішнього) електролізу розчину і розплавів різноманітних хімічних з'єднань, до складу яких входить метал покриття.

Металеві покриття можливо наносити всіма переліченими способами.

Неметалеві покриття (лаки, фарби, пластмаси) наносять в основному фізичними способами. Виключення складають оксидні і фосфатні покриття, одержувані шляхом хімічної, або електрохімічної обробки.

В табл. 2 наведено способи нанесення найбільш поширених покрить.

Табл. 2.

Спосіб нанесення	Алюміній	Кадмій	Олово	Цинк	Хром
Занурення в розплав	+	-	+	+	-
Дифузія	+	-	-	+	+
Металізація	+	-	-	+	-
Напилення в вакуумі	+	-	-	+	+
Електрохімічний	-	+	+	+	+
Хімічний	-	-	+	-	+

Лекція 2. Властивості покриттів

2.1. Фізико-механічні властивості покриттів

В загальному комплексі міцності матеріалів, що забезпечують довговічність строку служби деталей, що з них виготовляються, грають **твердість, зносостійкість, антифрікційність** робочих поверхонь.

Підвищена поверхнева твердість характеризує здатність матеріалу протистояти залишковій деформації при дії на нього вдавлюючих, або ударних зусиль з певним питомим навантаженням.

Твердість металів, осаджених електролітичним способом, завжди вище ніж твердість відповідних металів, отриманих іншими методами. Зокрема, металургійним. Це пов'язують із насиченням воднем електролітичних покрить

в процесі електролізу та пов'язаних з ним спотворенням кристалічної решітки. Однак, співвідношення поміж твердістю покриттів та вмістом в них водню досить невизначено. Так, твердість хромових покриттів не зазнає помітного зниження при видаленні до 90% поглиненого водню. Тим більше, не можливо пояснити підвищену твердість легкоплавких електроосаджених металів, кристалізація яких відбувається практично за відсутності водню.

На думку дослідників, підвищена твердість пояснюється включенням при електролізі до структури осаду сторонніх часток різноманітної природи (атомів домішок, поверхнево-активних речовин), які є перешкодою на шляху руху дислокацій. Наприклад, при нанесенні покриттів з електролітів, які містять амонійні солі, одночасно з металом осаджуються колоїди.

Ще однією причиною підвищеної твердості електролітичних покриттів є дефектність кристалічної будови осаду. Електрокристалізація протікає в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги, та для структури, що буде сформовано, характерна висока густина дислокацій, яка тим вище, чим жорсткіші умови електролізу.

Сумісне осадження двох металів ще більшим ступенем посилює цей ефект. Атоми легируючого компоненту викликають локальні викривлення кристалічної решітки, збільшення щільності дислокацій, зниження їх рухомості, що і сприяє зміцненню осадів. Дисперсність осаду, яка зростає зі збільшенням ступеню легування, обумовлює більш високу твердість.

Важливу роль грає величина зерна: чим дрібнокристалічний осад, тим більше його твердість. Межі зерен можуть бути перешкодою на шляху руху дислокацій, впливаючи на опір осаду до пластичній деформації, яка характеризує твердість. Покриття, отримані з комплексних електролітів, також мають більш високу твердість, ніж з простих, оскільки збільшення катодної поляризації веде до зменшенню розмірів зерна.

На мікротвердість великий вплив робить температура та щільність струму: збільшення щільності струму підвищує катодну поляризацію, а збільшення температури її знижує.

В табл. 3 наведено данні по твердості електролітичних осадів деяких металічних покриттів.

Найбільш розповсюдженим покриттям, яке забезпечує високу поверхневу твердість, є хромове, а також нікелеве, що містять біля 7 % фосфору. Значно підвищують поверхневу твердість кольорових та легких металів скло емалеві плівки. Але їх застосування обмежується характерною для силікатів крихкістю. Винятково високу твердість мають анодні оксидні плівки на алюмінії.

Твердість покриттів вимірюється методом статичного вдавлювання алмазної пірамідки під малими навантаженнями (від 0,02 до 2 Н), або так званим методом вимірювання мікротвердості за допомогою спеціального приладу – мікротвердометра ПТМ-3.

Зносостійкість є однією з важливіших характеристик покриттів та уявляє собою властивість матеріалу чинити опір зносу в певних умовах тертя. Зношування – це процес руйнування і відокремлювання матеріалу від поверхні твердого тілу та (або) накопичення його залишкової деформації при терті, що виявляється в поступовій зміні розмірів і (або) форми тіла.

Ступінь зносостійкості поверхневих шарів характеризується швидкістю зняття матеріалу при безперервному, або періодичному терті в певних умовах і залежить від фізико-хімічних властивостей пари, що треться, наявності, або відсутності абразивних часток, особливостей робочих або мастильних рідин, якщо вони присутні в зоні тертя.

Численними дослідженнями показано**, що поміж зносостійкістю та іншими властивостями не існує прямого зв'язку.** Ні одна з механічних характеристик, що взята окремо, не може служити надійним критерієм для оцінки зносостійкості. Покриття, що мають близькі значення твердості, але різну структуру, часто мають різні рівні зносостійкості, а мінімальний знос не завжди відповідає найбільшій твердості покриття.

Таблиця 3

Твердість електролітичних покриттів

Покрытие	Твердость по Брине-лю НВ, кГ/мм^2	Покрытие	Твердость по Брине-лю НВ, кГ/мм^2
Цинковое	40-50	Блестящее никелевое	500-550
Кадмиевое	35-50	Серебряное	60-140
Оловянное	12-13	Блестящее серебряное	100-150
Медное из кислых электролитов	60-80	Сплав серебро-сурьма	180-220
Медное из циани-стых электролитов	120-150	Золотое	40-100
Никелевое из горя-чих электролитов	140-160	Палладиевое	250-300
Никелевое из элек-тролитов при ком-натной температуре	300-350	Родиевое	400-800
Никелевое химиче-ское	450-500	Хромовое	700-1000

Так, зносостійкість хром-ванадієвих електролітичних сплавів, отриманих при 70^0 С, значно вища, ніж осаджених при більш низькій температурі, хоча їх твердість нижче. Спостережувана невідповідність пояснюється тим, що твердість, межа плинності, або межа міцності характеризують властивості макрооб'ємів матеріалу, а опір зносу істотно залежить від властивостей мікрооб'ємів та окремих структурних складових.

Зносостійкість покриттів не тільки не корелюється із іншими властивостями, але **і є залежною від матеріалу контртіла**. Без урахування цього фактору данні по опору покриттів механічному зносу не мають інформативної цінності. Наприклад, ствердження про підвищену зносостійкість покриттів сплавом срібло-сурьма у порівнянні із срібними справедливо лише по відношенню до сталі або нікелю. В парі тертя з однойменними покриттями такої різниці немає.

Зменшити знос металопокриття можливо легуванням іншими металами. Наприклад, сплави срібла з паладієм відрізняються не тільки підвищеною твердістю у порівнянні зі сріблом, але й перевищують срібні покриття зносостійкістю в 5-6 разів.

Найбільш зносостійкими покриттями серед металічних вважаються хромове, нікельфосфорне, нікель кобальтове та інші. Типовими зносостійкими представниками класу полімерних плівок серед лакофарбових є епоксидні, поліуретанові, а з числа пластмасових матеріалів, що напиляються, - різноманітні композиції на основі композитних смол.

Випробування покриттів на зносостійкість здійснюється на приладі, що забезпечує зворотно-поступальний рух зразка. Зносостійкість покриття визначають за часом стирання до оголення основи. При високій зносостійкості зразка визначають втрату його маси.

Антифрикційні властивості характеризуються коефіцієнтом тертя поміж даною поверхнею матеріалу покриття і якимось контр тілом.

Використання покриттів, які володіють антифрикційними властивостями, особливо в різних вузлах тертя, має велике значення і обумовлено наступними причинами, зокрема, прагненням до економії дорогих і дефіцитних антифрикційних кольорових металів і сплавів типу бабітів і бронз. Окрім того, антифрикційні покриття незамінні в умовах сухого тертя, коли подача мастильних рідин до поверхонь, що труться, з тих, чи інших причин неможлива. В цьому випадку спеціально підібрані покриття (з олов'янистой бронзи, з пористого хрому, з полімерів, що містять графіт) виконують роль сухих мастил.

Внутрішні напруження (ВН), що виникають при електрокристалізації, відносяться до числа найбільш важливих характеристик гальванічних покриттів. В більшості випадків ВН приводять до розтріскування, збільшенню пористості, зниженню захисної здатності і зносостійкості покрить, а також до

відшарування їх від основи. З іншого боку, є відомості про підвищення твердості, блиску, зносостійкості деяких покриттів з високими ВН.

У 1877 році Е.Миллс (E.I. Mills) встановив, що одні метали (Ni, Fe, Cu, Ag) в процесі електролізу прагнуть до стиснення, а інші (Zn, Cd) – до розширення; метали першої групи кристалізуються із напруженням розтягу, а другі – із напруженням стиску.

При дії на кристал зовнішнього розтяжного навантаження відстань поміж атомами збільшується і рівновагове розташування їх в кристалі порушується. Це приводить до порушення рівноваги сил притяжіння та відштовхування, що характерне для рівновісного стану атомів в кристалічній решітці та виникненню внутрішніх зусиль, що намагаються повернути атоми в їх початкове положення рівноваги. Величину цих сил, розраховану на одиницю площі поперечного перерізу кристалу, і називають напруженням, тобто під *внутрішнім напруженням* розуміють сили, які прагнуть розтягнути, або стиснути осад металу.

ВН визначаються великим числом факторів: вони залежать від матеріалу та попередньої обробки металу – основи, вплив якої може позначатися до товщини осаду 15-20 мкм. ВН зменшуються зі збільшенням товщини осаду, за виключенням малих товщин (205 мкм), де спостерігається їх ріст. Проте в процесі росту іноді може відбуватися зміна знаку ВН. Для багатьох металів, особливо для Zn, Cd, Bi, Hd, Sn, характерно досить швидке зниження ВН після електролізу в результаті протікання після крісталізаційних процесів. Аналогічні явища спостерігаються також для Cu і Ag . однак протягом більш тривалого часу (десятки діб). Після крісталізаційні процеси при підвищених температурах протікають швидше.

Присутність в електроліті забруднень, а також органічних добавок може змінювати значення ВН, що найбільш помітно позначається при осадженні заліза і кобальту. Забруднення зазвичай знижують розтяжні напруги.

З ростом щільності струму, розтяжні напруги в таких металах, як кобальт і залізо, зростають; для міді і сурми спостерігається перехід від напруг стиснення до розтяжних напруг; в осадах цинку, кадмію, вісмуту, олова, свинцю зменшуються напруги стиску.

Підвищення температури викликає зменшення розтяжних напруг для заліза, кобальту, міді, сурми. Характер зміни ВН в цинку, кадмію, олові, свинці, вісмуті при підвищенні температури може бути різним.

Кислотність електроліту надає найбільший вплив на ВН при осадженні металів групи заліза: зазвичай збільшення кислотності призводить до зростання розтяжних напружень.

В цілому можна відзначити, що для металів групи заліза зростання поляризації та збільшення кількості водню, що виділяється, призводять до зростання ВН розтягнення. Зазвичай, з розтяжними напруженнями

осаджуються залізо, нікель. кобальт, хром і мідь. Виникнення розтяжних напружень пов'язано зі стисненням осаду в процесі електролізу. Останнє може бути обумовлено зменшенням розмірів зерен при їх формуванні, що можливо, наприклад, в результату виходу вакансій, що маються в кристалі і дислокацій на межі зерен або анігіляції дефектів.

З напругою стиснення зазвичай осідають Zn, Cd, Pb, Sn. Ці металі відносіть до групи «м'яких» металів і їх зерна можуть легко деформуватись при тиску, який чиниться один на одного. Тому напруження, що виникають в цих металах, повинні мати менші значення, ніж для «твердих» металів. З іншого боку, тісне зіткнення зерен може викликати протікання на їх межах кристалізаційних процесів, пов'язаних зі збільшенням міжзернених кордонів, що приводить до виникнення напруг стиснення. Якщо після формування осаду перебудова адсорбованих часток супроводжується зменшенням об'єму, то збільшуються розтяжні напруги; якщо об'єм збільшується – виникають напруги стискання.

Крім того, напруги локалізуються в об'ємах порядку декількох елементарних осередків і обумовлені, за правило, точковими дефектами структури – вакансіями, міжвузловини, або домішковими атомами, що викликають пружні деформації та викривлення кристалічної решітки.

Істотний вплив на ВН здійснює водень, розряд і виділення якого відбувається в процесі електролізу. Проникаючи в кристалічну решітку металу, водень деформує її, викликаючи значне збільшення ВН.

Таким чином, величина і знак ВН залежать від площі міжзерневих кордонів, тобто від розміру зерна, природи металу (здебільшого, від його твердості і здатності до пластичної деформації) і складу розчину, який визначає включення до осаду сторонніх часток – іонів, молекул ПАР, гідроксидів, водню.

Пористість багато в чому визначає корозійну стійкість покриттів. Пористість визначається сумарним об'ємом всіх порожнеч (пор) в покритті, як пов'язаних, так і не пов'язаним поміж собою. За розмірами пори розділяють на

мікропори (радіус <15 А),

макропори (радіус >1000 А)

проміжкові.

Найважливішу роль в появі пористості в гальванопокриттях грають наступні фактори: наявність на поверхні, що покривається, непровідних ділянок (оксидів, сульфідів, неметалічних включень, залишків масляних забруднень, шламу); адсорбція бульбашок молекулярного водню, які утворюються на катоді; видалення з кристалічної решітки осаду включеного до неї частково іонізованого водню; концентрація вакансій та їх міграція до поверхні зростання; виникнення в осадах значних ВН.

Характер пористості, зазвичай, змінюється з товщиною покриття. Так, на початкових стадіях осадження пористість визначається станом поверхні основи. Ця ситуація зберігається до певної товщини, після досягнення якої переважаючий вплив на пористість починають здійснювати особливості формування структури покриття.

Для отримання безпористих покриттів малої товщини необхідні такі умови електролізу, при яких формуються щільні мелкокристалічні осади. Чим вище швидкість появи кристалічних зародків на основі і нижче швидкість їх росту, тим при меншій товщині утворюється беспористий осад. Слід також відзначити, що пористість гальванічних покриттів залежить не тільки від розмірів кристалів, але і від щільності їх упаковки.

Істотній вплив на пористість гальванопокриттів надають добавки в електроліти поверхнево-активних речовин (ПАР). Наприклад, додавання в електроліт крезолу та формальдегіду підвищує пористість отриманих покриттів, а дисульфанафталінової кислоти - знижує. Зростання пористості в присутності органічних добавок обумовлено їх адсорбцією на поверхні катоду. В результаті цього, як і при інтенсивному виділенні водню, утруднене осадження металу на окремих ділянках, що приводить до зростання пор. Навпаки, зменшення пористості при додаванні і електроліт блискоутворюючих, або вирівнюючих добавок пов’язано з подрібненням структури формуємих осадов.

Пори в покриттях можуть мати різний розмір, форму та розподілення за товщиною. Наприклад, в золотих покриттях спостерігаються пори двох типів – багато чисельні пори неправильної форми в дуже тонких шарах (0,1 мкм), які зникають зі збільшенням товщини осаду, і пори трикутної форми (більші за розміром, але присутні в меншій кількості та які зберігаються при збільшенні товщини осаду).

Найпростішими та розповсюдженими методами вимірювання пористості електролітичних покриттів є корозійні. Зразок, що використовують для виявлення пор, обробляють спеціальнім розчином, який, не впливаючи на метал покриття, реагує скрізь пори з металом основи і утворює продукти реакції, які добре видно. Виявлені точки корозії підраховують, спостерігаючи їх неозброєним оком, або їх збільшення.

2.2. Фізичні властивості.

2.2.1. Теплотехнічні властивості покриттів характеризуються їх теплопровідністю, теплостійкістю та жаростійкістю.

Теплопровідність – мимовільний незворотний процес переносу енергії в формі теплоти в нерівномірно нагрітому середовищі. Покриваючи матеріали плівками, які мають різну теплопровідність, можна значною мірою впливати на умови та режим теплообміну між виробом та навколишнім середовищем, здійснювати переважне відведення тепла в заданому напрямку, уповільнювати,

або прискорювати тепловіддачу. Особливо великі ці можливості у випадку нанесення неметалічних, зокрема, полімерних покриттів на метал і навпаки – металів на полімерні та силікатні матеріали. Оскільки процес теплообміну поміж твердим тілом та навколишнім середовищем, поряд з атомно-молекулярним механізмом передачі тепла, обумовлений його тепловипромінюванням, його кінетика пов’язана із кольором та макрорельєфом поверхні.

Ефективність використання покриттів, істотно впливаючих на умови теплообміну, наочно ілюструється на прикладі побутового термосу, в якому внутрішня поверхня скляного сосуду Дюару піддається хімічній металізації. Таке покриття в декілька разів уповільнює швидкість теплообміну. У якості іншого прикладу можливо привести використання металевих рукояток для керування різноманітними механізмами, що працюють в умовах низьких температур. Для уникнення примерзання шкіри рук рукоятки покривають полімерними плівками, усуваючи тим самим неприємну властивість охолодженого металу. Тут сприятливо позначаються теплоізоляційні властивості полімерних плівок спільно з їх гідрофобністю.

Іншою важливою властивістю покриттів є їх ***теплостійкість*** – здатність до більш меншої тривалої експлуатації в умовах підвищених температур. Високою теплостійкістю володіє більшість неорганічних покриттів, отриманих на основі силікатів, металів та їх окислів. Вони здатні тривалий час витримувати температуру до 300°С, не підлягаючи при цьому істотним змінам.

Що стосується багатьох полімерних плівок, то в таких умовах вони схильні до окислювальної деструкції, що приводить до зниження їх фізико-механічних та антикорозійних властивостей. Серед пластмасових покривних плівок найбільшою теплостійкість мають деякі види фторопластових покрить. До лакофарбових покриттів з підвищеною теплостійкістю належать деякі бітумно-олійно-смоляні та епоксидні плівкоутворювачи, і особливо матеріали на основі модифікованих кремнійорганічних смол, стійких до 350 °С.

Слід мати на увазі, що при всіх випадках, коли покриття, особливо органічні, використовують в умовах підвищених температур, і тим більше, і умовах різких температурних коливань, велика увага приділяється надійності зчеплення покривних плівок з основою та оптимальному регламентуванню товщини покриттів. Це особливо важливо, коли температурні коефіцієнти розширення основи значно відрізняються від таких для покриттів, оскільки зусилля, що виникають при нагріванні на межі розділу між основою та покриттям, прагнуть зруйнувати адгезій ний зв'язок. При цьому, чим товще покриття, тим більше при інших рівних умовах ймовірність руйнування зчеплення.

Характеризуючи теплостійкість полімерних покриттів, слід зазначити деякі особливості, що стосуються їх морозостійкості аж до температури -60°С. При низьких температурах еластичність багатьох полімерних плівок

зменшується, що приводить до появи крихкості та неміцності покриттів. Для будь-яких лакофарбових матеріалів збереження еластичності в умовах мінусових температур в більшій чи меншій мірі досягається введенням до плівкостворюючої основи морозостійких пластифікаторів. Найбільш морозостійкими вважаються покривні плівки на основі стовідсоткових фенольних, поліуретанових та ефіроцелюлозних плівкостворюючих матеріалів.

Жаростійкість (***окалиностійкість***) - здатність матеріалу протистояти хімічному руйнуванню поверхні на повітрі, або газових середовищах в процесі експлуатації при температурах вище 550°С (аж до 1000°С) без навантаження, або в слабо навантаженому стані. Найбільш інтенсивне руйнування матеріалів в першу чергу відбувається на поверхні нагрітих виробів, що знаходяться в безпосередньому контакті з корозійним середовищем.

З метою економії дорогих і дефіцитних жаростійких сплавів у ряду випадків виявляється доцільним використання звичайних металів з наступним захистом їх спеціальними жаростійкими покриттями. Такі покриття відносяться виключно до класу неорганічних та можуть мати як металічну, та і неметалічну природу.

До металічних покриттів, що значно підвищують жаростійкість сталей, відносяться хромові і алюмінієві, котрі найчастіше наносять на деталі термодифузій ним способом. Для захисту від газової корозії при відносно невисоких температурах порядку 600-700°С іноді використовують порівняно тонкі покриття хрому і нікелю, що наносять шляхом електролізу з водних розчинів.

Неметалічні покриття можуть бути отримані на основі деяких скло емалей з підвищеним вмістом тугоплавкого алюмінію. Ці покриття окислів таких металів, як хром, титан, алюміній. Ці покриття наносяться напиленням з наступним оплавленням склоемалі та здатні витримати температури біля 1100-1200°С.

Найбільш високу жаростійкість забезпечують покриття на основі тугоплавких карбідів, нітридів, боридів і салицідів металів, що витримують температуру до 2000°С. Їх отримують при високих температурах як з твердої, так і з газоподібної фаз, які містять реакційно здатні з’єднання вуглецю, бору та інших елементів, в умовах безпосереднього контакту цих з’єднань з поверхнями.

Останнім часом вельми перспективними для підвищення жаростійкості поверхні металів визначені так звані металокерамічні покриття – *кермети*. Вони утворюються при введенні до окислів або інших тугоплавких з’єднань мелкодисперсних металічних порошків. Кермети дають можливість в широких межах варіювати властивості покриттів, зокрема, покращувати ї теплопровідність, пластичність. Отримання металокерамічних покриттів здійснюється методом газоплазмового напилення.

Визначення жаростійкості матеріалів здійснюється трьома методами:

- ваговим по зміні маси зразка;
- безпосереднім вимірюванням глибини корозії;
- комбінованим – поєднання вагового методу, або методу безпосереднього вимірювання зразку з урахуванням товщини підоксидного шару, збідненого елементами легування; глибини локальної корозії.

2.2.2. Електротехнічні властивості покриттів.

Електрична провідність та перехідна (контактна) напруга є основними електричними характеристиками гальванопокриттів. Значення ***електричної провідності*** електроосаджених покриттів більшій чи меншою мірою відхиляються від табличних даних, що приводяться для матеріалів металургійного походження. Ці відхилення обумовлені рядом факторів: підвищеними дисперсністю та дефектністю структури покриття; особливістю їх фазової будови; присутністю в осадах специфічних забруднень у вигляді гідроксидів, сульфідів, часток органічної природи; включенням в осади атомів домішкових компонентів.

Електролітичні сплави мають нижчу електричну провідність, ніж метали. Причини цього різноманітні та залежать від фазового складу. При формуванні на катоді сплавів – однофазних твердих розчинів – атоми розчиненого компоненту викривлюють кристалічну решітку основного металу, що приводить до додаткового розсіювання електронів провідності та зміні електронної структури покриття. Так, легування мідних гальванопокриттів сріблом (до 2-3%) знижує їх електропровідність майже на 25%, а включення до срібних покриттів 10% міді зменшую електропровідність останніх на 30%.

Електропровідність двофазних сплавів у більшості випадків також нижче, ніж у чистих металів. Це пов’язано з тим, що двофазні осади характеризують мілко дисперсною структурою і відповідно мають підвищену протяжність міжзерених кордонів. Міжзерений простір володіє більш високим опором у порівнянні з об’ємом зерен, тому в мілко кристалічних покриттях рух електронів утруднений в більшому ступеню ніж в крупнокристалічних осадах. Наприклад, електролітичні латуні, що отримані з ціанідних розчинів і кристалізовані із мілко дисперсною структурою, мають електричну провідність в 2-5 разів нижче у порівнянні з осадами міді.

Питомий опір, як і твердість, також є «структурочутливою» властивістю електролітичних осадів металів. За абсолютним значенням питомий опір трохи більше, ніж відповідних металургійних. Зміну опору можливо пояснити різним розміром зерна внаслідок відмінностей в способах отримання: при електроосадженні розмір кристалів металу виходить значно меншим, ніж при кристалізації його з розплавленого стану. Крім того, міжкристалітний простір демонструє зазвичай більший опір, ніж сам кристал, тому електрони при

проходженні повинні долати значно більшу кількість таких ділянок в тому випадку, якщо структура осаду мелкокристалічна.

Перехідний опір виникає в зонах сполучення електричних контактів і визначається як сума опору власне покриття і опору поверхневої плівки.

Найбільш широке застосування з числа електропровідних покриттів знаходять мідні та срібні; поряд з ними використовують золоті, родієві і паладієві. В більшості випадків нанесення цих металопокриттів здійснюється хімічним і електрохімічним способами, або ж їх послідовною комбінацією.

В ряді випадків може виникнути необхідність в створенні електропровідних властивостей в полімерних плівках, що досягається їх наповненням струмопровідними пігментами, які в покривній плівці повинні контактувати один з одним і з металом основи. Найбільш розповсюдженим пігментом, який використовується для цієї мети – цинковий пил, який одночасно з електропровідністю забезпечує високу антикорозійність покриття.

Поряд з необхідністю надання поверхням струмопровідних властивостей з різним коефіцієнтом електропровідності, часто виникає потреба вирішувати зворотну задачу – забезпечувати більш, менш високими діелектричними властивостями поверхні різноманітних провідників першого роду. Це досягається нанесенням на метали полімерних або скло емалевих покриттів, діелектричні властивості яких визначаються природою плівкоутворювача та пігментів.

З розвитком обчислювальної техніки і мікроелектроніки помітно зріс інтерес до отримання тонких електролітичних покриттів (до 1 мкм), які володіють особливими *магнітними властивостями* з варіацією останніх в широкому діапазоні. В залежності від магнітних характеристик та галузі застосування феромагнітні плівки поділяють на магнітом'які (с коерцитивною силою до 1000 А/м) і магніть жорсткі (с коерцитивною силою більше 1000 А/м). В більшості випадків феромагнітні покриття отримують на основі VIII групи періодичної системи елементів – заліза, нікелю і кобальту і є сплавами цих елементів, в ряді випадків легованими фосфором, молібденом, кремнієм.

2.2.3. Світлотехнічні (оптичні) властивості покривних плівок характеризуються *відбивною* або *світло поглинаючою здібністю*, *світлостійкістю* і *люмінісцентністю* при впливу на них променистої енергії.

Широке застосування у якості покрить, що забезпечують необхідну ***відбивну здібність*** поверхні, знайшли срібні, хромові та алюмінієві покриття. З них найбільший коефіцієнт відбивання мають срібні покриття. Однак, їх схильність до тьмяніння в умовах довготривалої експлуатації і порівняно висока вартість обумовили поступове витіснення срібла алюмінієм і хромом.

В разі прозорих матеріалів типу скла, полістиролу покриття найчастіше наносять на тильну сторону виробу. В разі непрозорих матеріалів – металів, кераміки і більшості пластмас – цю плівку наносять на лицеву поверхню.

Метали, застосовувані для дзеркальних покриттів, і електрохімічним способом, можуть бути нанесені на поверхню хімічним, а також випарюванням в вакуумі. Останній спосіб має ряд техніко-економічних переваг, а для алюмінієвих покриттів є єдино можливим. Поверхня основи, на яку наноситиметься рефлексне металічне покриття, повинна бути максимально гладкою.

Поверхня багатьох деталей, головним чином оптичних приладів, повинна мати здібність максимального ***світлопоглинання***. Для цієї мети використовують глибоко матові чорні покривні плівки. На металах їх можливо отримати нанесенням оксидних, лакофарбових і деяких спеціальних чорних металопокриттів, наприклад, чорного хрому і нікелю. Всі чорні покриття, що застосовуються для світлопоглинання, повинні мати мікрофактуру, що забезпечує дифузне відбивання не поглиненої частини падаючого світла, що уникає появу відблисків. Для цього поверхням основи, особливо перед нанесенням оксидних і металічних чорних плівок, шляхом спеціальної обробки надається мікрошерехатість.

Важливою світлотехнічною характеристикою покриттів є їх ***світлостійкість***, яка набуває особливого значення для поверхонь елементів конструкцій, під час експлуатації схильних до інтенсивного опромінення. Більшість неорганічних покриттів є достатньо стійкими при довготривалому впливу на них природних і штучних джерел променевої енергії. В покривних плівках, отриманих на основі органічних полімерних матеріалів, протікають складні фотохімічні процеси, що приводять до швидкого руйнування покриттів. (старіння). Вплив сонячної або штучної радіації на органічні покриття може проявлятись як в погіршенні фізико-хімічних властивостей плівки так і в зміні її кольору.

Цінною властивістю деяких спеціальних полімерних покриттів є їх ***люмінісцентність*** , тобто здатність до холодного світіння. Люминофори – речовини, здатні перетворювати енергію, яку вони поглинають, в світове випромінювання, - по тривалості люмінесценції умовно підрозділяються на флуоресцируючі (короткотривалого світіння) і фосфоресцируючі (довготривалого світіння).

Флуоресцируючі люмінофори містять спеціальні органічні барвники, що володіють великою яскравістю світіння при опроміненні ультрафіолетовими променями. Фосфоресцируючі плівки є двох видів: постійної дії, які містять радіоактивні речовини і не потребують для свого світіння зовнішнього джерела світлової енергії, і тимчасової дії, які містять сульфіди цинку, кадмію і інших металів з невеликими добавками активаторів у вигляді солей міді та срібла. Останні для само світіння повинні попередньо опромінюватись денним світлом.

Найкращим сполученням для різних пігментів з люмінофорними властивостями є лаки на основі акрилових смол, які мають високу прозорість і стійкістю в експлуатаці.

2.3. Фізико-хімічні властивості.

Часто суттєвими експлуатаційними і технологічними характеристиками покриттів є їх змочуваність і сорбційність.

Змочуваність різноматінними рідинами твердих матеріалів та виготовлених з них покриттів характеризується ступенем ліофільності, або ліофобності поверхні і визначається за краєвими кутами змачування. На поверхнях із добрим змочуванням крапля рідини розтікається, в той час як поганому змочуванні спостерігається тенденція до утворення мінімальної поверхні контакту між рідиною та твердим тілом, в форма краплі наближається до кулі.

В реальних умовах експлуатації представляють інтерес насамперед гідрофільні або гідрофобні властивості покриттів, тобто здібність їх змочуватись, або не змочуватись водою, або водними розчинами. Як правило, всі органічні покриття гідрофобні, на відміну від неорганічних, які в переважній більшості мають добру гідрофільність.

Сорбційна здатність – здатність покриттів активно поглинати та утримувати різноманітні речовини: барвники, мастила, світлочутливі речовини. Найрізноманітніше застосування знаходять виключно високі сорбційні властивості окисних плівок на алюмінії, отриманих способом анодного оксидування цього металу. Поверхня анодованого алюмінію адсорбційно забарвлюється різноманітними світло тривкими органічними і мінеральними барвниками в широкій гамі кольорів. Пористі хромові барвники активно поглинають і утримують мастильні речовини, що забезпечує високі антифрикційні властивості тертьових поверхонь. Відмінно насочуваються мастилами та гідрофобуючими складами оксидні і фосфатні плівки, отримані на різних металах, в результаті чого значно покращуються антикорозійні властивості цих конверсійних покриттів.

Більшість безбарвних лакових плівок, отриманих на основі багатьох плівкоутворювачів, добре піддаються адсорбційному фарбуванню в водних розчинах барвників, що виключає необхідність введення барвників в вихідний лакофарбовий матеріал та забезпечує більш високу рівномірність і інтенсивність фарбування.

2.4. Санітарно-гігієнічні властивості.

З основними функціональними властивостями тісно пов’язані санітарно-гігієнічні вимоги до них, які необхідно мати на увазі при обранні оздоблення виробу. Ці вимоги безпосередньо випливають з умов експлуатації виробів та визначаються деякими біохімічними та фізичними особливостями покривних плівок.

До біохімічних характеристик відносять данні про вплив матеріалу покриття на людський організм за умови їх контакту з продуктами харчування,

або безпосередньо з порожниною рота, травним трактом, кровоносною системою та іншими чутливими до інфекційно-токсичним впливам органами. Класичними прикладами покриттів, що розглядаються з цієї точки зору, є покриття медичного обладнання та інструменту, харчової тару, посуду, столових прикладів, а також деяких видів прикладів іграшок для дітей.

До неорганічних покриттів, які можна використовувати для виготовлення перелічених та інших аналогічних виробів, відносяться покриття хромом, оловом, доброродними металами; склоемалеві покриття, які не містять з'єднань свинцю, сурми, миш'яку, цинку, міді, кадмію і барію. Нешкідними для людського організму є оксидні та ематалеві плівки на алюмінії. Серед асортименту полімерних лакофарбових покриттів до числа інертних по відношенню до організму людини відноситься лише не велика кількість. Найбільш широке розповсюдження, зокрема, для виготовлення речей, які так чи інакше доторкаються до харчових продуктів, знаходять полімерні покриття на основі деяких марок поліетилену високого та низького тиску, покриття на основі епоксидних смол.

Поряд із біохімічними властивостями для санітарно - гігієнічної характеристики покриттів великий вплив мають їх фізичні властивості. До них в першу чергу відносять ступінь шерехатості покривних плівок, їх ліофільність або ліофобність, а також компактність і еластичність, що уникають відокремлення дрібних частинок матеріалу покриття.

Очевидно, наприклад, що чистоту покриття під час експлуатації легше зберегти в разі застосування гладких фактур з максимальною ліофобністю, в той час як з рельєфних шерехатих покриттів важко видалити пил та різні забруднення. Це не означає, що використання покриттів з макрорельєфом повинно бути виключено, але обираючи їх, необхідно ретельно враховувати особливості роботи виробів і експлуатаційного середовища.

Крихкість покриття, особливо при недостатньому його зчеплення з основою, може стати причиною попадання часток покривної плівки в їжу та організм людини. Тому надійність зчеплення, компактність, еластичність та беспористість, поряд із хімічною інертністю, є неодмінною умовою для покриттів, що мають контакт з їжею та людським організмом.

2.5. Експлуатаційні характеристики.

Істотними експлуатаційними характеристиками є *адгезійна міцність, зносостійкість, жаростійкість*.

Неодмінною умовою доброякісних захисних, захисно-декоративних та спеціальних покриттів є надійність їх зчеплення з основою, тобто ***адгезійна міцність***. Сила зчеплення, що з'являється на межі поміж матеріалом та покриттям, перш за все визначається фізико-хімічною природою конкретної пари. В принципі, зчеплення покриття та основи обумовлено міжатомними

силами, потому ступінь чистоти та однорідності поверхні, що покривають, має визначальне значення.

Під ***чистотою*** та ***однорідність*** мають на увазі відсутність на поверхні різноманітних включень та забруднень мінерального, або органічного походження, які можуть перешкоджати виникненню контакту між матеріалом основи та покриттям. Чим більше відношення істинної поверхні цього контакту до геометричній тим надійне зчеплення. Тому, коли фізико-хімічна спорідненість між покриттям та основою недостатня, зчеплення можливо підвищити за рахунок створення шерехатої поверхні.

Очевидно, що надійність зчеплення покриття з основою значною мірою визначається правильним вибором способів підготовки поверхні та ретельністю їх виконання.

Процес підготовки поверхні деталей перед нанесенням покриттів складається з механічної та/або електрохімічної обробки, причому перша не завжди є обов'язковою.

Проте, на адгезійну міцність впливає не тільки попередня підготовка основи, але й структурні характеристики металів, які контактують. Отримання міцно зчіпних покриттів найбільш ймовірно, коли кристалічна структура покриваємих та осаджуваних металів ідентичні, а параметри решіток відрізняються не більш, ніж на 12%. У якості прикладу можливо навести осади міді на латуні, олова на міді, хрому на електроосадженому нікелі. В той же час існують системи, в яких контактуючі метали мають різну структуру, але осаджені покриття характеризуються високою адгезійною міцність, наприклад, цинк на сталі.

Отже, схожість структури основи та покриття не є єдиною та обов'язковою умовою отримання міцно зчіпних покриттів.Значно важливіше, очевидно, здатність компонентів основи та покриття до взаємної дифузії та створенню твердих розчинів. На ефективність протікання дифузійних процесів істотно впливає характер тонкої структури осаду і основи, і насамперед, концентрація вакансій, оскільки вміст в контактуючих матеріалах надлишкової концентрації вакансій обумовлює підвищення коефіцієнтів дифузії на 1 - 2 порядку у порівнянні з термодинамічно рівноважним станом.

Найчастіше застосовують якісні методи визначення міцності зчеплення, що зосновані на відмінності фізико-механічних властивостей покриттів та основи. Здебільшого вони засновані на сильній деформації зразка, що відбувається з руйнуванням покриття. Для контролю припустимо використовувати обладнання та пристосування різних типів – полірувальні та крацевальні кола, щітки, лещата, муфельові печі.

Кількісні методи визначення міцності зчеплення засновані на визначенні сили, необхідної для відриву покриття від його основи, або для його зрізування. Кількісні методи вимірювання у порівнянні з якісними мають переваги, так як дають абсолютні величини.

Важливим резервом істотного підвищення зносостійкості, експлуатаційної надійності інструменті є нанесення тонких зносостійких плівок на основі нітридів та карбідів перехідних металів.

Метою наших досліджень є розробка нових матеріалів зносостійких покриттів з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик на основі вивчення властивостей тонких плівок з нітридів та карбідів перехідних металів IV, V, VI груп Періодичної системи елементів Менделєєва.

При виконанні досліджень виходили з наступних передумов:

1. Універсального покриття для різноманітних умов роботи інструменту та оброблюємих матеріалів немає.
2. Кожний з досліджуваних матеріалів зносостійких плівок повинен мати власним комплексом експлуатаційних властивостей (механічних, адгезійних, триботехнічних та термодинамічних).

Багаточисельні експериментальні дослідження свідчать, що всі значення механічних властивостей знижуються, коли підвищується товщина покриття. Вибір оптимальної товщини повинен ґрунтуватися на урахуванні двох протилежних факторів:

- зі зростанням товщини пласту погіршуються міцністні властивості плівок, через крихкість збільшується знос. Але, зі збільшенням товщини плівки збільшується опір абразивному зносу, що забезпечує більшу стійкість;
- товщина покриття здійснює вплив на радіуси ріжучих кромок. Зі зростанням товщини пласту сильно збільшуються округлення, що автоматично підвищує зусилля процесу різання та погіршую якість обробленої поверхні.

Тому, в залежності від умов експлуатації інструменту, оптимальна товщина покриття є різноманітною. Встановлено, що оптимальна товщина покриття нітриду титану для швидкоріжучого інструменту, що працює на операції точіння конструкційної сталі, є : по передній поверхні 4 мкм, по задній поверхні 2 мкм.

Важливою властивістю зносостійких плівок є міцність зчеплення їх з інструментальною основою. Адгезія плівок обумовлена взаємодією між атомами покриття та підкладки. Одним з основних факторів, що визначають міцність зчепленні плівок, є температура підкладки в процесі нанесення покриття. Дослідження доводять, що найбільш високим комплексом експлуатаційних властивостей володіють плівки, отримані при температурі 500-550°C, близькою до зони термічного розміцнення інструментальної сталі.

Знос ріжучого інструменту з покриттям залежить, перш за все, від міцності зчеплення плівки з по верхньою інструменту, рівня адгезії з оброблюємих матеріалом, міцнісних та термодинамічних властивостей поверхневих шарів. Інтенсивність зношування визначається адгезійними та

адгезійно-втомленими явищами в зоні контакту ріжучого інструменту з оброблюємих матеріалом. (Під адгезійним зносом інструменту вважають відрив силами адгезії найдрібніших частинок інструментального матеріалу в процесі тертя з оброблюємим матеріалом).

Повністю усунути знос, що виникає в умовах сумісного пластичного деформування між інструментальним та оброблюємих матеріалом неможливо.

Висновок. Очевидно, що реалізувати весь комплекс корисних експлуатаційних властивостей в покритті незмінного хімічного составу неможливо. Практичною реалізацією є розробка багатошарових зносостійких плів очних покриттів, вдало поєднуючих необхідні експлуатаційні властивості: високу міцність зчеплення з інструментальною основою; мінімальне схоплення з оброблюємих матеріалом; високі твердість міцність, термостійкість кожного з компонентів покриття.

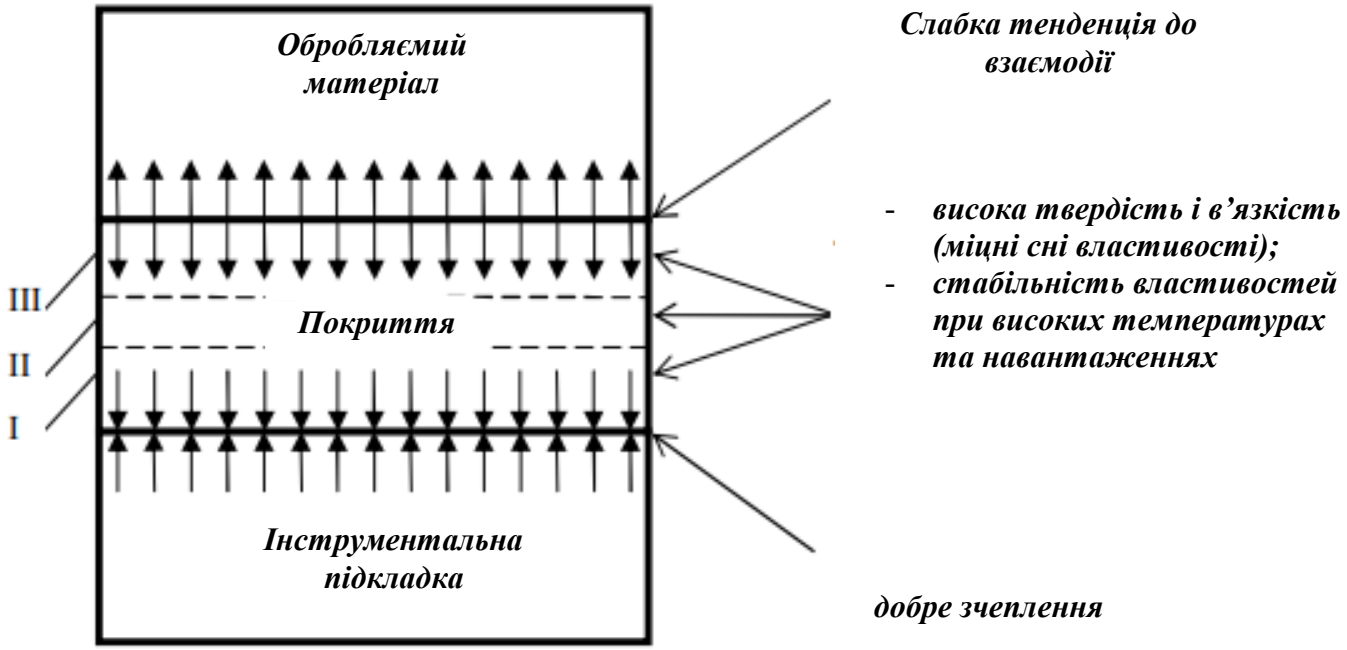


Рис.1. – Схема зносостійкого покриття з покращеними службовими властивостями:

I – нижній, прилежний до інструментальної основи, шар покриття;
II – перехідний шар;
III – верхній шар покриття, що контактує з оброблюємих матеріалом

2.6. Технологічні властивості.

Одними з основних технологічних властивостей покриттів є

- *оброблюваність*,
- *шерехатість*,
- *блиск*,
- *лютуваність*.

Механічну обробку застосовують для отримання встановленої технічними умовами необхідної точності розмірів, форми та взаємного розташування поверхонь, зниження шерехатості, або зміни зовнішнього вигляду. Більшість захисних та функціональних покриттів не піддають механічній обробці після електроосадження, оскільки геометричні параметри їх поверхні задовольняють умовам експлуатації. Виключення складають покриття, застосовувані для відновлювання деталей машин, підвищення зносостійкості вимірювального та ріжучого інструменту, деякі декоративні покриття. Оброблюваність гальванічних покриттів має специфічні особливості, які обумовлені тим, що структура та властивості електроосаджених металів і сплавів відрізняються від аналогічних металургійних матеріалів.

Наприклад, відомо, що електроосаджені залізні покриття характеризуються великими розтяжними внутрішніми напруженнями (ВН), підвищеною твердістю, дисперсністю та дефектністю кристалічної будови, включенням в осад домішкових компонентів. Ці фактори значною мірою визначають характер стружкоутворювання, шерехатість обробленої поверхні, знос ріжучого інструменту. Для механічної обробки залізних покриттів найчастіше використовують **точіння** і **шліфування** при спеціально підібраних режимах – високих швидкостях різання, подачах та малих припусках, певної зернистості абразивного матеріалу та твердості абразивного кола.

Для **декоративного полірування** застосовують еластичні круги з використанням паст, або абразивних зерен, змішаних з мастилом. В зоні полірування одночасно відбуваються процеси тонкого різання, пластичного деформування та хімічного впливу активних речовин, що входять до складу паст. Якість і властивості поверхні залежать від того, який з наведених процесів переважає. Так, обробка захисно-декоративних покриттів хрому на підвищених обводових швидкостях полірувального кола супроводжується зрізанням до 20% товщини шару. Для зменшення втрат при поліруванні покриттів доброродних металів та їх сплавів рекомендується проводити цей процес східчасто. Наприклад при обробці срібних покриттів попереднє полірування можливо проводити баєвим колом ледве змощеним гасом, коли превалює процес пластичного деформування. Після цього, для досягнення дзеркального блиску використовується інше коло із нанесеною крокусною, або кізельгуровою пастою. Золоті покриття поліруються колами з найбільш м’яких матеріалів зі спеціально підготовленими пастами.

Шерехатість є однією з основних геометричних характеристик поверхні та чине істотний вплив на зовнішній вид покриттів, їх зносостійкість, стійкість проти корозії. Тобто, якість поверхні визначається її шерехатістю, а також хвилястістю. Мікрогеометрична площина, оброблена шмергельованим папером, приблизно в 16 разів, а полірована в 10-13 разів більше цієї ж площини в звичайному геометричному вимірюванні.

Шерехатість – це сукупність нерівностей з відносно малими кроками, виділена в межах базової довжини. Встановлено **шість параметрів шерехатості**:

$\mathbf{R_z}$ – висота нерівностей по десяти точках,

$\mathbf{R_a}$ – середньоарифметичне відхилення профілю,

$\mathbf{R_{max}}$ – найбільша висота нерівностей профілю,

$\mathbf{S_{mi}}$ – середній крок нерівностей профілю,

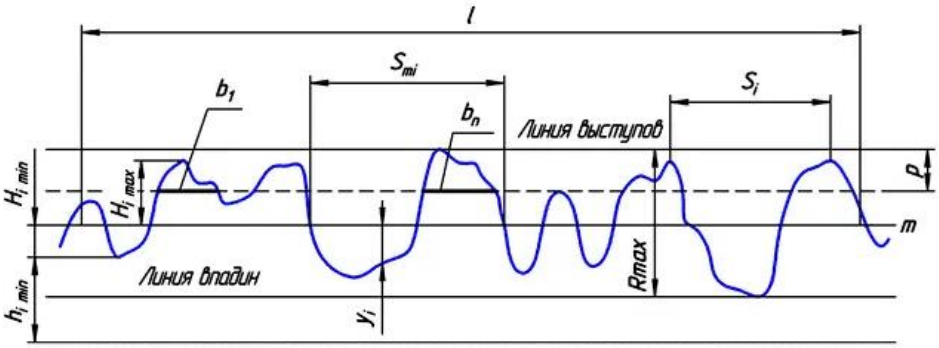
$\mathbf{S_i}$ – середній крок місцевих виступів,

$\mathbf{t_p}$ - відносна опорна довжина профілю.

Шерехатість поверхні оцінюють та нормують одним, або декількома з цих параметрів.

Таблиця шерехатості

Вихідна шерехатість є наслідком технологічної обробки поверхні матеріалу. Для широкого класу поверхонь горизонтальний крок нерівностей знаходиться в межах від 1 до 1000 мкм, а висота – від 0.01 до 10 мкм. В результаті тертя та зносу параметри віхідної шерехатості змінюється та утворюється експлуатаційна шерехатість. Експлуатаційна шерехатість, створена при стаціонарних умовах тертя, є **рівновісною шерехатістю**.



На рисунку схематично показані параметри шерехатості, де ***l*** - базова довжина; **m** – середня лінія профілю; ***Smi*** – середній шаг нерівностей; $\boldsymbol{S_i}$ - середнй шаг місцевих виступів профілю; $\boldsymbol{H_{i\ max}}$ – відхилення п'яти найбільших максимумів профілю; $\boldsymbol{H_{i\ min}}$ – відхилення п'яти найбільших мінімумів профілю; $\boldsymbol{h_{i\ max}}$ – відстань від найвищих точок пяти найбільших максимумів до лінії, паралельній середньої та не перетинаючої профіль; $\boldsymbol{h_{i\ min}}$ - відстань від найнизчих точок пяти найбільших мінімумів до лінії, паралельній середньої та неперетинаючої профіль; $\boldsymbol{R_{max}}$ – найбільша висота профілю; $\boldsymbol{y_i}$ - відхилення профілю від лінії ***m***; ***p*** – рівень перерізу профілю; $\boldsymbol{b_n}$ – довжина відрізків, відсічених на рівні ***p***.

Класс	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	В ячейках сверху указаны классы шероховатости для сопоставления с новым стандартом													
R_a	100	50	25	12.5	6.3	3.2	1.6	0.8	0.4	0.2	0.1	0.08	0.025	0.01
R_z	400	200	100	50	25	12.5	6.3	3.2	1.6	0.8	0.4	0.2	0.1	0.05
Пескоструйная обработка	R_z400													
Ковка в штампах	R_z400	R_z200	R_z100											
Отпиливание	R_z400													
Сверление			R_z100	R_z50	R_z25									
Зенкерование черновое			R_z100	R_z50	R_z25									
Зенкерование чистовое				R_z50	R_z25	3.2	1.6							
Развертывание нормальное						3.2	1.6	0.8						
Развертывание точное							1.6	0.8	0.4					
Развертывание тонкое								0.8	0.4	0.2				
Протягивание					R_z25	3.2	1.6	0.8	0.4					
Точение черновое	R_z400	R_z200	R_z100	R_z50										
Точение чистовое			R_z100	R_z50	R_z25	3.2	1.6	0.8						
Точение тонкое						3.2	1.6	0.8	0.4					
Строгание чистовое			R_z100	R_z50	R_z25	3.2	1.6							
Строгание тонкое							1.6	0.8						
Фрезерование предварительное		R_z200	R_z100	R_z50	R_z25									
Фрезерование чистовое					R_z25	3.2	1.6							
Фрезерование тонкое						3.2	1.6	0.8						
Шлифование предварительное					R_z25	3.2	1.6							
Шлифование чистовое							1.6	0.8	0.4					
Шлифование тонкое									0.4	0.2				
Шлифование - отделка											0.1	0.08	R_z0.1	R_z0.05
Притирка грубая								0.8	0.4					
Притирка средняя									0.4	0.2	0.1			
Притирка тонкая											0.1	0.08	R_z0.1	R_z0.05
Хонингование нормальное							1.6	0.8	0.4	0.2				
Хонингование зеркальное									0.4	0.2	0.1	0.08		
Шабрение						3.2	1.6	0.8						
Прокатка				R_z50	R_z25	3.2	1.6	0.8						
Литье прецизионное				R_z50	R_z25	3.2	1.6							
Литье пластмасс, прецизионное					R_z25	3.2	1.6	0.8	0.4	0.2	0.1			

Шерехатість поверхні контролюють ***якісно*** – порівнянням з еталонними зразками, або ***кількісно*** – визначення значень параметрів шерехатості за допомогою спеціальних приладів. Інструментальні методи точніші та об'єктивніші і тому отримали найбільше розповсюдження. Існують різні види штирових профілометрів і профілографів, в тому числі приладів з електромеханічними перевірниками. Коливання голчастого штиря після оптичного збільшення або електронного посилення є мірою шерехатості.

Хвилястість – сукупність періодично повторюваних нерівностей на поверхні, які утворюються перш за все у зв'язку з коливаннями, або відносними коливаннями в системі верстат – інструмент – виріб. До хвилястості зазвичай відносять періодичні нерівності, у яких відношення кроку до висоти більше 40.

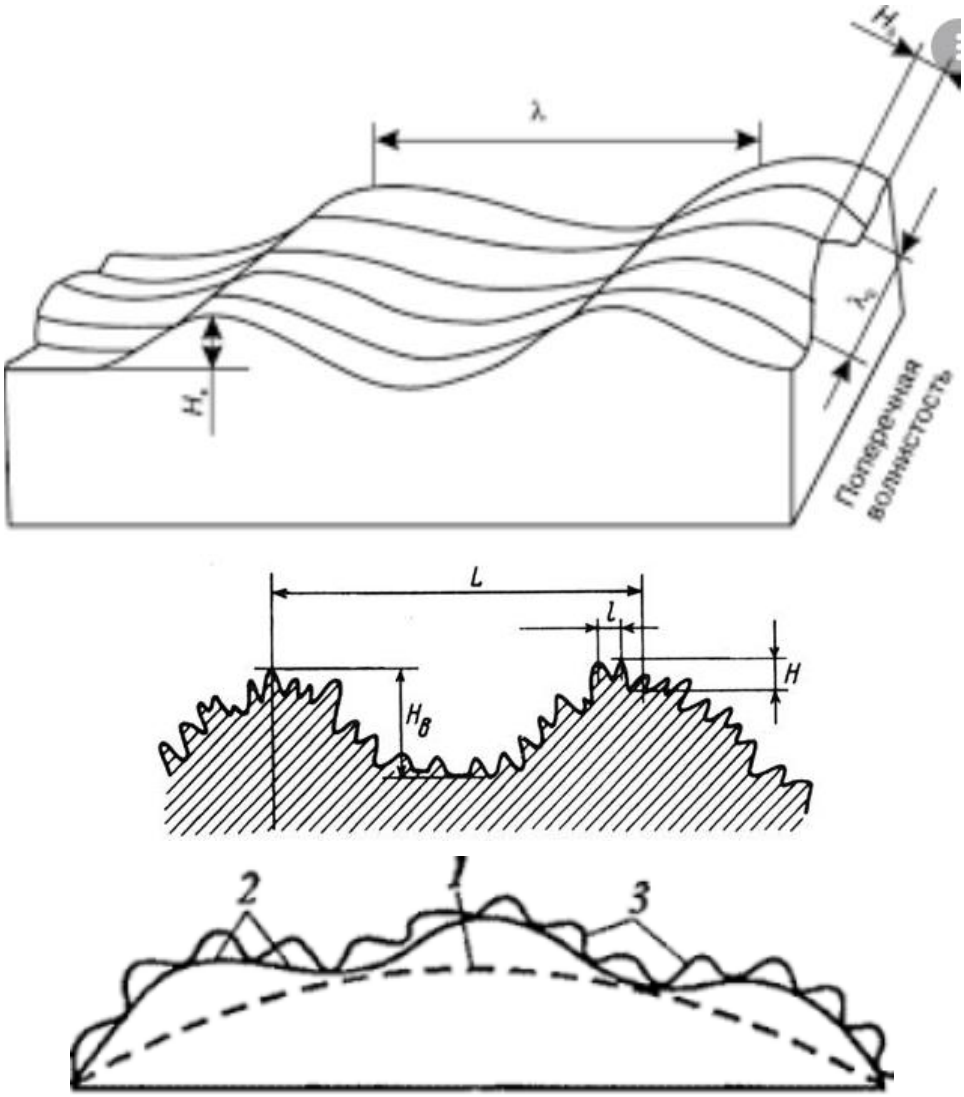


Рис.2. Схема поверхні твердого тіла:
1 – макровідхилення; 2 – хвилястість; 3 - шерехатість

Блиск поверхні обумовлений тим, що падаюче на поверхню світло не розсіюється рівномірно за всіма напрямами, як у випадку матових, а відбивається від поверхні за законом геометричної оптики (кут відображення дорівнює куту падіння). Чим менше світла розсіює поверхня і чим більше його відображення, тим більш блискучою вона є.

Характерний блиск металевих покриттів обумовлюють вільні електрони атомів металів. Світло поглинається поверхньою металу, і його електрони починають випускати свої, вторинні, хвилі випромінювання, які сприймаються зоровими рецепторами як металічний блиск. Найбільш високу відбивну здатність мають такі метали, як **срібло, мідь, ртуть (Ag, Cu, Hg)**.

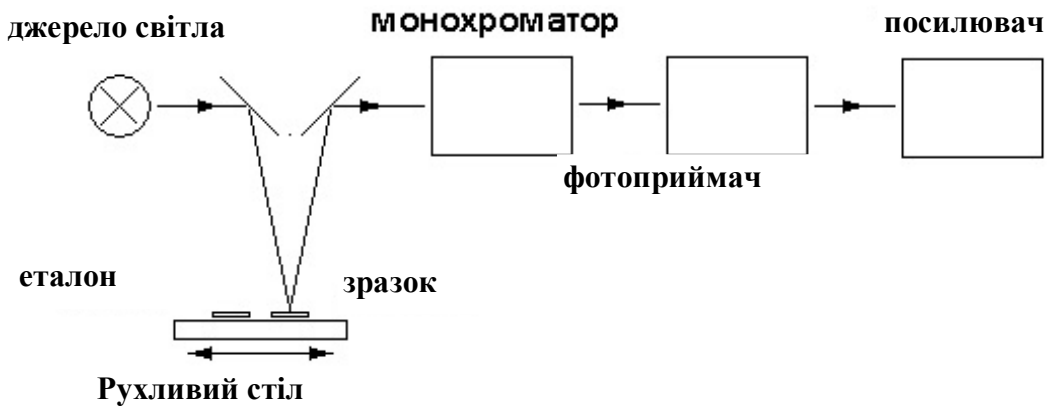


Рис. 3. Устаткування для вимірювання блиску.

Дзеркально відображене світло при вимірюванні вловлюється або оптичним приладом – фотометром (фотометричний метод) або фотоелектричним приладом - фотоелементом (фотоелектричний метод). Вимірювання ступеню блиску поверхні блискометром пов'язано з тим, що чіткість зображення предмету в блискучій поверхні зразку (чорні цифри на білому папері) тим менше, чим більше відстань між ними.

Лютуваність – це здатність матеріалів створювати паяні з'єднання з необхідною міцністю, електропровідністю, герметичністю. В деяких країнах лютуваність визначається вужче – як здатність люти до змочування основного матеріалу під час лютування. В будь-якому випадку змочування є основною ознакою. Останнім часом покриття деталей під лютування замість дорогих і дефіцитних металів використовують електролітичні сплави олова з іншими елементами (свинець, вісмут, цинк, кадмій, мідь, нікель). Оскільки властивості електролітичних сплавів олова змінюються з плином часу, однією з важливіших функціональних характеристик таких покриттів є термін збереження лютуваності.

Втрата здібності до лютування при старінні олов'яних покриттів відбувається внаслідок швидкого закислювання поверхні. Легування олов'яних покриттів дозволяє знизити швидкість зачислювання і істотно покращити лютування після довготривалого зберігання. Наприклад, у покриттів оловом, які втрачають лютуваність через 5-7 днів, поверхневий вміст кисню збільшується за 6 місяців в 3 рази; а покриття, легованих вісмутом, – в 1,5-2 рази (при товщині цього покриття 9-12 мкм здібність до лютування зберігається навіть 6-12 місяців). Це дає підставу вважати, що атоми легіруючого компоненту на поверхні покриттів ускладнюють утворюванню оксидних плівок.

Окрім того, втрата здатності до лютування іноді пов'язана з утворенням інтерметалічних сполук в результаті взаємної дифузії компонентів покриття і основи. В цьому випадку на термін зберігаємості лютуваності впливає швидкість зростання інтерметалідів, яка в свою чергу, залежить від характеру структури одержуваних шарів. Наприклад, при формуванні в осадах сплаву олово-вісмут яскраво вираженої структури, характерної для оплавленого

покриття, істотно ускладнюється зростання інтерметалідів в покриттях і, відповідно, збільшується термін збереження лютуваності.

Здібність покриттів до лютування змінюється в залежності від умов їх нанесення, хімічного складу і кристалічної структури. Електролітичні осади сплаву олово-цинк з вмістом 20% цинку зберігають здатність до лютування протягом 10 місяців, в той час як покриття такого ж складу, але нанесені методом гарячого лудіння, 10-15 діб. Збільшення часу збереження здатності до лютування пояснюється особливостями структури гальванопокриттів. Структура сплавів, отриманих металургійним способом, дуже неоднорідна і характеризується наявністю великих дендритних зерен цинку, які пронизують всю товщину покриття. Гальванопокриття, які містить 20% цинку, являє собою механічну суміш кристалів олова та цинку, але їх розміри у багато разів менше, ніж у сплаві, який отримано шляхом кристалізації з рідкого стану. В гальванопокриттях дрібнодисперсні включення цинку (менше за 1 мкм) переважно розташовані на стиках крупніших кристалах олова (біля 10 мкм), відокремлюючи їх один від одного; при цьому цинкові включення, за правило, не мають безпосереднього контакту поміж собою. Наведена особливість служить головною причиною довготривалого збереження здатності до лютування у електролітичних осадів.

Цинк, як більш електронегативний компонент закислюється в повітрі першою чергою, попереджуючи закислювання олова. В сплавах, отриманих металургійним способом, процес закислювання суцільних дендритів цинку відбувається порівняно швидко. Через оточення зерен олова порошкоподібними продуктами корозії цинку, у сплаві зникає здібність до лютування. В гальванопокриттях дрібнодисперсні включення цинку розділені прошарками олова, які ускладнюють закислювання цинку. При старінні сплаву:

- захисні функції виконуються включеннями цинку, розташованими в більш глибоких шарах покриття;
- процес закислювання електролітичного сплаву сповільнюється;
- час зберігання здатності покриття до лютування збільшується.

2.7. Декоративні властивості покриттів.

2.7.1 ***Інформативність*** зовнішнього виду покриття – це відтворення природних кольорових і фактурних композицій (будова і окрас тварин і рослин, візерунок мінералів, неповторний малюнок морозу на склі), а також абстрактних декоративних ефектів, що не викликають безпосередніх асоціацій з кольором та фактурою природних матеріалів.

2.7.2 ***Колір*** – це властивість поверхонь викликати певне зорове відчуття у відповідності до спектрального вкладу та інтенсивністю відбиваного або випускного ними видимого випромінювання. У видимій частині сонячного спектру, що за сумою сприймається як біле світло, прийнято розрізняти сім

типових випромінювань, кожне з яких характеризується певним кольором та інтервалом довжин хвилів в нанометрах (1нм=10^{-9} м):

Спектральний колір	*Інтервал довжин хвилів, нм*
Фіолетовий	380-450
Синій	450-480
Блакитний	480-510
Зелений	510-550
Жовтий	550-585
Помаранчевий	585-620
Червоний	620-770

Кожному кольоровому випромінюванню в спектрі відповідає інше кольорове випромінювання, яке при змішуванні з першим, утворює *незабарвлене в спектральні кольори* випромінювання. Такі пари спектральних випромінювань називають додатковими, або **взаємодоповнюючими.**

Всі кольори, які існують в природі, поділяють на хроматичні та ахроматичні. До хроматичних відносять кольори видимої частини спектру. Ароматичними є білий, чорний та всі нейтральні сірі, які утворюються в результаті змішування перших двох.

Оскільки колір відображає в свідомості суб'єкта об'єктивні властивості променевої енергії, що надходить в очі, існує два критерії оцінювання кольору – фізичний та психологічний. Фізичне оцінювання здійснюється шляхом кількісного вимірювання його яскравості, чистоти та домінуючої довжини хвилі, тобто вимірявши ці характеристики, можливо строго і однозначно визначити даний колір.

Яскравість характеризується силою світла, випромінюваної з одиниці поверхні. *Чистота* кольору визначається як відношення величини яскравості монохроматичного випромінювання до сумарної яскравості монохроматичного та білого випромінювання, необхідних для відтворення даного кольору. При цьому чистоту спектральних кольорів прийнято за одиницю. *Домінуюча довжина хвилі* виражається в нанометрах та визначає відтінок кольору, близький до спектрального с даною хвильовою характеристикою.

До психологічних характеристик відносять світлоту, насиченість та кольоровий фон. Сукупність насиченості та кольорового фону позначається терміном *кольоровість*, а насиченості і світлоти – терміном *інтенсивність*.

Ергономічний фактор включає в себе психологічний та фізичний вплив кольору. Перший з них пов'язаний з поняттям теплих та холодних кольорів. Він виникає в результаті психологічної асоціації з різноманітними речовинами та явищами природи. Кольори червоно-жовтої частини спектру називають теплими. Вони пов'язані з уявленнями людини про колір розпечених тіл,

вогню, крови. Крім відчуття тепла вони підвищують м'язову активність людини, надають збудливу дію. Довготривале сприйняття яскравих кольорів червоно-жовтої частини спектру негативно впливає на організм, змінюючи збудження втомою (це фізіологічна складова).

До холодних відтінків відносяться синьо-блакитні та блакитно-зелені, які нагадують про колір води, повітря, льоду металу. Вони викликають відчуття свіжості і чистоти, частково компенсуючи втому. В оточенні цих кольорів людині легше переносити відсутність денного світла, запиленість повітря; знижується напруження зору під час нічної читання, роботи.

Всі покривні плівки за особливостями та природою їх забарвлення можливо представити двома групами:

до *першої групи* належать покриття, колір яких обумовлений власним забарвленням плівкотвірної основи, або технологією її нанесення. Вони характеризуються хорошою сприйнятливістю їх кольорових параметрів і високою світлостійкістю, не змінною в часі. (Типові представники: всі металічні та більшість оксидних плівок). Нейтральні біляві та світло-сірі кольори мають покриття з олову, кадмію, срібла та платини. Теплі сіруваті кольори з жовтуватими або рожевими відтінками характерні відповідно для покриттів нікелем і його сплавом з оловом. Холодні з блакитним відливом, сірувато-біляві кольори дають покриття цинком, хромом та сурмою. Гаму рожевих та золотистих кольорів утворюють металопокриття на основі міді та золоту. Чорні кольори з різноманітними відтінками можуть бути отримані при хімічному та електрохімічному оксидуванні сталі, міді, цинку, сплавів, а також при нікелюванні та хромуванні в певних електролітах складного складу.

друга група об'єднує покревні плівки, утворені на основі прозорих та безбарвних півкоутворювачів, їх фарбування може бути отримано за ранок введення фарбувальних речовин мінерального та органічного походження. Це скло емалеві та полімерні покриття на алюмінії та його сплавах. Всі фарбувальні речовини, які вводяться в основу, поділяються на пігменти та барвники. Фарбувальні речовини, які розчиняються в плівкоутворювачеві, називають барвниками, а ті, що не розчиняються – пігментами.

Пігмент – це порошок, отриманий з природних матеріалів (грунт, каміння), а також зі штучних матеріалів (вони відрізняються стійкістю кольору), нерозчинних в воді та олії.

Фарбник - це речовина, розчинна в воді. (Наприклад, акварельна фарба легко розчиняється в воді, а порошок, отриманий з мінералу, хоча і кольоровий, але розчинитись в воді не зможе, тому що уявляє собою безліч часток каміння).

Таким чином, є відмінності у розмір часток та способу їх отримання. Пофарбовані пігментами плівкоутворюючі матеріали – це ***суспензії*** найдрібніших кольорових часток в плівкоутворюючеві. Плівкоутворюючі матеріали, пофарбовані барвниками – це ***розчини***.

Якщо показник оптичного заломлення пігменту в плівці дорівнює показник заломлення плівкоутворювача, то пігмент здається в плівці прозорим. Такі пігменти – *лесуючі*, на відміну від *крийних*, показник заломлення яких більше, ніж плівкоутворювача, що їх зв'язує. Ефект лесування можливо використовувати з метою декорування, при бажанні збереження фактури основи.

2.7.3 ***Фактура*** – характер поверхні, поряд з кольором є важливою характеристикою її декоративних властивостей. Фактура матеріалів та покриттів може бути блискучою або матовою, гладкою або шорсткою, монотонною або структурованою (тобто відображає матеріальні, дотикові властивості поверхні).

Естетичне сприйняття фактури, ступінь її виразності знаходиться у тісному зв'язку з кольоровим тоном поверхні і ступенем її насиченості. (Приклад. При однакових фотометричних даних про блиск чорна емаль сприймається як більш глянцева, ніж біла).

В сучасному промисловому дизайні фактура поверхні виробу визначається способом її обробки і є засобом художньої виразності. Існують три показники її визначення – блиск, ступінь шорсткості та малюнок, який може бути отриманий механічним, хімічним та електрохімічним способами. При механічному способі обробки різни варіанти малюнка можна отримати навіть одним інструментом, але змінюючи лише характер його руху по поверхні, силу притискання. Ширші можливості у хімічного і електрохімічного методів травлення: можливість отримання малюнків різної конфігурації та товщини.

Інші два параметри фактури поверхні – блиск та шорсткість, взаємно залежні. Створюючи певні умови, можливо отримати дуже гладку, але разом з тим матову поверхню та навпаки, шорстку поверхню з високим ступенем блиску. (Приклад: молочний хром на полірованій поверхні сталі і блискучий нікель, осаджений на піскоструминний метал). Найчастіше ставлять за мету отримати не блискучі, а матові поверхні. Одним із способів регульованого зниження блиску поверхні може бути механічна обробка її абразивними матеріалами. Такий результат також можливо отримати, матуючи поверхню хімічним або електрохімічним способами. Але, зі зниженням блиску зростає шорсткість поверхні, внаслідок чого проблемним стає підтримання стабільної якості при обробці великих серій виробів.

Існує декілька напрямків розвитку методів отримання матованих поверхонь шляхом нанесення спеціальних гальванічних покриттів. Одне з них – отримання покриттів типу «нікель-сатин», які є різновидом композиційних покриттів. Розмір часток, які знаходяться у вигляді суспензій в електроліті полу блискучого нікелювання, коливається в межах 0,02-0,4 мкм. Процес електроосадження відбувається при активному механічному або повітряному перемішуванні електроліту для підтримці часток у змуленому стані.

Стабільність складу подібних покриттів залежить від стійкості складу дисперсної фази, яка, в свою чергу, залежить не тільки від інтенсивності та рівномірності перемішування, але й від наявності в електроліті сторонніх механічних домішок.

Інший напрямок – отримання «велюрових» покриттів. На відміні від домішок твердої гетерогенної фази, для формування покриттів зі зниженим коефіцієнтом відображення пропонується електроліт, що містить стабілізовану емульсію. У якості добавок, які створюють в електроліті тонко дисперсні емульсії, використовуються високомолекулярні з'єднання – поліетилен-поліпропіленоксиди, поліетиленполіметилсилоксани, силоксанполіефіри. Емульсії «відтворюють» в електроліті броунівський рух, «підходять» до катоду, блокують його окремі ділянки, запобігаючи осадженню нікелю. Після відриву крапель емульсії на катоді залишаються мікропоглиблення, діаметр і глибина яких відповідає розміру крапель. Таким чином, в осаджених покриттях дифузійне розсіювання світлового потоку досягається не за рахунок утворювання мікровиступів, як в покриттях «нікель-сатин», а за рахунок мікропоглиблень.

Величина шорсткості поверхні осаду може змінюватись не лише від природи дисперсної фази, але й від її концентрації. При цьому частки емульсій можуть зростати до таких розмірів, коли різко погіршується якість покриття – воно стає шорстким. Для підтримки емульсії в стабільному стані в електроліт додають емульгатор – речовину, здатну скоротити ризький перехід від однієї не змішуваної рідини до іншої. На відміну від електролітів типу «сатин-нікель», електроліти з емульсійними часками можливо фільтрувати, тому що емульсії мають властивість переходити в істинні розчини при охолодженні.

Покриття типу «перло» - один з видів матових покриттів, яка відрізняється низькою шорсткістю (R_a=0,01-0,3 мкм) і коефіцієнтом відображення світла від 77 до 3%. На попередньо підготовлену поверхню осаджується фактуро утворюючий шар міді з сульфатного електроліту зі спеціальними добавками. До складу таких покриттів з регульованим коефіцієнтом світлового потоку додають мікросфери різного діаметру, які за своїм призначенням замінюють тверду або рідку фазу в процесах «сатин-нікель» і «велюр-нікель». Змінюючи верхній шар покривного металу, можливо отримати «перлинні» покриття широкої кольорової гами (хром блискучий – блакитне «перло», нікель полу блискучий - жовте «перло», хром з електролітів трьохвалентних солей – сіре «перло»).

Таким чином, фактуру можна характеризувати як властивість поверхні, обумовлене сукупністю мікро- і макрорельєфів основи або покривної плівки певної кольоровості.

Макрорельєф – це шорсткість, утворена рівномірно розподіленими на поверхні виступами та западинами, які легко відчуваються органолептично, можуть бути кількісно описані профілограмою. Мікрорельєф як декоративна

складова поверхні є складною функцією трьох змінюваних (на відміну від макрорельєфу, який порівняно просто піддається геометричному оцінюванню). Мікрорельєф – це тонка структура поверхні, елементи якої помірні з довжинами хвиль видимої частини спектру (перша змінювана). Естетичне сприйняття мікрорельєфу залежить ще від двох факторів: природи даного матеріалу або покриття; технології отримання покриття або його поверхнева фізико-хімічна обробка.

Основні особливості макро- і мікрорельєфів в системі конструкційний матеріал-покривна плівка та їх вплив на формування фактури поверхні виглядають наступним чином.

Якщо на стальну поверхню після грубої токарної обробки нанести покриття, різноманітні за своєю природою та способами отримання, то можливо виявити три типових випадки впливу покриттів на макрорельєф основи (рис. 4). Оксидні та металічні покриття наносять у вигляді більш тонких шарів і краще відтворюють макрорельєф поверхні покривного матеріалу, ніж лакофарбові та скло емалеві.

а *б* *в*

Рис.4. Типові випадки взаємозв’язку рельєфу основи та покриття:

а – оксидні і металічні плівки, нанесені хімічним способом;
б – оксидні і металічні плівки, нанесені електрохімічним способом;
в – силікатні і органічні плівки, нанесені фізичним способом.

Але фактура покриття може залежати не тільки від природи і способу його нанесення. Наприклад, змінюючи співвідношення між температурними та струмовими режимами в процесі електролітичного хромування, можливо на однакових поверхнях основи отримати блискучий, молочний або матово-сірий осад хрому. Зміною температури та часу сушіння прозорої плівки домагаються різного ступеню її блиску при збереженні в заданих межах необхідних фізико-механічних властивостей.

Іноді повне відчуття фактури неможливе без оцінки індивідуальних властивостей матеріалу шляхом дотику. Торкаючись поверхні, покритої скло емалевою плівкою або емалевою фарбою, ми у першому випадку сприймаємо холод та твердість скла, в другому – пружну піддатливість полімерної плівки. Торкаючись до полірованої, а потім до блискучої оксидованої поверхні алюмінію, які візуально важко відрізнити, ми отримаємо додаткову інформацію о тонких нюансах фактури, пов’язаних з фізико-хімічними властивостями поверхні.

2.7.4 ***Текстура*** в загальному розумінні являє собою переважну орієнтацію елементів структури, або ритмічно повторюваний візерунок, що виникає в результаті локальних комбінацій кольорових та фактурних параметрів. Тобто, це є природний або штучний візерунок, видимий неозброєним оком (рисунок порід дерева та мінералів, крупно кристалічний візерунок на металах та полімерних матеріалах).

В системі «конструкційний матеріал-покриття» текстура може бути атрибутом основи або покривної плівки. Типовою демонстрацію першого випадку є поверхня деревини, яку вкрито прозорим лаком, другого – тріскаюча фарба (імітація крокодилової шкіри), яку нанесено на металеву, або дерев'яну основу.

В залежності від особливостей поверхні основи або покривних плівок візерунок макротекстури може бути гладким, або рельєфним. Наприклад, гладка текстура поверхні з крупнокристалічним візерунком утворюється при гарячому цинкуванні сталі з розплаву цинку, легованого оловом.

Можливі комбінації кольорових і фактурних параметрів, які утворюють візерунок текстури, зведено до трьох основних варіантів:

1. Візерунок при однаковій фактурі за рахунок різної локальної кольоровості, наприклад, локальне розпилення темної емалі на свіжопофарбовану поверхню світлого фону (ефект леопардової шкіри).
2. Візерунок на поверхні з однаковою кольоровістю при локальному поєднанні різноманітних фактурних складових, наприклад полірована поверхня металу з витравленим рельєфом.
3. Рисунок текстури може утворюватись, як результат різноманітних локальних поєднань кольорових і фактурних параметрів одночасно. Типовим прикладом цього більш складного варіанту є візерунок кольорового кристаліту, отриманий за допомогою електрохімічного фарбування. Внаслідок інтерференції світла колір окремих елементів полікристалічної текстури змінюється в залежності від кута зору: фактично гладке кристалічне покриття за рахунок різноманітної орієнтації кристалів створює враження об'єму, утворюючи ефектні декоративні композиції.

Приклад.

Способи електрохімічного кольорового патинування мідних виробів

Зміною напруження у розчину (0,8 – 1,1 вольт) можливо контролювати зміну кольору кожні 3-5 секунд. Спочатку зявляються жовті кольори. Потім яскраво-золотистий, рожевий, зеленувато-золотистий і цикл починає повторюватись. Якщо підвісити виріб під невеликим кутом, а потім почать занурювати його у розчин не повністю, то буде отримана веселка.

Якщо ще підвищити напруження, то з'являться більш темні кольори – зелений, потім синій.

Можна спробувати доволі сильно «стрибком» підвищити напруження (до 2 вольт) (всього на декілька секунд). Результат не передбачуваний, але може бути дуже цікавим. Цей виріб буде мати ще й голографічний ефект: в залежності від кута падіння світла воно то червоно-фіолетове то зелене.

2.8. Захисні властивості покриттів.

2.8.1. Корозія конструкційних матеріалів.

Корозія – явище і процес самовільного та небажаного руйнування конструкційних матеріалів під впливом різноманітних фізико-хімічних та біологічних факторів навколишнього середовища.

Особливості корозійного руйнування в різноманітних середах залежать не тільки від природи конструкційного матеріалу – металу, деревини, полімерів та силікатів, але значною мірою обумовлені характером самої середи в поєднанні з механічними факторами – змінними навантаженнями вібрацією, тертям.

Найбільшою корозійною активністю в атмосферних умовах експлуатації, а також в багатьох рідких та газоподібних середах, володіють метали і сплави, особливо найпоширеніші з них – вуглецеві сплави та чавуни. Корозійні процеси протікають на межі розділу фаз при взаємодії твердої речовини – металічної поверхні з газом або рідиною. Такий механізм є гетерогенний, тобто перехід металу в іонний стан і відновлення окисленого компоненту не є незалежними пов'язаними стадіями, що розділені в часі або просторі, а виявляються в одному акті.

Метали і сплави можуть руйнуватися під впливом хімічного (хімічна корозія), електрохімічного (електрохімічна корозія) і механічного (ерозія) впливу зовнішнього середовища. Корозія, що протікає під впливом життєдіяльності мікроорганізмів, відносять до біологічної, а ту, що протікає під впливом радіоактивного випромінювання – до радіаційної.

Найважливіший вид приклад корозії – газова корозія – процес руйнування металів і сплавів в результаті їх хімічної взаємодії з газами при високих температурах, коли неможлива конденсація вологи на поверхні металу. Причина корозії металів – їх термодинамічна нестійкість в даному середовище за певних зовнішніх умов (температурі та тиску).

Переважна більшість металевих елементів у земній корі знаходиться в окисленому стані у вигляді оксидів, сульфідів, інших поєднань. Металургійна промисловість здійснює відновлення металів з їх природних сполук. Метал у вигляді виробу при його експлуатації взаємодіє з компонентами навколишнього середовища, наприклад, з киснем повітря, за реакцією

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO$$

Для визначення напрямку реакції потрібно знати зміну енергії Гібса ΔG в системі:

$$\Delta G = G_2 - G_1,$$

де G1 і G2 – енергія Гібса вихідних речовин та продуктів реакції відповідно.

Самовільно протікають ті процеси, які супроводжуються зменшенням енергії Гібса, тобто для яких G1 > G2 , або ΔG<0. Для реакції окислення у всіх металів (окрім золота) при стандартних умовах ΔG0<0. Отже, метали мимоволі переходять в окислений стан при взаємодії з окислювальним компонентом навколишнього середовища. Щоб продовжити термін служби металевих виробів, необхідно впроваджувати спеціальні заходи по захисту металів від корозії.

До найбільш корозійностійких матеріалів відносять силікати, які схильні до хімічної корозії (вилуговування) лише в умовах особливо агресивних кислих та лужних середовищах. При тому антикорозійностійкість силікатів тим вища, ніж менше в них міститься оксиди лужних та лужноземельних металів.

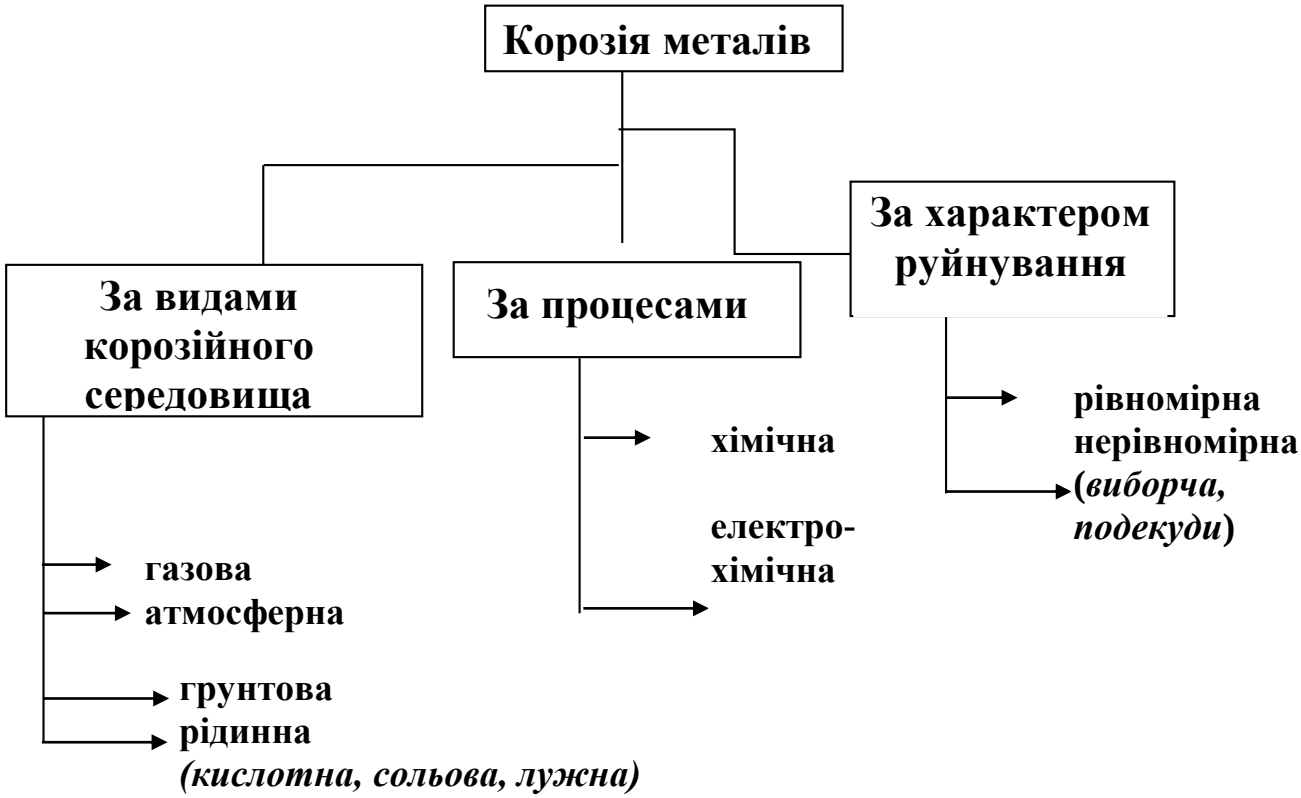


Рис. 5. Види корозії металів.

Високою корозійностійкістю (хоча, значно менше, ніж силікати), відрізняється більшість полімерних матеріалів. Однак, багато з них в умовах експлуатації в атмосфері, особливо при стимулюючому впливі сонячної радіації та температурних коливаннях, схильні до хімічної корозії, яка має назву старіння. Старіння проявляється в незворотних змінах та погіршенні їх фізико-хімічних та механічних властивостей – зниженні діелектричних показників, підвищення крихкості, появі тріщин. Сутність процесу старіння полімерів полягає в складній ланцюговій реакції, яка протікає з утворенням вільних радикалів. Це супроводжується деструкцією (розм'якшення, виділення летучих речовин), або структуруванням (підвищення твердості, крихкості, втрата еластичності) полімерних ланцюгів.

Антикорозійність деревини, особливо м'яких її порід, набагато нижча, ніж силікатів та полімерів. Деревина – це тканина багаторічних деревних та чагарникових рослин, що складається з одеревілими оболонками та має судинну провідну систему. В залежності від конкретних особливостей середовища корозія (гноїння) деревини може мати хімічний, або біохімічний характер. В атмосферних умовах експлуатації, сприятливих для життєдіяльності різноманітних грибів, гноїння (що обумовлює де структурування або корозію клітковини), протікає найчастіше за біохімічним механізмом. В агресивних рідких або газоподібних середовищах, де розвиток біохімічних стимуляторів корозії виключено, протікає хімічна корозія.

2.8.2. Способи захисту від корозії.

Антикорозійний захист може здійснюватись трьома основними способами:

Перший з них - це легування матеріалу конструкції спеціальними добавками, здатними збільшити його опір корозійному зносу (руйнуванню). Наприклад, легування звичайної вуглецевої сталі 18% хромом і 8% нікелем дає можливість отримати **нержавіючу сталь**. Корозійна стійкість міді може бути значно підвищена шляхом легування її декількома відсотками олова, алюмінію, берілія.

Захист деревини від гнилісного руйнування здійснюється шляхом насичення її різними рідинами мінерального або органічного походження, які здатні попередити, або зупинити розвиток мікроорганізмів (бактерій, грибів). Речовини, які використовують для цієї мети, називають антисептиками. У якості мінеральних антисептиків широко використовують солі фтористоводневої та кремнефтористоводневої кислот, сульфати і хлориди міді, цинку, кальцію. До антисептиків органічного походження відносяться переважно олії, отримані сухою перегонкою кам'яного вугілля, нефтекреозит, антраценова олія.

Для захисту полімерних матеріалів від термоокислювального, світлового та інших видів старіння до їх складу вводять речовини – стабілізатори, найважливішими з яких є антиоксиданти, які гальмують ланцюговий процес

деструкції полімерів, що відбувається під впливом кисню повітря. У якості антиоксидантів використовують феноли, ароматичні аміни. Фотостабілізатори використовують для захисту полімерів від світлового старіння, а так звані антиради захищають пластмаси від різноманітних видів радіоактивних випромінювань.

Другий спосіб полягає у спеціальній обробці корозійної середи, яка безпосередньо контактує з поверхньою виробу, з метою зниження її агресивних властивостей по відношенню до даного матеріалу. Речовини, які використовують для цієї мети, називають *інгібіторами* корозії. За умовами використання їх розподіляють на дві групи. До першої відносять інгібітори для водних (кислих, лужних і нейтральних) середовищ, які використовують для захисту виробів, що контактують в процесі експлуатації з агресивними рідинами. Другу групу використовують для захисту металів лише при тривалому зберіганні та носить назву летучих інгібіторів.

Механізм дії більшості летучих та водних інгібіторів має електрохімічний характер і полягає у гальмуванні анодних, або катодних реакцій, які відбуваються в корозійних мікрогальванічних елементах. Типовими анодними інгібіторами є такі окиснювачі, як нітрати, нітрити, хромати лужних металів, здатні утворювати на поверхні металу стійкі тонкі пасивні плівки. Катодні інгібітори гальмують протікання катодної реакції, блокуючи або заважаючи вивільненню деполяризуючих агентів, якими найчастіше є кисень повітря (атмосферна корозія), або водень (в умовах рідких агресивних серед).

До летучих інгібіторів відносять речовини, що демонструють високий тиск пару та мають добру адсорбцію на поверхні захищаємого металу. Велике значення для ефективності захисту має здатність летучих інгібіторів заважати конденсації вологи з навколишнього повітря на металічних елементах конструкцій.

Деякі інгібітори входять до лакофарбових матеріалів та мастил для підвищення їх антикорозійних властивостей. В цих випадках їхня дія аналогічна дії стабілізаторів-антиоксидантів, уповільнюючих корозію полімерів.

Третій, найбільш розповсюджений та універсальний спосіб, складається в утворенні непроникного бар'єру між матеріалом та корозійним середовищем у вигляді різноманітних захисних покриттів, які найчастіше використовують для захисту металів та деревини. Обрання того чи іншого виду покриття здійснюється, виходячи з природи та способу формування конструкційного матеріалу, особливостей і режиму експлуатації, природи і можливого методу нанесення покриття.

Наприклад, найбільш рентабельним способом захисту є лакофарбові покриття (найдешевше з гальванічних покриттів – цинкове, в декілька разів дорожче за лакофарбове). Однак, для деталей, що експлуатуються при підвищених температурах, використовувати лакофарбове покриття неможливо.

До того ж, великою перевагою гальванічного методу нанесення покриття є легкість регулювання процесу по відношенню до товщини осадженого металу.

2.8.3 Специфіка захисної дії покриття.

Захисна дія покриття, що відокремлюють конструкційний матеріал від корозійного середовища, в більшості випадків носить виключно фізичний характер. Але у ряді випадків можливий електрохімічний механізм захисної дії, обумовлений природою основи та покривної плівки, а також властивостями корозійної середи. Розглянемо декілька прикладів.

Нехай одна і та ж сама сталева деталь, що знаходиться у вологій атмосфері, в одному випадку покрита **силікатною емаллю**, в іншому – **міддю**, в третьому – **цинком**. Якщо шар покриття у всіх випадках є суцільним та безпористим, покриття уявляє собою фізичний бар'єр, що відокремлює сталь від навколишнього середовища та уникає можливість корозійного руйнування основ металу. Але, якщо з будь-якої причини покриття втратить ідеальну суцільність, атмосферний кисень та волога отримають доступ до поверхні сталі, і ефективність захисту в розглядаємих прикладах виявиться принципово різною.

Склоемалева покривна плівка, що є діелектриком (рис.6, а), не буде приймати безпосередню участь у виникненні і розвитку електрохімічної корозії на сталі. В цьому випадку на вільних від покриття ділянках сталі корозійне руйнування протікає за рахунок роботи мікрогальванічних елементів, які утворюються на поверхні основного металу.

При локальному оголенні сталі під **мідним** покриттям (рис.6, б) корозійний процес розвивається головним чином за рахунок роботи коротко замкнутої електрохімічної пари мідь-залізо, в якій мідь, як більш благородний метал, буде нерозчинним електродом – катодом, а сталь – буде анодом, який інтенсивно розчиняється. Значна різність потенціалів між міддю (0.34 В) та залізом (-0.44 В) створює умови для більш інтенсивної електрохімічної корозії, ніж у випадку неомідненої сталі. Тому, коли метал покриття є менш активним, ніж метал основи, суцільність і безпористість покривних плівок є однією з вирішальних умов надійного антикорозійного захисту металів. В цьому випадку захист носить механічний характер.

В третьому варіанті захисного покриття (рис.6, в) метал покриття – **цинк** (потенціал -0.76 В) – є більш активним (електронегативним), ніж сталь, і потому в першу чергу піддається окислювальній дії атмосферного кисню. Але, під час руйнування самого цинку, він зберігає основний метал. В цьому випадку покриття виступає у якості аноду, а захист носить електрохімічний характер.

Ступінь захищеності залежить від активності металу покриття: чим менше він піддається корозії, тим краще захищає основний метал навіть там, де вже не перекриває поверхню.

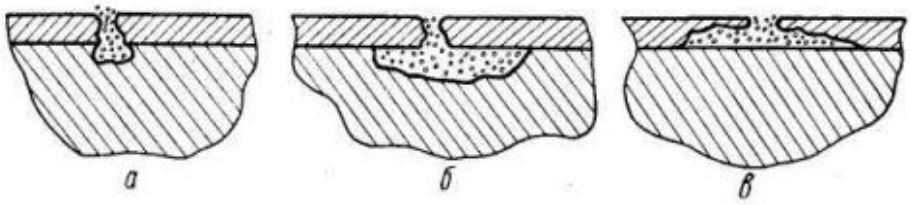


Рис. 6. Особливості протікання корозійного процесу
на поверхні сталі, яка покрита:
а – **склоемаллю**; *б* – **міддю**; *в* – **цинком.**

Якщо електронний рівноважний потенціал металу покриття по відношенню до металу основи є більш позитивним, покриття є катодним, в протилежному випадку – анодним.

Відновлена форма	Кількість електронів, що віддав атом	Окиснена форма	Стандартний електродний потенціал, В
Li	1e	Li^+	-3,05
K	1e	K^+	-2,925
Rb	1e	Rb^+	-2,925
Cs	1e	Cs^+	-2,923
Ba	2e	Ba^{2+}	-2,91
Sr	2e	Sr^{2+}	-2,89
Ca	2e	Ca^{2+}	-2,87
Na	1e	Na^+	-2,71
Mg	2e	Mg^{2+}	-2,36
Al	3e	Al^{3+}	-1,66
Mn	2e	Mn^{2+}	-1,18
Zn	2e	Zn^{2+}	-0,76
Cr	3e	Cr^{3+}	-0,74
Fe	2e	Fe^{2+}	-0,44
Cd	2e	Cd^{2+}	-0,40
Co	2e	Co^{2+}	-0,28
Ni	2e	Ni^{2+}	-0,25
Sn	2e	Sn^{2+}	-0,14
Pb	2e	Pb^{2+}	-0,13
Fe	3e	Fe^{3+}	-0,04
H_2	2e	$2H^+$	0,00
Cu	2e	Cu^{2+}	0,34
Cu	1e	Cu^+	0,52
2Hg	2e	Hg_2^{2+}	0,79
Ag	1e	Ag^+	0,80
Hg	2e	Hg^{2+}	0,85
Pt	2e	Pt^{2+}	1,20
Au	3e	Au^{3+}	1,50

Відновлювальна здатність чистих металів

Окиснювальна здатність катіонів металів

Анодні покриття – це захисні плівки, які під час експлуатації схильні до корозії, а метал (виріб), який вони захищають при цьому не кородує.

В цьому випадку ми маємо наступну схему корозії під час експлуатації. Припустимо, сталь захищена цинком. До початку корозії на поверхні виробу

концентрується волога з розчиненими газами промислового середовища (рис. 7).

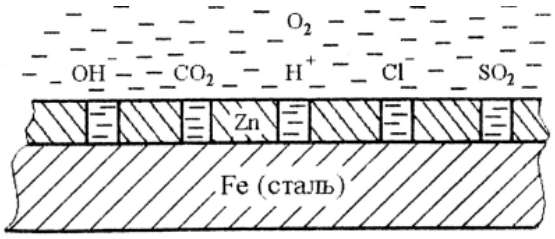


Рис. 7. Початок корозії сталі з нанесеним цинковим покриттям.

Маємо електрохімічну пару, де Zn (E^0=-0.76 В) є анодом, а Fe (E^0=-0.44 В) – катодом. При роботі корозійних пар цинк окислюється за схемою:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}.$$

На сталевому електроді буде протікати деполяризаційний процес відновлення іонів водню (H^+) або кисню, що визначається значенням pH середи:

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^- \text{ (лужне середовище);}$$

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \text{ (кисле середовище).}$$

В результаті корозії цинк (анод) розчиняється у ході реакції і перетворюється в гідроксид (рис. 8):

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2.$$

При цьому залізо (сталь) корозії не піддається.

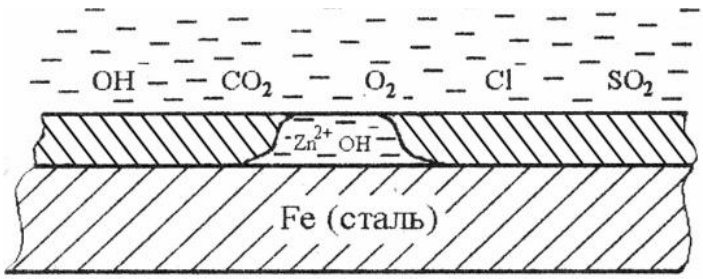


Рис. 8. Результат корозії сталі з нанесеним цинковим покриттям.

Анодних покриттів, які використовують в промисловості, відомо не багато. Вони володіють тією перевагою, що їх захисні властивості практично не залежать від пористості.

До таких покриттів відносять цинк у всіх корозійних середах, кадмій при експлуатації в морській воді; олово – в середовище харчових продуктів; цинкові покриття на сталі; нікелеві – на міді; лакофарбові плівки, які наповнені цинковим або алюмінієвим порошком. При цьому кадмій та олово мають більш негативний потенціал, ніж залізо. Говорять: «Цинк (кадмій) захищає сталь електрохімічно або анодно».

До ***катодних*** покриттів відносять такі, що під час експлуатації виробу корозії не піддаються, а захищаємий метал при цьому руйнується.

В цьому випадку ми маємо наступну схему корозії виробів в процесі експлуатації. Припустимо, сталь (залізо) захищена нікелем (рис. 9). До початку корозії на поверхні виробів буде концентруватись волога з розчиненими газами промислового середовища.

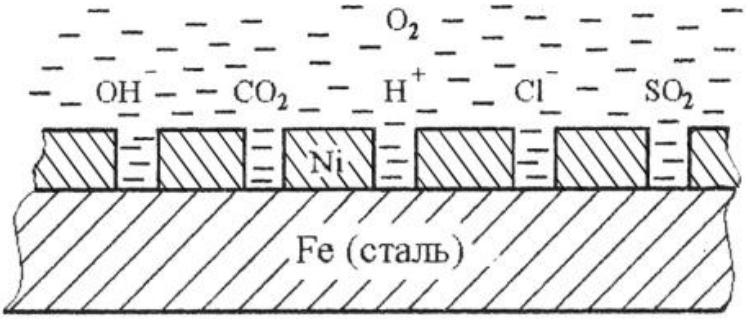


Рис. 9. Початок корозії сталі з нанесеним нікелевим покриттям.

Також бачимо електрохімічну пару, де Ni (E^0=-0.21 В) є катодом, а Fe (E^0=-0.44 В) виступає анодом. В результаті роботи корозійної пари сталь (залізо) буде окислюватись через пори за схемою:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}.$$

На нікелевому електроді у вологій середі протікає деполяризаційний процес відновлення іонів водню (H^+), або молекул кисню (в залежності pH середи):

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2H_2O;$$

$$O_2 + 2H_20 + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-.$$

На виході маємо утворення продуктів корозії заліза за схемою:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2.$$

Далі гідроксид заліза окислюється киснем повітря в $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

$Fe(OH)_3$ частково відхоплює воду:

$$Fe(OH)_2 \rightarrow FeOOH + H_2O.$$

Продукти корозії займають більший об’єм, ніж атоми заліза, і результатом її є здуття нікелевого покриття (рис.10):

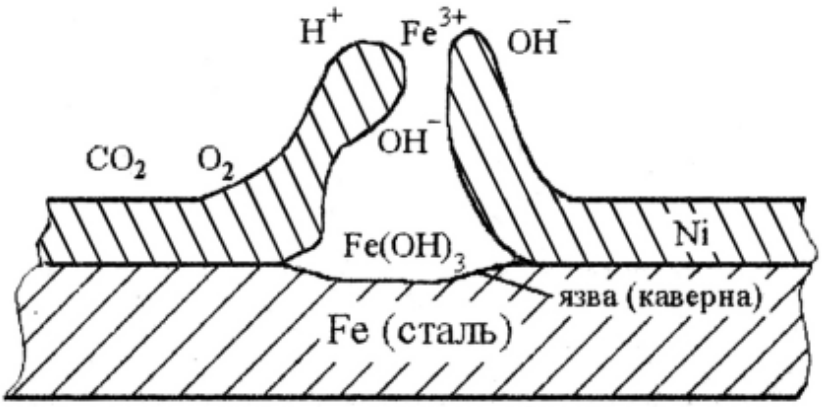


Рис. 10. Результат корозії сталі з нанесеним нікелевим покриттям.

В цьому випадку говорять, що нікель захищає сталь (залізо) катодно, або механічно. Катодне покриття ізолює захищаємий метал від навколишнього середовища. При цьому пористість знижує захисні властивості покриттів, і виникає необхідність будувати технологічний процес таким чином, щоб покриття не мали пор. Зазвичай це реалізують шляхом нанесення багатошарових покриттів, в результаті чого пори перекриваються, і ефект захисту різко підвищується (рис. 11).

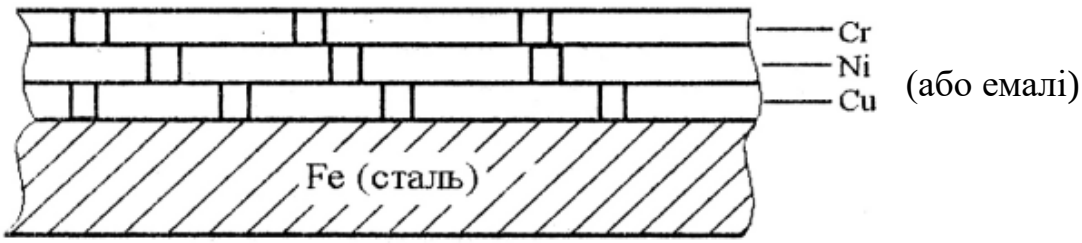


Рис. 11. Схема нанесення багатошарових покриттів.

Катодних покриттів в природі значно більше, ніж анодних. До них можна віднести нікелеві, хромові, мідні та інші, які мають потенціал більш позитивний, ніж у заліза, мідні та нікелеві – по сталі золоті та срібні – по міді та її сплавам, а також лакофарбові покриття, що містять інертні пігменти (титанові білила, сажа, бронзовий порошок).

Оксидні і фосфатні покриття є нейтральними, тому що їх відносять до діелектриків.

Захисна дія покриття залежить не лише від природи металу покриття, але і від складу корозійної середи. Наприклад, олово є катодним покриттям по відношенню до заліза, але в середовище органічних кислот змінює свій потенціал і стає анодним покриттям, що широко використовується в харчовій

промисловості для захисту консервної тари. Кадмієві покриття в морській воді та атмосфері, насиченій морськими випаровуваннями, також змінюють свій потенціал, який стає більш негативним по відношенню до заліза, і в цих умовах стають анодними покриттями.

Але оцінка покриттів на основі їх хімічної, або електрохімічної активності по відношенню до матеріалу основи є лише одним з критеріїв, що характеризує їх захисні властивості. Вибір оптимального для даного випадку захисного покриття і його товщини можливо зробити лише з урахуванням всіх взаємопов'язаних обставин. При цьому відправними даними завжди є природа та спосіб формування матеріалу, а також особливості експлуатаційної середи.

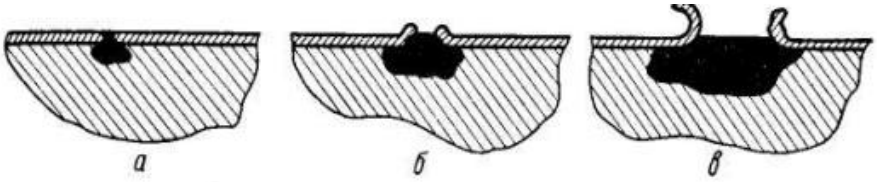


Рис. 12. Залежність захисних властивостей покриттів від ступеню його зчеплення з основою.

Неодмінною умовою для будь-якого обраного варіанту є надійне зчеплення покриття з основою та відсутність наскрізних пор в покриття. Корозійний процес, що зародився на ділянці наскрізної пори або подряпини, при ідеальному зчепленні міг би мати локальне значення (рис. 12, а). У випадку послабленого зчеплення продукти окислення сприяють відриву покривної плівки по периметру корозійного осередку, безперервно розширюючи фронт контакту основного металу з корозійною середою (рис. 12, б, в). Силу зчеплення, або адгезійний зв'язок покриття з поверхнею матеріалу, характеризують дві складові – специфічна і механічна. Перша є визначальною і залежить від сукупності фізико-хімічних властивостей основи і покриття. Інша складова менш ефективна і проявляється при нанесенні покриттів на сильно розігріту (шерехату) поверхню.

Недостатнє зчеплення покриття з основою при наявності в ньому сітки наскрізних пор створює умови для інтенсивного протікання процесу електрохімічної корозії, особливо в тих випадках, коли основний метал більше активний, ніж покриття. Зі зростанням товщини покриття кількість пор, що дістають до основного металу, зменшується, і при певній товщині покривні плівки стають практично безпористими. Але, чи завжди покращення захисних властивостей покриттів, є у прямій залежності з його товщиною? Для більшості покривних плівок збільшення товщини пов'язано із виникненням в них ВН, що негативно впливає на міцність зчеплення. Така залежність стає особливо відчутна в тих випадках, коли деталі під час збірки або експлуатації відчувають механічні та теплові навантаження. Тому товщина покриття не завжди може бути критерієм їх експлуатаційної надійності.

В ряді випадків виникає необхідність використання двох та трьох шарових комбінованих покриттів. Наприклад, нанесення цинкового покриття є одним із розповсюджених способів захисту чорних металів від корозії і є класичним прикладом електрохімічного (протекторного) захисту. Але сам цинк, внаслідок його хімічної активності, досить швидко руйнується, (особливо в атмосфері, забрудненій промисловими газами), з утворенням пухких продуктів корозії. Якщо цинк, нанесений на сталь, захистити лакофарбовим покриттям, то антикорозійні властивості та довговічність такої двошарової композиції різко підвищаться. Лакова плівка, облагороджуючи цинк, буде оберігати його від руйнування, а він, в свою чергу, електрохімічно захистить основний метал від корозії.

Підвищення захисних властивостей покриттів може бути досягнуто за рахунок використання багатошарових (двошарових мідь – нікель, нікель – нікель, нікель – хром; тришарових мідь – нікель – хром, нікель – нікель – хром).

Корозійну стійкість оцінюють якісно, або кількісно. До якісних методів оцінювання відносять візуальний метод і мікродослідження. Візуальне спостереження поверхні використовують у разі, коли продукти корозії залишаються на зразку у вигляді нерозчинного осаду. Зміни, які відбуваються, супроводжують кратним описом, а також фотографуванням. Мікродослідження використовують для більш ретельного вивчення зразків, що піддаються корозії.

Кількісно корозійну стійкість часто оцінюють найпростішими показниками: часом появи першого корозійного осередку та кількістю корозійних центрів на одиниці площі поверхні. Найбільш правильну уяву про корозійну стійкість деталей можливо отримати в природніх умовах експлуатації (натурні випробування).

Лекція.3. Неорганічні покриття.

3.1. Конверсійні покриття

Конверсійними називають захисні покриття, отримані в результаті хімічної реакції безпосередньо на поверхні металу. До числа найбільш застосовуваних в промисловості конверсійних покриттів можливо віднести

- *фосфатні,*
- *оксидні,*
- *хроматні*.

Неорганічні фосфатні та оксидні покриття отримують шляхом хімічної, або електрохімічної обробки виробів, в результаті якої на поверхні металів утворюються міцні сольові або оксидні плівки. В залежності від умов проведення процесів отримані плівки можуть мати високу адсорбційну властивість, гарні електроізоляційні властивості, підвищену твердість та зносостійкість. За умови їх додаткової обробки шляхом наповнення

пасивуючими розчинами або просочення мастильними матеріалами неорганічні плівки підвищують корозійну стійкість металів та сплавів.

Сутність процесу фосфатування полягає в утворенні на поверхні чорних та кольорових металів щільних, гарно пов’язаних з основою плівок, які складаються з нерозчинних у воді фосфорнокислих солей металу основи та інших важких металів, що входять до розчину. Занурені у розчин для фосфатування деталі починають розчинятись з бурхливим виділенням водню; при цьому основний метал, переходячи у розчин, зв’язує фосфорну кислоту з утворенням фосфатної плівки з двох- та трьох- заміщених фосфатів. Поміж фосфатною плівкою та металом існує кристалохімічний зв'язок – іони фосфатуємого металу є складовою частиною фосфатної плівки. По мірі формування та зростання плівки поверхня металу ізолюється від впливу розчину, швидкість фосфатування зменшується та через деякий час процес завершується що фіксується по припиненню виділення бульбашок водню.

В залежності від умов проведення процесу, особливостей металу основи та способів його підготовки фосфатні покриття можуть мати мілко- або крупнокристалічну структуру та товщину від 2 до 10-15 мкм. Але в основному фосфатні плівки утворюють високорозвинену шерехату поверхню, що володіє багатьма цінними властивостями. Завдяки гарній адгезійної властивості фосфатні покриття легко утримують просочуючі розчини та мастила, які проникають у пори та капіляри плівки. Захисна властивість їх при цьому значно підвищується. Фосфатні покриття є гарним підґрунтям для нанесення лакофарбових покриттів. Їх використовують для виробів, які експлуатують в дуже жорстких умовах, наприклад, в морській воді або тропічних районах.

Фосфатні плівки володіють також гарними електроізоляційними властивостями, оберігають від змочування розплавленими металами (Zn, Sn). Недоліком фосфатних плівок є низька міцність та еластичність, в результаті чого вони легко стираються. Окрім того, в процесі фосфатування можливе насичення металів воднем, що підвищує крихкість поверхових шарів.

Оксидування сталей, міді та мідних сплавів, цинку та цинк-алюмінієвих сплавів проводять з метою захисно-декоративного оздоблення поверхні виробу. Штучні окисні плівки уявляються собою різноманітні за структурою та властивостями компактні з’єднання металу з киснем. Загальний для всіх металів механізм їх утворення зводиться до більш менш керованого процесу окислення металів, який складається зі стадій утворення та росту кристалічних зародків оксидів.

Отримання штучних оксидних покриттів полягає в обробці металів відповідними водними розчинами, які містять окиснювачі, що здібні генерувати на поверхні деталей активний кисень, який вступає у взаємодію із металом. Для оксидування сталей використовують гарячі концентровані розчини луги, що містять окислювачі. При цьому залізо розчиняється з утворюванням з’єднань Na_2FeO_2 та $Na_2Fe_2O_4$, з яких формується оксидна плівка:

$$Na_2FeO_2 + Na_2Fe_2O_4 + 2H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4NaOH.$$

Оксидна плівка на мало вуглецевих сталях має глибокий чорний колір, а на високо вуглецевих – чорний з сіруватим відтінком. Товщина плівки складає 1-3 мкм, якість залежить від складу розчину та режиму ведення процесу. Захисна властивість оксидних плівок на сталі збільшується після просочення їх оліями та мастилами або покриття лаками та фарбами.

При оксидуванні міді та її сплавами, перш за все, латуні, утворюються чорні або чорно-сині плівки товщиною 1-2 мкм. Різновидом електрохімічного оксидування міді та сплавів, багатих на неї, є процес електрохімічного фарбування, який дає можливість отримати яскраве кольорове забарвлення на поверхні. Наприклад, в процесі електролітичної катодної обробки міді в спеціальних лужних електролітів, які містять комплексні іони двохвалентної міді, отримують тонкі шари золотистого фарбування.

При дуже малих катодних щільностях току (0,01 А/дм^3), кімнатної температури, з мідними анодами на міді утворюються та повільно зростає плівка її закису, товщина якої пропорційна до довжини хвилій монохроматичних складових білого кольору. По мірі зростання плівка послідовно фарбується в різноманітні кольори спектру, кожний з яких легко зафіксувати припиненням процесу електролізу. Кольорові плівки, отримані таким способом, мають невелику товщину, тому їх необхідно захищати прозорими лаками.

Оксидні плівки на алюмінії, отримані хімічним способом в слабо лужних розчинах хроматів, зазвичай дуже тонкі (0,5-2 мкм) з малою механічною міцністю. Їх найчастіше використовують у якості ґрунту під лакофарбові покриття.

Товстий оксидний шар (20-30 мкм) з високою адсорбційною властивістю, тепло- та електроізоляційними властивостями, підвищеною твердістю та зносостійкістю утворюється при анодному електрохімічному оксидуванні алюмінію. Властивість пористих анодних плівок адсорбувати та міцно утримувати різноманітні речовини, в тому числі органічні і мінеральні фарбники, широко використовують для фарбування поверхні алюмінію в най різноманітні кольори.

Сутність процесу анодного окислення алюмінію полягає в наступному (рис. 13).

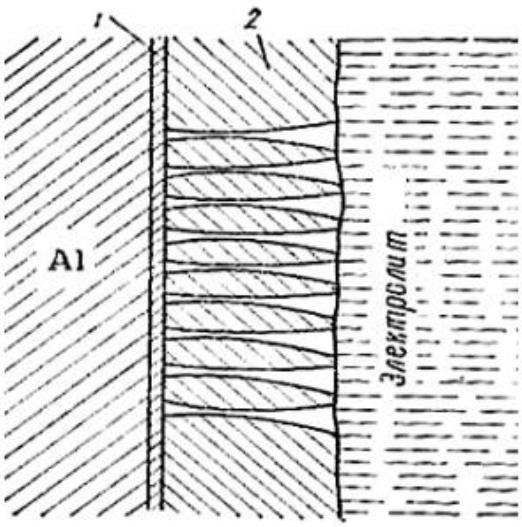


Рис. 13. Схема утворювання оксидної плівки на алюмінії: 1 – щільна плівка: 2 – пориста плівка.

Під дією активного кисню, який виділяється на аноді, на алюмінії утворюється найтонший шар окисла метала (0,01-0,1 мкм) – щільна плівка бар'єрного типу за реакцією:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-.$$

Зовнішня сторона цієї плівки, звернена до розчину, частково розчиняється в електроліті та стає пористою. Скрізь утворені пори кисень проникає до основного металу. Завдяки чому процес окислення алюмінію йде безперервно, таким чином бар'єрний шар постійно оновлюється і як би переміщується вглиб металу. Очевидно, що швидкість зростання оксидної плівки та її властивості залежать від співвідношення швидкостей електрохімічного окислення алюмінію та хімічного розчинення плівки в електроліті.

Після обробки пористих оксидних плівок на алюмінії в пасивуючих розчинах солей хрому паром або гарячою водою, захисна властивість плівок підвищується внаслідок гідратації оксиду, а також адсорбції хромату та утворення з'єднань типу $(AlO)_2CrO_4$.

Різновидом процесу анодного окислення алюмінію та його сплавів є *ематалірування*. На відміну від анодних плівок, які практично не змінюють фактуру основного металу, ематалеві покриття надають поверхні «неметалічний» вид, що нагадує емаль. Передбачається, що щавлева кислота яка входить до складу розчинів ематалірування, є плівкоутворювачем; інші компоненти (окисли титану, цирконію) наповнюють пори, що приводить до втрати прозорості оксидної плівки та зумовлює специфічний вигляд, який нагадує емаль. За структурою та фізико-механічними властивостями ематалеві плівки мало чим відрізняються від оксидних, отриманих анодуванням. Будучи пористими, ці плівки здатні фарбуватись в різноманітні кольори, адсорбуючи органічні барвники.

3.2. Склоемалеві покриття.

Силікатні матеріали - це загальна назва неорганічних матеріалів, які містять різноманітні з'єднання кремнію з іншими елементами, а також оксиди алюмінію, магнію, цирконію. Силікатні емалі являють собою легкоплавкі, частіш за все непрозоре пофарбоване скло, яке у вигляді тонкого шару наплавляється на поверхню виробу. Їх використовують для захисно-декоративної і спеціальної поверхневої обробки металів та кераміки. В емаліруваних металевих виробах вдало поєднані механічна міцність металу з хімічною стійкістю, декоративністю та іншими властивостями.

Емалі, що використовують для покриття металів та кераміки, отримають сплавленням шихти – однорідної суміші підготовлених для скловаріння сировинних матеріалів: кварцового піску, польового шпату, бури, соди, які взяті у певних співвідношеннях, та невеликої кількості домішок. Одні з них покращують зчеплення емалевого шару з основою, іншу обумовлюють декоративні та спеціальні властивості покриттів. Сплавлену емаль у вигляді рідкого розплаву наливають у воду, де вона стає твердою у формі дрібних часток – гранул розміром приблизно 0,5 мм. Потім ці гранули емалі розмелюють до дрібнодисперсного стану в водному розчині, що містить речовини, які сприяють утворенню стійкої суспензії – емалевого шлик еру. Шликер наносять на поверхню підготовлених до емалірування виробів зануренням, обливанням, напиленням та кистю. Вироби з нанесеним на них шликером висушують до повного видалення води, піддають випаленню (нагрівання в спеціальних печах при температурі 750-900^{0}С) для сплавлення часток скла та утворенню відносно рівномірного емалевого покриття.

В більшості випадків емалеве покриття складається з ґрунтового шару та одного-двох покривних шарів. При чому, чим тонше плівка емалі, тим надійніше зчеплення покриття з основою та менша ймовірність сколу або облітанню емалі.

Фарбування глухих та прозорих емалей здійснюється введенням кольорових окислів кобальту, залізі, міді, хрому та марганцю в шихту або додаванням різноманітних пігментів в готові гранули емалі при їх розмелені.

Поряд із покривними емалями, які виконують захисно-декоративні функції, використовують емалі, воло діячі деякими спеціальними властивостями. Кислотостійкі емалі містять містять підвищений вміст кремнезему. Підвищена стійкість в лужних середах можливо досягнути введенням до шихти додаткової кількості окисі цирконію з одночасним виключенням нестійких до луг окислів алюмінію та цинку. Жаростійкість забезпечується підвищенням вмісту в емалевих гранулах тугоплавких окислів алюмінію та хрому.

До групи спеціальних відносять емалі, що світяться. Їх отримують введенням до складу люмінофорів, найчастіше сульфідів цинку, активованого мікродобавками важких металів. Емалі-люмінофори після освітлення

володіють нетривалим само світінням, зазвичай не більше години. Для отримання емалей з постійним світінням використовують люмінофори, що містять радіоактивні речовини.

Емалювання золота, срібла, міді, сплавів на ох основі використовують в декоративних цілях для виготовлення ювелірних та сувенірно подарункових виробів. Для цього використовують легкоплавкі багато свинцеві калієво силікатні емалі, які володіють сильним блиском.

3.3. Металеві покриття.

Металеві покриття наносять на виріб шляхом занурення в розплавлений метал розпиленням, термомеханічним, дифузійним та гальванічними методами.

Покриття гарячим методом наносять на виріб шляхом їх занурення на декілька секунд в ванну з розплавленим металом (цинк, олово, свинець, алюміній. Які мають низьку температуру правління). Перед нанесенням на виріб покриття обробляють флюсом – рідкою сумішшю хлористих солей амонію та цинку. Флюс захищає розплав від окислення та видаляє з поверхні металу оксидні та інші плівки, а це покращує умови змочування його розплавом. Після вилучення з розчину на них залишається міцно зчеплена з основою плівка рідкого металу, яка після затвердіння і утворює покриття. Основною умовою, яка визначає можливість нанесення покриття методом занурення, є здатність розплавленого металу добре змочувати поверхню виробу, утворюючи на межі їх дотику дифузійних шар сплаву. Температура плавлення металу основи повинна бути значно вище температури плавлення металу покриття.

Відмінною особливістю покриттів, отриманих зануренням в розплав, є відсутність чіткого кордону поміж металами основи та покриття.

Дифузійні покриття отримують при сумісному нагріванні металічних виробів і елементу покриття, який може використовуватись як у вигляді порошку з додаванням хлоридів, так і в вигляді парів його летючих з’єднань. При такому сумісному нагріванні елемент, що виділяється, в атомарному стані дифундує в поверхневий шар виробу: виріб набуває стійкість до газової корозії, підвищені твердість та зносостійкість.

Дифузійна металізація – це процес насичення при високих температурах стійких до агресивних середовищ елементами: алюмінієм (алітирування), хромом (хромування), кремнієм (сіліцірування) елемента покриття, який можливо використовувати як у вигляді порошків з додаванням хлоридів, так і у вигляді парів його летючих з’єднань.

Шар покриття, отриманий таким чином, практично суцільно складається зі сплаву металу основи і металу покриття. Вирішальними факторами, що визначають можливість утворення дифузійних покриттів, є співрозмірність розмірів атомів споріднених кристалічних структур у взаємно дифундуючих металів.

Найбільше практичне використання отримали цинкові, хромові та алюмінієві дифузійні покриття, які наносять на чорні метали.

Металізація напиленням – це процес нанесення капелино рідкого металу або сплаву з розміром часток 15-20 мкм за допомого струменю стиснутого повітря або інертного газу на поверхню виробу. Частки рідкого металу, які володіють кінетичною енергією, потрапляючи на оброблювану поверхню, вклинюються та налипають в пори та нерівності у вигляді розплющених крапель. Це обумовлює характерне для даного способу лускату та пористу будову шару покриття.

Вельми перспективним та універсальним є спосіб нанесення металічних покриттів *конденсацією у вакуумі*. Він полягає у тому, що метал при нагріванні у вакуумі переходить в паро образний стан, а потім конденсується на твердих поверхнях, що знаходяться в вакуумній камері. Цій спосіб, як і напилення, дозволяє отримати різноманітні металопокриття на будь яких, в тому числі, на абсолютно не стійких, матеріалах. Найбільше практичне поширення в технології вакуумної металізації знайшли такі метали, як алюміній, хром, титан, цинк, срібло, золото.

Хімічну металізацію використовують для нанесення деяких металів на конструкційні матеріали, які володіють стійкістю в гарячих слабо кислих та слабо лужних розчинах. Сутність процесу полягає в хімічному восстановленні іонів наносимого металу, що знаходяться в розчині, до металічного стану. Реакція протікає на поверхні обробляємого виробу під впливом відновлювача, який передає металу необхідне для поновлення кількості електронів.

Найбільше застосування в промисловості знайшов спосіб хімічного нікелірування, використання якого особливо доцільно для нанесення покриттів в масовому виробництві дрібних металічних деталей, які мають точні розміри та складну конфігурацією.

Електрохімічний спосіб металізації є найбільш розповсюдженим та легко керованим зі всіх методів. Він дає принципову можливість поновлювати майже всі метали та сплави на їх основі з водних та неводних розчинів відповідних солей. Механізм електролітичного отримання металопокриттів засновано на відомих законах та полягає в наступному.

Якщо в розчин будь якої солі металу занурити металічні електроди та під єднати до них джерело постійного струму таким чином, щоб один електрод був з’єднаний з негативним, а інший з позитивним полюсом джерела струму, то на електродах буде відбуватись електрохімічні реакції, в основі яких полягає перетворення електричної енергії в хімічну. Під дією електричного полю позитивно заряджені іони металу (катіони) підходять до негативного електроду (катоду) та отримають від нього необхідну кількість електронів, перетворюючись в нейтральні атоми, які кристалізуються на катоді у вигляді металічного осаду ($Me^{n+}+ne=Me$), В той час, коли на катоді буде проходити безперервне виділення металу в розчин, на позитивному електроді (аноді)

метал в результаті протилежно спрямованої реакції ($Me-ne= Me^{n+}$) буде переходити в розчин у вигляді катіонів, безперервно поповнюючи їх спад в розчині. В реальних умовах отримання різноманітних металопокриттів наведена елементарна схема електролізу значно ускладнюється внаслідок протікання побічних процесів, супутніх до основних електродних реакцій, таких, як виділення водню на катоді та кисню на аноді в результаті електролізу води.

Продуктивність процесу електроосадження визначається, з одного боку, електрохімічним еквівалентом металу покриття, з іншого – його виходом по струму та припустимій катодною щільністю струму. Чим більше електрохімічний еквівалент та менша частка струму, що витрачають на протікання побічних електродних процесів, чим сильніше струм, що приходиться на одиницю поверхні деталі, яку покривають, тим вище швидкість осадження металу покриття.

Колір більшості покривних металевих плівок коливається від біло-сірого та світло-сірого, в залежності від природи металу покриття та особливостей технології його нанесення. Виняток складають покриття на основі міді, золота, кольоровий фон може змінюватись від темно-рожевого до блідно-жовтого в залежності від кількості та властивостей легуючих компонентів.

З точки зору психологічного сприйняття всі металеві покриття легко розділяють на теплі та холодні, що є одним з критеріїв їх естетичного оцінювання.

Особливістю більшості металопокриттів є здібність відтворювати рельєф та дефекти конструкційного матеріалу, на який їх нанесено, якщо елементи цього рельєфу за глибиною співмірні з товщиною покривних металевих плівок. Товщина металопокриттів, які застосовують в сучасних технологіях, коливається від часток мікрону до декілька десятків мікрон. В деяких випадках, наприклад, для підвищення зносостійкості або поновлення розмірів відпрацьованих деталей, товщина покриття може становити сотнями та тисячами мікрон.

Можливі способи безпосереднього нанесення найбільш розповсюджених металопокриттів на різноманітні конструкційні матеріали наведено в табл.4.

Таблиця 4

Способи безпосереднього нанесення найбільш розповсюджених металопокриттів на метали (М), силікати (С), полімери (П) і деревину (Д)

Метал покриття	Способи нанесення					
	погру-жение в расплав	диф-фузия	напыление	конденсация	восстановление	
					химическое	электрохи-мическое
Al		М	М,С,П,Д	М,С,П,Д		
Zn	М	М	М,С,П,Д	М,С,П,Д		М
Cr		М		М,С,П,Д	М,С,П	М
Fe				М,С,П,Д	М,С,П	М
Cd				М,С,П,Д		М
Ni					М,С,П	М
Sn	М				М,С,П	М
Pb	М		М			М
Cu			М,С,П,Д	М,С,П,Д	М,С,П	М
Ag		М		М,С,П	М,С,П	М
Au		М		М,С,П	М,С,П	М
Сплавы	М		М,С,П,Д	М,С,П,Д		М

Лекція.4. Органічні покриття.

Найбільш розповсюдженим способом облагородження та захисту таких матеріалів, як метали та деревина, є нанесення полімерних органічних покриттів, провідне місце серед яких займають лакофарбові. В ряді випадків виникає потреба в нанесенні їх на скло, кераміку, пластмасу.

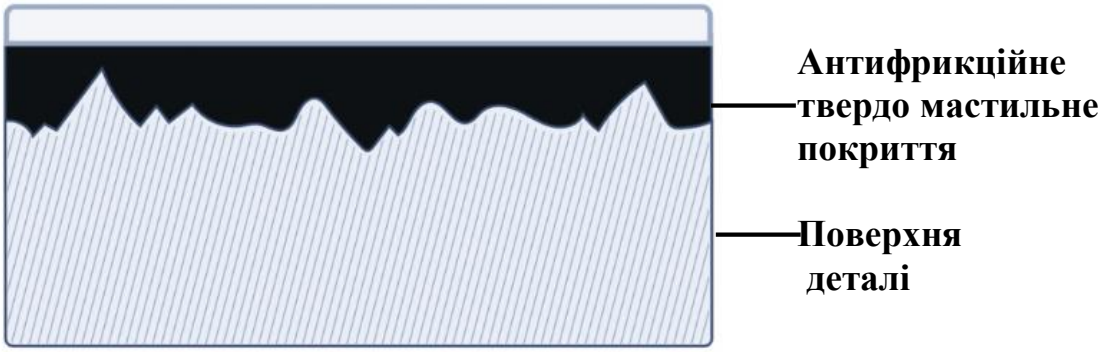
Лакофарбові покриття можуть бути прозорими (оліфи та лаки) і непрозорими (фарби та емалі).

Компонентами лакофарбових матеріалів є плівкоутворюючі речовини, розчинники, пластифікатори, пігменти, наповнювачі, каталізатори.

Плівкоутворюючі речовини – це речовини, здатні утворювати тонкі прозорі плівки, рослинні олії, природні та синтетичні високомолекулярні з’єднання, ефіри целюлози, тваринні клеї, рідке скло, декстрин, казеін.

Для отримання міцного зчеплення покриття з по верхньою виробу використовують ґрунтовки, а для усунення заглиблень – шпаклівки, що складаються з плівкоутворююча, пігментів, наповнювачів.

Різновидом полімерних є *антифрикційні твердомастильні покриття*. Зовні ці матеріали схожі на фарби, але замість пігментів вони містять високодисперсні частки твердих мастильних речовин, які рівномірно розподілені суміші сполучних компонентів та розчинників.



Основи покриттів можуть складати дисульфід молібдену, графіт, політетрафторетилен (ПТФЕ) та інші тверді мастила. У якості сполучника використовують акрилові, фенольні, епоксидні смоли, титан, поліуретан.

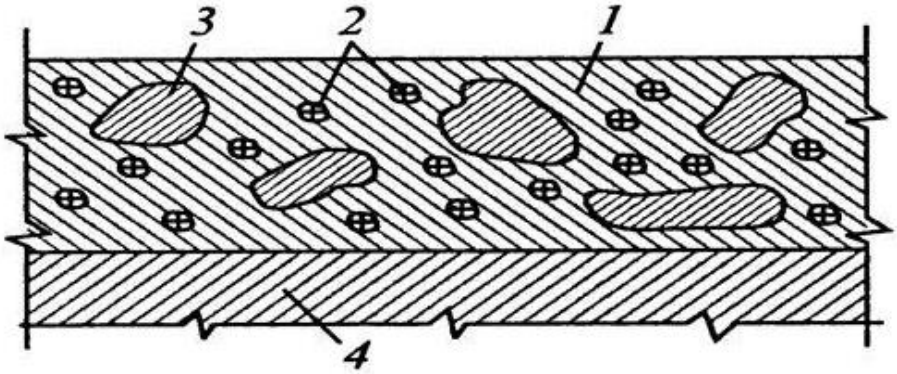


Рисунок. 14. Будова лакофарбової плівки

1 – плівкоутворювач; 2 – наповнювач; 3 – пігмент; 4 – метал

Розчинниками плівкоутворюючих речовин слугують спирти (етанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол. Пластифікатори – каучук, касторова олія, дибутилфталат, - надають покриттю необхідну еластичність. Барвники і пігменти вносять для надання певного кольору покриттю. Окрім того, природа, ступінь дисперсності і форма часток пігменту здійснює істотній вплив і на фізико-хімічні властивості покриття, підвищуючи його твердість, зносостійкість, водонепроникність, механічну міцність.

Наповнювачі вводять для зниження вартості покриття (крейда, тальк, коалін, азбестовий пил). Каталізатори (з’єднання свинцю, марганцю та інших з органічними кислотами) вводять до складу композиції для пришвидшення висихання масляних плівок.

Футеровка сталевої арматури листами пластмас достатньо гарно захищає від корозії в кислотах лугах та інших агресивних середовищах. Найбільш стійким свастико який не руйнується навіть в розчинах плавикової кислоти, органічних розчинниках, є фторопласт (тефлон). Але його міцність відносно невелика. У якості матеріалу для футеровки використовують також фаоліт, вініпласт, поліетилен та інші.

Захист від корозії гумою або ебонітом має назву гумування і здійснюється шліхом облицювання поверхні виробу сирою гумовою сумішшю, яку прокачують валиками з наступною вулканізацією.

Лекція.5. Комбіновані покриття.

В більшості випадків вимоги до функціональних властивостей поверхні виробів не можуть бути забезпечені одношаровими покриттями. Ця обставина слугує причиною для розробки різноманітних комбінованих покриттів.

Багатошарові металопокриття умовно можливо розділити на дві групи: покриття, що складаються з різних металів та сплавів, іі покриття з шарів одного і того ж металу, які володіють різними властивостями за рахунок умов їх нанесення.

Одною з головних умов, що визначає захисні властивості будь якого покриття, є його без пористість, яку при однаковій мінімальній товщині легше досягнути у двошарового покриття мідь-нікель, ніж у одношарового нікелевого (рис.15). Це пояснюється малою ймовірністю спів падіння каналів і утворенню наскрізних порожнин у двошаровому покритті, що складається з різни за структурою і властивостями металів. Окрім того, нікелеве покриття по мірі зростання стає напружених та крихким, схильним до розтріскування та відшаруванню під дією механічних та теплових навантажень.

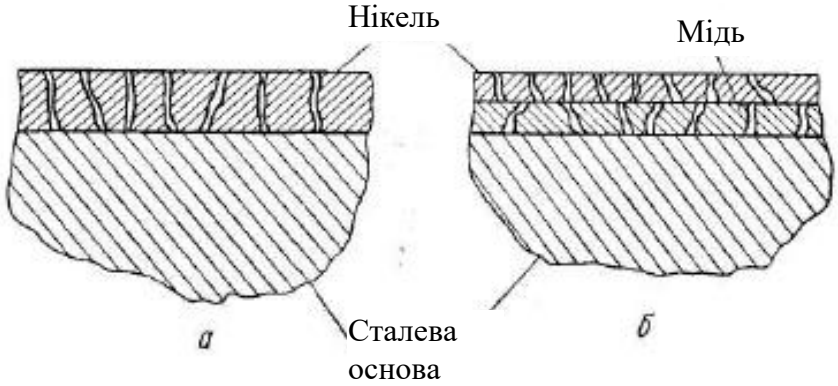


Рис. 15. Модель пористості одношарового (а) та двошарового (б) покриттів на сталевій основі

Але електрохімічна поведінка нікелю у випадку двошарового покриття докорінно змінюється. У випадку безпосереднього контакту зі сталлю нікель виступає як доброродний метал, в той час як стикаючись з міддю в електрохімічній парі мідь-нікель, він в більшості випадків стає розчинним анодом, порівняно швидко тускніє та руйнується у вологому середовище. Цей недолік двошарового покриття мідь-нікель може бути усунено, якщо на шар нікелю нанести тонку плівку електролітичного хрому, який має високу інертність у вологій атмосфері, буде захищати нікель від поту скніння та сприяти збереженню блиску покриття в процесі довготривалої експлуатації.

Декоративні властивості у двошарових покриттів також можуть бути вище. Наприклад, м'який та еластичний підшар міді добре нівелює подряпини та підлягає поліруванню до блиску, забезпечуючи блиск і у нікелевого покриття. Не треба забувати про економічні переваги багатошарових покриттів (мідь в чотири рази дешевше за нікель).

Хромові покриття значно довше, ніж нікелеві, зберігають початковий вигляд, не тускніють в процесі експлуатації у вологому середовищі. Але тонкі плівки хрому у зв'язку з великою пористістю не можуть забезпечити від корозії без підшару нікелю та міді. Тому використовують багатошарові покриття типу нікель-хром і мідь-нікель-хром, в яких товщина плівки хрому не перевищує 1-2 мкм.

Відомо, що безпосередньо на чорних та деяких кольорових металах не вдається отримати срібне, або золоте покриття з надійним зчепленням з основою. Підшар міді, нанесений з ціаністих електролітів, окрім додаткового антикорозійного захисту, забезпечує необхідну адгезію драгоцінного металу.

Другим варіантом багатошарових покриттів є покриття, що складаються з двох або більше шарів одного металу і демонструють різні фізико-хімічні властивості. Змінюючи склад електроліту, його температуру, кислотність і катодну щільність струму, можливо отримати м'які та тверді, пористі та без пористі покривні плівки з різними адгезій ними, антифрикційними та іншими властивостями.

Мідні покриття, отримані з комплексних ціаністих електролітів, мають дрібнокристалічну структуру, малу пористість та високу адгезію до різних металів. Але ціаністі електроліти недостатньо стабільні в роботі та не забезпечують можливість інтенсифікувати процес міднення. Покриття з кислих електролітів крупнокристалічні та пористі не можуть бути нанесені безпосередньо на сталь та цинкові сплави, мають невисоку розсічну властивість. Але в них можливо нарощувати товсті шари міді при високих щільностях струму. Враховуючи перелічені особливості електролітів, широко використовують двошарове міднення: з ціаністого електроліту наносять тонку плівку (5-6 мкм), потім з серно-кислого – товстий основний шар.

Властивості електролітичних осадів хрому, отриманих з одного і того ж електроліту, вельми чутливі до величин та співвідношенню використовуваних температур та катодній щільності струму. Змінюючи ці параметри, можливо отримати тверді та блискучі, але тріщинуваті та пористі покриття, або м'які, але без пористі відкладення молочного хрому. Для поєднання твердості, зносостійкості та блиску з високою корозійною стійкістю, використовують комбіноване покриття з хрому, перший шар якого є антикорозійним «молочним» покриттям, а другий – твердим та блискучим.

У порівнянні з матовими покриттями, блискучий нікель має гіршими антикорозійними властивостями, що пов'язано з включенням в осадок продуктів електрохімічного перетворювання блискоутворюючих сірковмісних

добавок. Для покращення цих властивостей запропоновано використовувати двох та трьохшарові нікелеві покриття. При двошаровій системі першим осаджують полу блискучий нікель без активних блискоутворюючих добавок, а на нього – блискучий нікель, що містить включення сірки. Цей шар є анодним по відношенню до полу блискучого і тому, насамперед він піддається корозійному впливу. Руйнування металу основи не буде відбуватись, поки не зруйнується шар блискучого нікелю. Так як при одношаровому нікелюванні покриття є катодним по відношенню до основи, то його захисна дія значно менше, ніж при двошаровому. Товщина першого полу блискучого осадку повинна бути не менш ніж 2/3 від загальної товщини покриття, а для найбільшої ефективності антикорозійного захисту сумарна товщина повинна складати 18 мкм та вище.

На покращення захисних властивостей покриттів спрямовано процес отримання сил-нікелю як подшар перед декоративним хромуванням. Він формується в результаті введення в електроліт найменших інертних часток, наприклад, коаліну, що надає поверхні фактуру, яка зберігається після хромування та підвищує мікропористість осаду хрому. Ця обставина приводить до збільшення поверхні нікелю, яка взаємодіє з зовнішнім середовищем, зниженню щільності корозійного струму, і як внаслідок, уповільненню процесу корозії.

Третій варіант багатошарових покриттів – різноманітні поєднання перших двох,типовим прикладом якого може бути процес нанесення металопокриттів на полімерні матеріали з метою надання поверхні декоративних або спеціальних властивостей. На спеціально підготовлену та активовану послідовно підготовленою обробкою в розчинах хлористих солей олова та паладію поверхню пластмаси хімічним відновником наносять тонкий добре зчепленою з основою шар міді; він забезпечує електропровідність поверхні. З мідних розчинів електролітично наносять спочатку матовий, потім блискучий шар міді, на який осаджується в залежності від функціональних властивостей, які бажають надати поверхні конкретних деталей, нікель, хром.

Перелік запитань до теоретичного модулю.

1 Класифікація покриттів в залежності від функціональних властивостей. Приклади.
2 Класифікація покриттів в залежності за своєю природою. Приклади.
3 Способи нанесення покриттів в залежності від матеріалу основи та вимог до покриття.
4 Фізико-механічні властивості покриттів. (твердість, зносостійкість, антифрикційні властивості, пористість). Приклади.
5 Фізичні властивості . Теплотехнічні властивості. Приклади.
6 Фізичні властивості. Світлотехнічні (оптичні) властивості покривних плівок. Приклади.
7 Фізико-хімічні властивості покриттів (змочуваність, сорбційність). Приклади.
8 Санітарно-гігієнічні властивості.
9 Експлуатаційні характеристики (адгезійна міцність, зносостійкість, жаростійкість).
10 Технологічні властивості покриттів (шерехатість, блиск, лютуваність).
11 Декоративні властивості покриттів. (інформативність, колір)
12 Декоративні властивості покриттів. (фактура)
13 Декоративні властивості покриттів (текстура)
14 Захисні властивості покриттів (корозія конструкційних матеріалів)
15 Захисні властивості покриттів (способи захисту від корозії)
16 Специфіка захисної дії покриттів. (Особливості корозійного процесу на поверхні сталі, що покрита різними фізичними бар'єрами).
17 Захисні властивості покриттів. Переваги багатошарових покриттів.
18 Залежність захисних властивостей покриттів від зчеплення покриття з основою.
19 Неорганічні покриття (конверсійні).
20 Склоемалеві покриття. Приклади використання.
21 Металічні покриття. Приклади використання.
22 Органічні покриття. Приклади.
23 Багатошарові комбіновані покриття. Приклади.
24 Композиційні покриття.
25 Текстуровані покриття.

Список літератури.

1. Кондращенко О.В. Корозія і захист матеріалів та конструкцій. – Харків: ХНАМГ, 2005. – 124 с.
2. П. М. Сопрунюк, В. М. Юзевич. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. — Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во «СПОЛОМ». — 2005. — 292 с.
3. Эйчис, А.П. Покрытия и техническая эстетика. – Киев: Техника, 1971.
4. Технология тонких пленок. Справочник /Под ред.. Л.Майссела, Р.Глэнга. – Т.1. – М.: Сов.радио, 1977. – 882 с.
5. ISO 7539. Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part1-9.