

Хмельницький національний університет
Факультет інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

**Застосування зносостійких цинкових покриттів для деталей циліндричних
різбових з'єднань**

Рівень вищої освіти: другий магістерський
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Відновлення та технічний сервіс автомобілів

Шифр: КРММТВА 25.24343.000. ПЗ

Виконав: студент 2 курсу,
група МТВАм -24-1



Владислав КОБЗАРЕНКО

Керівник, к.т.н., доцент



Максим ДИХА

Нормоконтролер, к.т.н., доцент



Олег БАБАК

До захисту допускаю:
завідувач кафедри ТАМ



Олександр ДИХА

7 12 2025 р.

Хмельницький, 2025

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет: Інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра: трибології, автомобілів та матеріалознавства
Рівень вищої освіти: другий магістерський
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Відновлення та технічний сервіс автомобілів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТАМ

Олександр ДИХА

" 15" жовтня 2025 р.

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ**

Кобзаренко Владислав Віталійович

1. Тема роботи: Застосування зносостійких цинкових покриттів для деталей циліндричних різьбових з'єднань

Керівник роботи: Диха Максим Олександрович, к.т.н.

Затверджено наказом університету від 25.08.2025р. № 65

2. Строк подання студентом роботи на кафедру: 15.12.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи:

2) *Технічні умови випробування деталей циліндричних з'єднань*

3) *Матеріали переддипломної практики.*

4) *Нормативно – технологічна документація методам нанесення електrolітичних покриттів*

5) *Результати літературного огляду і патентного пошуку.*

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. *Літературний огляд технологій нанесення зносостійких цинкових покриттів*

2. *Матеріал і методика досліджень*

3. *Розробка комплексного підходу до оцінки якості цинкових покриттів*

4. *Результати досліджень цинкових покриттів*

5. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

6. Дата видачі завдання: 15 жовтня 2025р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Літературний огляд технологій нанесення зносостійких цинкових покриттів	1.11.2025	
2	Матеріал і методика досліджень	15.11.2025	
3	Розробка комплексного підходу до оцінки якості цинкових покриттів	1.12.2025	
4	Результати досліджень цинкових покриттів	10.12.2025	

Студент

В. Кобзаренко Владислав КОБЗАРЕНКО

Керівник кваліфікаційної роботи

М. Диха Максим ДИХА

РЕФЕРАТ

Обсяг пояснювальної записки – 95 сторінок, кількість рисунків - 27, таблиць - 11, додатків - 1, кількість джерел згідно із переліком посилань - 20.

Студент гр. МТВАм-24-1 Кобзаренко В.В.

Тема «Застосування зносостійких цинкових покриттів для деталей циліндричних різьбових з'єднань»

Мета даної роботи полягала у дослідженні структури та властивостей цинкових покриттів та одержанні на цій основі методики оцінки експлуатаційної надійності цинкових покриттів різних технології нанесення та різних умов експлуатації.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені та вирішені наступні завдання:

1. Досліджено будову цинкових покриттів, вивчивши структуру, хімічний та фазовий склад шарів покриття, а також кристалічну будову фаз у покритті.

2. Визначені фізико-механічні та корозійні властивості цинкових покриттів на виробках сортаменту, одержаних у промислових умовах.

3. Обґрунтовано та систематизовано вибір показників якості цинкових покриттів, відповідальних за їх експлуатаційну надійність.





Перелік ключових слів: деталі різьбових з'єднань, цинкові покриття, корозійні властивості, показники якості

Зміст

Вступ

6

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ЦИНКОВИХ ПОКРИТЬ.....	9
1.1. Сучасні проблеми експлуатації труб нафтового сортаменту.....	9
1.2. Умови експлуатації труб нафтового сортаменту.....	12
1.3. Методи нанесення цинкових покриттів.....	13
1.4. Проблема порівняльної оцінки цинкового покриття.....	21
1.5. Основні кваліметричні підходи до оцінки покриттів.....	23
2. МАТЕРІАЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	30
2.1. Матеріал дослідження та методи нанесення покриттів.....	30
2.2. Металофізичні методи дослідження цинкових покриттів.....	34
2.3. Методи оцінки експлуатаційних властивостей цинкових покриттів.....	37

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ							
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Застосування зносостійких цинкових покриттів для деталей циліндричних різьбових з'єднань			Літ.	Аркуш	Аркушів		
Розроб.	Кобзаренко									4	95	
Перевір.	Диха М											
Н.контр.	Бабак							ХНУ,				
Затвер	Диха							гр. МТВАм-24-1				

3. РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОГО ПІДХОДУ ДО ОЦІНКИ ЯКОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ.....42

3.1. Стандартизовані підходи щодо оцінки якості цинкового покриття.....42

3.2. Вибір показників якості та їх систематизація.....42

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЦИНКОВИХ ПОКРИТЬ.....50

4.1. Товщина та рівномірність покриттів.....50

4.2. Структура та фазовий склад.....56

4.3. Мікротвердість.....67

4.4. Зносостійкість.....68

4.5. Адгезія та пористість.....73

Основні висновки.....76

Література.....77

Додатки..... 80

Зм.	Арк.	№ докум	Підпис	Дата

ВСТУП

Видобуток нафтопродукту зі свердловини та його первинна переробка серед технологічних процесів, що використовуються в нафтогазовидобувних та переробних технологіях, заслуговує на особливу увагу, саме тут продукт насамперед впливає на експлуатовані металоконструкції.

Середні терміни експлуатації насосно-компресорних труб (НКТ), як найбільш відповідального та дорогого нафтового обладнання, без антикорозійного захисту становлять при видобуванні нафти, що не містить сірководень та мікробактерії, 8-10 років, а в їх присутності знижуються до 1-3 років.

Згідно з аналізом літературних даних основними методами протикорозійного захисту НКТ є: застосування корозійностійких сталей, покриттів на основі екструдованого поліетилену і лакофарбових матеріалів, склоемалевих, епоксидних і фосфатованих покриттів, а також інгібіторів, деемульгаторів та ін., проте, вони не забезпечують їх достовірність цих конструкцій. Дуже успішним як антикорозійний захід із захисту НКТ нині вважається використання захисних цинкових покриттів .

Технологія цинкування є одним із найпоширеніших у промисловості методів захисту металоконструкцій від корозії. Високі захисні (антикорозійні) властивості цього покриття пояснюються тим, що в корозійно-активних середовищах, що найчастіше зустрічаються (в промисловій і морській атмосфері, ґрунті, прісній мінералізованій і морській воді) цинк є анодом

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

майже до всіх застосовуваних металів (крім алюмінію і магнію). Завдяки цьому цинк розчиняється в цих середовищах, а сталь (як катод) не піддається руйнуванню доки на ній є шар цинку. Сьогодні підприємства мають широкий вибір технологій цинкування продукції.

У зв'язку з широким впровадженням технологій цинкування постає питання щодо оцінки якості цинкового покриття, зокрема на виробках нафтового сортаменту. Проте, враховуючи невизначеність вимог вітчизняних та зарубіжних ДСТУ та нормативно-технічної документації (ДСТУ 633-80, ДСТУ 53366-2009, API spec 5CT та ін.) до технології нанесення цинкового покриття на різьбове з'єднання НКТ та муфт до них, скрутна об'єктивна оцінка експлуатаційної надійності цинкових покриттів на виробках нафтового сортаменту як основного критерію якості.

Незважаючи на наявні стандарти на цинкові покриття, які мають загальний характер і не враховують специфіку продукції галузі (ДСТУ 9.316-2006; EN 13811:2003 та ін.), а також численні суперечливі результати порівняльних досліджень цинкових покриттів таких вітчизняних і зарубіжних авторів, досі не запропонований системний підхід до кількісної. Необхідність розробки такого підходу спрямовано систематизацію основних показників властивостей цих покриттів з метою одержання на цій основі кількісної залежності для розрахунку критерію якості покриттів. Розрахований комплексний показник дозволить зробити однозначний вибір на користь того чи іншого виду цинкування.

Таким чином, розробка комплексного підходу до оцінки якості цинкових покриттів різної технології нанесення, що передбачає систематизацію основних показників властивостей цинкових покриттів з метою розрахунку єдиного комплексного показника, є актуальним завданням раціонального використання трубної продукції нафтовидобувної промисловості.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Мета даної роботи полягала у дослідженні структури та властивостей цинкових покриттів та одержанні на цій основі методики оцінки експлуатаційної надійності цинкових покриттів різних технології нанесення та різних умов експлуатації.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені та вирішені наступні **завдання:**

1. Дослідити будову цинкових покриттів, вивчивши структуру, хімічний та фазовий склад шарів покриття, а також кристалічну будову фаз у покритті.

2. Визначити фізико-механічні та корозійні властивості цинкових покриттів на виробках сортаменту, одержаних у промислових умовах.

3. Обґрунтувати та систематизувати вибір показників якості цинкових покриттів, відповідальних за їх експлуатаційну надійність.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ НАНЕСННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ЦИНКОВИХ ПОКРИТЬ

1.1.Сучасні проблеми експлуатації труб нафтового сортаменту

Труби нафтового сортаменту, магістральні та, особливо, насосно-компресорні (НКТ) в процесі експлуатації зазнають впливу агресивних середовищ та механічних навантажень, що призводить до інтенсивного корозійно-ерозійного руйнування. Корозія труб, що використовуються при видобутку нафти та газу, обумовлена корозійною активністю водного та газового середовищ. Найбільш небезпечними вважаються вуглекислотна корозія та сірководневе розтріскування. Невеликий (до 2%) вміст CO₂ у нафті та попутному газі призводить до корозійного руйнування обладнання з вуглецевих сталей зі швидкістю від 3 до 8 мм на рік. Найбільша кількість руйнувань трубопроводів спостерігається при використанні сталей з підвищеним вмістом марганцю (типу 09Г2С, 17Г1С, 17Г1СУ та ін.). Статистика видобутку нафти і газу показує, що найбільш небезпечним є руйнування трубопроводу в результаті корозійно-механічного зносу нижньої його утворює у вигляді канавки шириною до 5 см і довжиною до 10-12 м. Для канавкової корозії характерні висока швидкість руйнування (4-8 мм/год, в окремих випадках до 18 мм канавки. Такий тип корозії призводить до розриву труб та значної екологічної шкоди. Найчастіше забруднення доквілля нафтою відбувається через аварій на внутрішньопромислових та міжпромислових нафтопроводах.

Найбільш поширеними причинами аварій НКТ є корозія, знос різьблення та втомне руйнування. В результаті середній термін їхньої служби складає 3 роки. За існуючою статистикою у 50–70%

Причиною відмови колон насосно-компресорних труб (НКТ) в умовах нафтовидобутку є руйнування різьбової сполуки «труба-муфта».

Так, зазначається, що НКТ після 3-4 операцій складання-розбирання необхідно ремонтувати, відрізаючи різьбовий кінець труби і нарізаючи нове

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

різьблення, як правило, замінюючи при цьому муфту.

Довговічність магістральних труб через їх меншу міцність і менший вміст легуючих елементів загалом дуже низька. Результати аналізу експлуатації нафтогазопромислових трубопроводів у різних регіонах Росії та України показують, що прориви нафтопроводів зазвичай відбуваються вже через 6–12 місяців після введення їх в експлуатацію. Встановлено, що у 70–75% випадків є результатом корозії металу.

Активне корозійне руйнування трубопроводів, обладнання та споруд у нафтогазовій промисловості є свідченням недостатньої підготовленості нафтових компаній до цієї проблеми, яка залишається актуальною та не до кінця вирішеною для багатьох нафтовидобувних районів СНД. При цьому відбуваються величезні економічні втрати та екологічні збитки, а також істотно підвищується вартість продукції, що видобувається.

За наявними даними, витрати на ліквідацію несприятливих наслідків корозійних руйнувань становлять до 30% витрат на видобуток нафти і газу, що свідчить про актуальність проблеми підвищення корозійної стійкості та довговічності нафтопромислових труб.

У справжнє час для захисту від корозії труб нафтового сортаменту, і зокрема НКТ, вживаються такі заходи [20-25]:

- введення в закачувану воду інгібіторів корозії;
- застосування труб з низьколегованих та легованих сталей;
- захист поверхні труб та їх комплектуючих протикорозійними покриттями;
- нанесення антикорозійних покриттів на різьбові з'єднання труб.

Однак застосування інгібіторів вимагає (крім капітальних вкладень у будівництво вузлів інгібування) постійних експлуатаційних витрат, пов'язаних з витратами інгібіторів корозії, обслуговуванням установок, постійним контролем ефективності інгібіторного захисту. Застосування труб із низьколегованих та легованих сталей (а також труб із склопластиків) дозволяє

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

збільшити термін служби трубопроводів. Але використання таких труб є економічно неефективним на дрібних нафтових родовищах, які в останні роки освоюються досить активно і є найбільш рентабельними та привабливими для інвестицій. Необхідно також зазначити, що застосування труб із низьколегованих та легованих сталей не вирішує основне завдання – збільшення експлуатаційної надійності різьбових з'єднань НКТ.

Найявний досвід застосування НКТ у різних експлуатаційних умовах показує, що використання захисних покриттів на муфтах для НКТ є одним із перспективних способів запобігання зазначеним процесам. Правильно підібрані матеріали та технології покриттів дозволяють ефективно захищати метал від руйнування корозійно-

активних середовищах, що запобігають утворенню асфальтосмолопарафінових відкладень (АСПО) та мінеральних солей, захищають від зносу, знижують гідравлічний опір, а найголовніше, підвищують надійність різьбової сполуки, що у сукупності дозволяє суттєво знизити аварійність при роботі колон НКТ [6–11

Серед різноманітних способів нанесення захисних покриттів на сталеві вироби цинкування займає одне з провідних місць за обсягом і номенклатурою виробів, що захищаються від корозії, що обумовлено різноманіттям технологічних процесів цинкування та можливістю їх автоматизації, а також високими техніко-економічними показниками.

Антикорозійне цинкування - покриття цинком сталевих і металевих конструкцій, що дозволяє захистити виріб від корозії та випускати якісні міцні вироби. Цинкування проводять у різний спосіб. Метод нанесення покриття вибирають в залежності від умов подальшого використання виробу та необхідних властивостей захисного шару. Можливо також, в одному виробі використовувати кілька типів покриттів.

Нанесення цинкових захисних покриттів проводиться наступними способами:

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- механічне цинкування (плакування);
- нанесення цинконаповнених складів (холодне цинкування);
- гаряче цинкування;
- гальванічні цинкові покриття;
- газо-термічне цинкування напиленням (металізація);
- термодифузійне цинкування.

Можливість довгострокового використання виробів з металу та сталі залежить від можливості запобігти корозії цих матеріалів, тим самим продовжити їх термін служби. Далі в роботі будуть детально розглянуті методи цинкування, які застосовуються для захисту від корозії різьблення муфт насосно-компресорних труб.

1.2. Умови експлуатації труб нафтового сортаменту

Висока інтенсифікація видобутку нафти нині пов'язані з бурхливим зростанням нафтогазовидобувної галузі. Сучасні технології експлуатації свердловин дозволяють отримувати високоефективні свердловини з високими швидкостями відбору нафтопродукту в пластах, що призводить до збільшення швидкості потоків та інтенсивнішого руйнування поверхні НКТ. При цьому на стінки труб впливає цілий комплекс кавітаційних, ерозійних і абразивних факторів, які, у тому числі, ускладнюють утворення захисних корозійних шарів [1]. Це потребує підвищеної механічної міцності антикорозійних покриттів.

Більше того, в даний час експлуатація нафтових родовищ характеризується високою обводненістю у продукції, що видобувається. При цьому ускладнення багато в чому залежать від швидкісного режиму експлуатації свердловини. Низькі швидкості відбору нафтопродукту сприяють утворенню піщаних пробок і відкладень солей, але вищі швидкості призводять до підвищення кавітаційного, ерозійного та корозійного на поверхню НКТ. Запобігання умовам розвитку даних процесів зносу є найкращим способом забезпечення безаварійної експлуатації свердловин.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У нафтовій промисловості для умов експлуатації НКТ характерний одночасний вплив на метал, особливо на різьбові сполуки, корозійного середовища та механічних напруг, що прискорює руйнування в десятки разів. Під дією змінної розтягуючої напруги відбувається порушення суцільності пасивних плівок і, як наслідок, корозійне розтріскування.

В даний час майже на всі різьбові сполуки колон НКТ рекомендується наносити антикорозійні покриття.

1.3. Методи нанесення цинкових покриттів

1) *Гарячий спосіб цинкування.* За обсягом оцинкованих виробів гарячецинкові покриття посідають друге місце, хоча є проблеми екологічної безпеки, зумовлені наявністю розплаву цинку та використанням хімічних методів підготовки поверхні, а також підвищені енерговитрати, пов'язані з необхідністю підтримки температури розплаву цинку в інтервалі 460-480 ° С [32].

Технологія гарячого цинкування складається з двох етапів:

- підготовка поверхні до гарячого цинкування;
- власне цинкування металу.

Підготовка поверхні перед гарячим цинкуванням полягає у послідовному виконанні наступних операцій: знежирення поверхні виробів, травлення поверхні, промивання, флюсування та просушування. ДСТУ 9.307-89 регламентує ступінь очищення поверхні металоконструкцій, що цинкується, від окалини та іржі. Нанесення цинку здійснюється зануренням у ванну з гарячим цинком підготовленого сухого виробу, на поверхні якого утворюється сплав Fe-Zn, який і оберігає від корозії [13].

У гарячому цинковому покритті є 5 фаз (α -, Γ -, δ -, ζ -, η -) відповідно до діаграми стану Fe-Zn по лінії температури цинкування.

Гаряче цинкування використовують для безпосереднього нанесення цинку розплавленого на металевий виріб. Весь процес тривалий, трудомісткий, проте досить ефективний. Для підготовки поверхні

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

використовуються різні ванни, які на певний час опускається метал. Метал проходить процедуру знежирення, травлення (у ваннах з різними кислотами), промивання та флюсування. Після того, як всі ці стадії пройдені, і виріб висушений, починається процес цинкування у спеціальній ванні. При цьому можна захистити всю поверхню виробу повністю, включаючи внутрішню поверхню, труби та порожнисті елементи або, при необхідності, тільки їхню зовнішню частину [2-4]. Процес гарячого цинкування простий, легко контрольований, у деяких випадках автоматизований. Альтернативні способи, особливо холодне цинкування, потребують в значному використанні робочої сили, в той час як гаряче цинкування високо механізоване і дозволяє здійснювати автоматичний контроль процесу.

2) *Гальванічний метод цинкування.* На сьогоднішній день метод гальванічного цинкування є одним із найпоширеніших способів захисту від корозії. Найбільшого поширення гальванічне цинкування набуло при виробництві кріпильних виробів, цвяхів та сталевих сітки. Більшою мірою це обумовлено високою продуктивністю гальванічних агрегатів, низькою собівартістю процесу та достатнім ступенем захисту від корозії.

Принцип захисту виробів з урахуванням цинкового покриття визначається різницею електрохімічних потенціалів Zn і Fe. Цинкове покриття у вологому середовищі виступає як анод, приймаючи він процес розчинення металу виробу і захищаючи цим основний метал [5].

Технологія електролітичного цинкування є хімічний процес – електроліз. У ванні з електролітом знаходяться два метали, сталеві вироби та чистий цинк. До них підводиться електричний струм. Сталеві вироби завантажуються у кошик, до якого підводиться струм через спеціальні електроди.

Цинк може використовуватися у вигляді пластин, куль, що завантажуються у спеціальні сітчасті секції, або в іншому вигляді [36]. До цинку також підводиться струм. У процесі електролізу цинк (анод)

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

розчиняється і його іони осідають на поверхні сталевих виробів, формуючи гальванічне покриття певної товщини.

Анодне розчинення цинкових електродів відбувається внаслідок пропускання через електроліт електричного струму з катодною щільністю від 1 до 5 А/дм². За такої технології нанесення цинкового покриття виходить рівномірне, блискуче покриття [35-38].

Відповідно до ДСТУ 9.305-84 на операції нанесення цинкових гальванічних покриттів застосовують різні електроліти, найбільшого поширення з яких набули кислі (сульфатні, фторборатні), слабокислі та лужні (цинкатні, ціанідні та дифосфатні) [15].

У кислих електролітах (рН 3,5-4,5) цинк виділяється на катоді в результаті розряду простих гідратованих іонів з паралельним перебігом реакції виділення водню. В електролітах без добавок процес протікає при низькій катодній поляризації, але через високу перенапругу виділення водню на цинку, вихід цинку по струму близький до одиниці, при цьому утворюються опади. Дані електроліти, маючи низьку здатність, що розсіює, в основному використовуються для нанесення покриттів на листову сталь, дріт, тобто. в умовах, у яких підбором необхідних геометричних параметрів при високих щільності струму можна забезпечити рівномірне розподілення струму на поляризованій поверхні [5-7].

У ДСТУ 9.305-84 наведено кілька операцій цинкування з використанням лужних комплексних електролітів, які у складі мають основний іон, що розряджається на катоді, у вигляді якого-небудь комплексу: $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Zn(P_2O_7)]^{2-}$ та ін. Залежно від природи комплексів активна концентрація іонів цинку має малі значення від 10^{-5} до 10^{-24} і визначається константою нестійкості μ відповідних комплексів. Ціанідний комплекс $[Zn(CN)_4]^{2-}$ найміцніший, μ якого коливається від 10^{-24} до 10^{-17} залежно від вмісту вільного ціаніду в електроліті. Так як розряд цинку походить з цього комплексного аніону, процес протікає зі значною катодною

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						15
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

поляризацією, яка забезпечує отримання дрібнокристалічних опадів на катоді. Відомо, що ціанідні електроліти мають хорошу розсіювальну здатність через високі значення електропровідності і поляризуємості. Вихід струму в цих електролітах падає в результаті підвищення щільності струму, що призводить до підвищення рівномірності опадів. Однак ціанідні електроліти дуже токсичні і нестійкі в процесі роботи, т.к. в результаті взаємодії з киснем та анодного окислення відбувається розкладання KCN (NaCN) [5-7].

Цинкатні електроліти в порівнянні з ціанідні більш прості за складом і неотруйні. Комплексний аніон $[Zn(CN)_4]^{2-}$ утворюється при взаємодії оксиду цинку з їдким натром. Його міцність становить μ

$\mu = 10-14$, поступаючись міцності ціанідного. За розсіювальною здатністю ціанідні електроліти також перевершують цей електроліт, проте вона значно вища, ніж у кислих та слабокислих електролітів [8].

Цинкатні електроліти застосовують зі спеціальними добавками органічних речовин, такими як поліетиленімін (ПЕІ) або поліетиленполіамін (ПЕПА). Наприклад, додавання до цинкатного електроліту 1–2 г/дм³ ПЕІ або ПЕПА дозволяє отримувати компактні світлі покриття при щільності струму 100–300 А/м² при 20 °С та 400–500 А/м² при 50 °С. Більш рівномірному розподілу металу поверхнею катода в цинкатних електролітах сприяє збільшення щільності струму з одночасним зниженням виходу струму. Для отримання блискучих покриттів розроблені та відомі різноманітні блискучні композиції до даних електролітів [8].

Часто як альтернатива ціанідним електролітам використовують електроліти на основі пірофосфату калію або натрію, що дозволяють отримувати світлі компактні опади цинку. Взаємодія сульфату цинку з пірофосфатом натрію або калію призводить до утворення комплексної сполуки $Na_6[Zn(P_2O_7)_2]$ або $Na_2[Zn(P_2O_7)]$, при цьому склад даних комплексів залежить від рівня кислотності електроліту та концентрації вільного пірофосфату. При рН 8–11 та підвищеному вмісті P_2O_7 у розчині переважно присутні шестизарядні комплекси цинку $Zn(P_2O_7)^{4-}$, а при рН < 8 та

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

малому вмісті P_2O_7 – комплекси $Zn(P_2O_7)$ - [8]. Відновлення цинку походить з комплексу і за досить високої катодній поляризації, обумовленою як дифузійними обмеженнями, і гальмуванням електрохімічної стадії, у своїй підвищення катодної поляризації може бути викликано адсорбцією на катоді іонів P_2O_7 -[8].

У пірофосфатному електроліті органічні добавки також позитивно впливають на якість покриття, з їх допомогою отримують блискучі цинкові покриття. Висока рівномірність покриттів досягається підвищенням щільності струму, при цьому падає вихід струму. Також до складу електроліту обов'язково вводять фосфати натрію у вигляді Na_2HPO_4 або $(NH_4)_2HPO_4$ для одержання буферних властивостей електроліту в інтервалі рН 8–12. У пірофосфатних електролітах аноди гірше розчиняються через утворення важкорозчинних плівок із сполук цинку, тому процес цинкування зазвичай ведуть з підігрівом до $50\text{ }^\circ\text{C}$, а підвищення концентрації вільного пірофосфату натрію або калію призводить до зростання допустимої щільності струму і покращує розчинність ано. Використовуються інші склади електролітів [9-14].

На думку автора [15] формування електролітичних покриттів на поверхні основи починається з утворення на ній кристалічних зародків осаджуваного металу, які повинні мати певні розміри і форму, що виключає їх мимовільне розчинення і забезпечує подальше зростання. При електрокристалізації металів зародки, що утворюються на катоді, складаються з невеликого числа атомів, які розташовані в одній площині (двовимірні зародки, що мають товщину одного атомного шару) або нашаровані один на одного (тривимірні зародки, що мають найчастіше напівсферичну форму). Нуклеація переважно відбувається на активних центрах підкладки, якими є порушення суцільності основи, дефекти кристалічних ґрат катода, а також макроскопічні недосконалості поверхні. Значну роль у процесах зародження кристалів відіграють стан основи та підготовка її поверхні перед нанесенням покриття. На підкладках, отриманих прокаткою, розташування критичних

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зародків відбувається переважно вздовж осі максимального деформування, що з характером дислокаційного будови. На підкладках після механічного полірування видимої закономірності у розподілі кристалів немає, крім подряпин і рисок, уздовж яких вони розподіляються. Електролітичне полірування є найкращим способом напівготовки поверхні до нанесення гальванопокриттів, що створює умови для утворення великої кількості зародків, що епітаксійно ростуть на окремих кристалах підкладки, що забезпечує хорошу адгезію покриття з основою. Зростання зародків надкритичного розміру, що виникли на катоді, відбувається шляхом приєднання до них нових частинок і добудови первинно утворених площин. Кінетика розвитку зародків у випадку визначає швидкість і характеру росту всієї поверхні кристала.

Зростання кристала при осадженні поверхні відбувається залежно від виду поверхні підкладки: ступінчастої чи багаторівневої. У першому випадку відбувається нормальне зростання кристала, а в другому - тангенціальний або шаруватий.

Про переважному характері зростання судять переважно з морфології сформованої поверхні. Зазвичай при шаруватому зростанні утворюється поверхня з явно кристалічним огранюванням, і за допомогою електронної мікроскопії можна розрізнити ділянки поверхні з певною кристалічною орієнтацією. У промислових умовах отримання гальванічних покриттів відбувається в умовах, що сприяють розвитку кристалів за механізмом шаруватого зростання. Утворюються двовимірні зародки кристалів, які зростають шляхом закономірного переміщення поверхнею грані багатоатомних верств зростання, товщина яких залежно від режимів електролізу змінюється не більше від 0,01 до 1 мкм.

Послідовне нашарування двомірних зародків формує шар зростання, товщина якого залежить від ряду факторів і визначається концентрацією іонів металу, що розряджаються, в зоні нашарування зародків і ступенем пасивації

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

його поверхні. Після завершення зростання шару нормалі відбувається його тангенціальний зростання вздовж поверхні грані. Періодичність процесів зростання призводить до формування на катоді кристалів, що складаються з безлічі субзерен шаруватого типу .

Таким чином, при електроосажденні формується захисне металеве покриття високої хімічної чистоти, рівномірне по товщині, з можливістю управління товщиною покриття у відомих межах. Однак покриття виходить пористе, невеликої товщини, процес нанесення досить тривалий.

3) *Термодифузійний спосіб цинкування.* Термодифузійне цинкування (ТДЦ) є ще одним різновидом цинкування. Метод термодифузійного цинкування набув популярності досить давно, на початку ХХ століття в Англії він був уперше застосований і завдяки прізвищу винахідника Шерарда отримав назву "шерардизація". При термодифузійному способі цинкування антикорозійне покриття формується внаслідок насичення цинком поверхні металевих виробів у порошковому середовищі при температурі 290–450 °С, причому вибір температурного режиму залежить від геометричних параметрів сталевих виробів, марки сталі та вимог виробників деталей. Внаслідок взаємної дифузії заліза і цинку в поверхневих інтерметалідних фазах системи Zn-Fe покриття високою адгезією до основного металу і, отже, мало схильне до відшарування або сколювання при ударах, механічних навантаженнях і деформаціях оброблених виробів [20].

У термодифузійному способі цинкування сформувалося два основних напрямки, що відрізняються складом застосовується цинксодержачей насичувальної суміші. Перший напрямок, ТДЦІ, заснований на використанні сумішей, що містять у своєму складі, крім цинкового порошку, інертний матеріал (оксид алюмінію, кварцовий пісок, шамот). Другий напрямок ТДЦА використовує суміші на основі цинкового порошку, що містять активатори (наприклад, хлориду амонію, йодиду амонію, хлориду цинку та ін), концентрація яких у суміші не перевищує 1-2%.

Існує думка, що віддає перевагу технологіям, що використовують

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						19
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

суміші з наповнювачем, оскільки вони дозволяють проводити цинкування виробів при температурах, що перевищують температуру плавлення цинку (419,6 °С). Це забезпечує задовільну швидкість нанесення покриття (тривалість цинкування визначається товщиною формується і становить, як правило, не менше 3-4 годин) і при цьому виключається можливість процесів сплавлення і спікання цинкового порошку і його налипання на поверхню виробів.

До недоліків технологій, що використовують насичувальні суміші з інертним наповнювачем, можна віднести необхідність постійного контролю в процесі цинкування та контроль складу насичувальної суміші цинку. Використання деяких насичувальних сумішей в умовах замкнутого циклу призводить до поступового накопичення в них шкідливих домішок. Така суміш стає непридатною для подальшого використання.

Щодо технологій, що використовують насичувальні суміші на основі цинкового порошку та активаторів, зазначається, що використання даних сумішей дозволяє проводити процес цинкування при температурі 300–400 °С, проте за температури нижче 360 °С швидкість процесу мала. З підвищенням температури до 420 °С швидкість підвищується, але покриття, що утворюються, виходять крихкими. При температурі вище 420 °С формуються товсті шорсткі покриття та напливи металевого цинку, а також відбувається часткове оплавлення цинкової суміші.

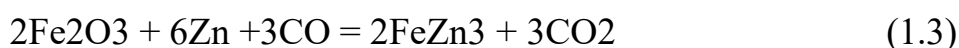
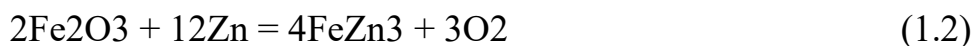
Особливість порошків, розроблених у 80-х роках, полягала в тому, що їх частки були покриті тонкодисперсною плівкою оксидів. Такі порошки не спекалися і не сплавлилися при температурах, що перевищують температуру металу на 200–300 °С. Однак при цьому відбувався інтенсивний масоперенос між частинками порошку та металевим виробом, у ході якого на поверхні виробу формувалася дифузійний шар завтовшки від кількох мікрон до кількох міліметрів. Використання нових порошків з допомогою виключення інертних наповнювачів дозволило у кілька разів інтенсифікувати процес нанесення покриття, а й істотно спростити технологію, оскільки відпала потреба у

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

контролі вмісту цинку в насичувальній суміші у процесі цинкування [10].

Процес формування цинкового покриття на поверхні сталевих деталей відноситься до міжфазної взаємодії, яка складається з двох процесів: власне хімічної реакції на кордоні та перенесення речовини до реакційної зони [14]. Ці процеси доповнюються процесом перенесення цинку до поверхні деталей та його адсорбцією, а також хімічні реакції між газами атмосфери та утворюються в процесі розкладання активаторів між оксидними плівками на поверхні деталей і газами. Хімічна адсорбція цинку неможлива без активації поверхні. Активація поверхні передбачає утворення активних центрів як виходу поверхні дислокацій, меж зерен, окремих вакансій.

Автори робіт [6, 14-16] вважають, що в процесі ТДЦ можливе перебіг наступних реакцій:



В результаті перебігу реакцій (1.2) та (1.3) утворюється Г-фаза (FeZn_3 або $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ [33]). У процесі цинкування Г-фаза утворюється внаслідок реакції цинку з оксидами заліза. Присутність окису вуглецю CO , який утворюється при знеуглерожуванні сталі або чавуну за реакцією $2\text{Fe}_3\text{C} + \text{O}_2 = 6\text{Fe} + 2\text{CO}$, прискорює перебіг реакції, а наявність як продукт реакції вуглекислого газу замість кисню, запобігає окисненню цинку. Реакція (1.2) найімовірніша у разі ТДЦ, коли активатори відсутні; реакція (1.3) властива ТДЦА (з активаторами). В обох випадках утворюється прошарок Г-фази практично постійної товщини.

1.4. Проблема порівняльної оцінки цинкового покриття

Наявні в літературі описи різних процесів цинкування, властивостей цинкових покриттів та областей їх застосування, як правило, не містять їх взаємного зіставлення або розглядають порівняно лише дві-три характеристики покриття. Більше того, широка популярність методів

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

цинкування призвела до того, що часто практично різні види цинкових покриттів сприймаються як покриття, основні властивості яких характерні для чистого цинку. Таке уявлення не сприяє правильному вибору виду цинкового покриття для конкретних виробів та умов експлуатації, а також гальмує розвиток нових процесів цинкування, спрямованих на розробку цинкових покриттів із покращеними властивостями.

Так, у роботах [7-11] був проведений порівняльний аналіз властивостей різних цинкових покриттів, який враховував такі властивості як міцність зчеплення з основою, твердість, зносостійкість і корозійна стійкість. На основі проведеного зіставлення властивостей зроблено висновок, що метод ТДЦ має ряд переваг перед вищеописаними методами нанесення цинкових покриттів:

- процес цинкування деталей відбувається у герметично закритих ретортах, тому він екологічно безпечний та не вимагає створення очисних споруд;
- покриття однорідно по товщині, не має пір і має високу адгезію до підкладки за рахунок дифузійного шару;
- захисна здатність покриття можна порівняти з гарячими цинковими покриттями;
- товщина покриття варіюється в широкому інтервалі (зазвичай від 25 до 110 мкм) і визначається часом проведення процесу;

Однак, наявні численні приклади незначного терміну служби покриттів, що використовуються, необґрунтованих високих матеріальних витрат на їх застосування вимагають створення об'єктивної методики оцінки їх якості з урахуванням конкретних умов експлуатації. Розробка такої методики оцінки якості покриттів, що визначає вибір покриття для різьбових з'єднань (у нашому випадку, муфт НКТ) відповідно до їх призначення та заснованої на розрахунку та співвідношенні всіх зважених показників якості, що характеризують експлуатаційну надійність покриттів, є актуальною проблемою.

Перш ніж перейти до питання оцінки експлуатаційної надійності

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

покриттів, необхідно дати визначення поняття «якість» та навести методики його оцінки.

1.5. Основні кваліметричні підходи до оцінки покриттів

Експлуатаційна надійність виробів нафтового сортаменту з цинковими покриттями визначається показниками якості, які можуть бути виміряні та перевірені. Існують різні інтерпретації поняття якості. Суб'єктивне сприйняття якості може бути ступінь задоволення потреби, при цьому думка про якість змінюється з часом, вона залежить від рівня інформації про об'єкт, від технічних засобів виявлення характеристик об'єкта і т.д.

Поняття «якість» вперше було вивчено Аристотелем у III ст. до зв. е., яке він визначав як різницю між предметами за певною ознакою. Гегель описував якість у вигляді визначеності, тотожної з буттям, а саме, щось перестає бути тим, що воно є, коли воно втрачає свою якість. Шухарт вважав, що якість складається з двох змінних: об'єктивної – фізичних характеристик речі та суб'єктивної – сприйняття цієї речі. Ісікава стверджував, що якість – це властивість, яка насправді задовольняє споживачів.

Відповідно до ДСТУ 15467-79 якість продукції визначають як сукупність властивостей продукції, що зумовлюють її придатність задовольняти певні потреби відповідно до призначення [56].

По ISO 8402-86, якість – це сукупність властивостей та характеристик продукції чи послуги, які надають їм здатність задовольняти обумовлені чи передбачувані потреби.

В даний час одним з найбільш важливих питань в галузі якості є той, який пов'язаний з кількісною оцінкою якості продукції і дозволяє визначити шляхи вирішення інших проблем якості. У системі управління якістю дані оцінки займають важливе місце, оскільки, вмючи вимірювати параметри процесу та визначати на їх основі комплексний критерій якості, можна ним керувати. Тому кваліметрія як наука про кількісну оцінку якості привертає

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

увагу як науковців, так і промислових фахівців [8].

При виборі товару споживач, насамперед, керується, суб'єктивним сприйняттям, не аналізуючи собі його цінність, у своїй суб'єктивне сприйняття ґрунтується уявленнях споживача про сукупність властивостей предмета. Існує залежність між ціннісними властивостями товару та його технічними характеристиками, що дозволяє споживачеві розподіляти вироби за значимістю. У процесі експлуатації товару споживач змінює свої уявлення про якість і, відповідно, свої споживчі вимоги, що у свою чергу відбивається на його суб'єктивній оцінці, тому важко стандартизувати критерії оцінки якості. Проте прагнення споживача до уніфікації процесів обумовлює наявність стандартів з вимогами до якості продукції.

Оцінку характеристик виробу та його споживчих властивостей можна проводити з використанням комплексного показника якості, що підсумовує всі диференційовані оцінки з урахуванням вагомості кожної властивості. До аналізованих груп споживчих параметрів відносяться експлуатаційні, технологічні, функціональні, ергономічні та естетичні.

Для кожного споживчого властивості можна визначити відповідний фізичний параметр, для розрахунку диференційованого комплексного показника рекомендується наступна формула :

$$K = \Delta \times \alpha, (1.4)$$

де D – диференціальний комплексний показник якості,

α - Вагомість якості.

Отже, при комплексній оцінці якості виробу необхідно вміти визначати межі системи оцінки, вагомість та місце всіх показників у цій системі. Тому розробки методик оцінки якості дуже важливо виробляти узгоджені відправні положення, тобто єдині принципи підходи до оцінки якості.

Автор створення наукової дисципліни «кваліметрія», визначив комплексну оцінку якості як сукупність властивостей, що характеризують якість об'єкта, при цьому не просто сукупність, а система, представлена у

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

вигляді багаторівневої ієрархічної структури – «дерева властивостей». Однак воно відображає якість реального об'єкта лише приблизно.

Алгоритм комплексної оцінки якості включає такі етапи:

1. вибір об'єкта оцінки якості;
2. Систематизація властивостей (побудова «дерева властивостей»);
3. Визначення коефіцієнтів вагомості;
4. Обчислення значення комплексного показника.

На початковому етапі визначається алгоритм розробки методики оцінки якості, галузі її застосування, а саме, вирішуються питання отримання необхідної та достатньої інформації про властивості виробу, встановлюються умови та обмеження застосування методики. Потім вибирають показники властивостей, за якими оцінюється якість, та систематизують їх відповідно до наступних правил:

1. Необхідно точно визначити суб'єкт оцінки, якого залежить характер показників. Наприклад, якщо об'єкт оцінює споживач, слід розглядати споживчі властивості товару, не звертаючи увагу технічні показники. І навпаки, якщо суб'єктом оцінки є виробник, то з точки зору конкурентоспроможності товару необхідно розглядати технічні властивості.

2. Для більш точної експертної оцінки у кожній групі властивостей ознака поділу має бути чітко виражена.

3. Формулювання властивостей мають бути простими.

4. Рекомендується на верхньому рівні «дерева властивостей» наводити максимальну кількість властивостей, що забезпечує високу точність оцінки.

5. При систематизації необхідно відображати всі особливості споживання об'єкта або його виробництва.

6. У кожній групі мають бути лише незалежні (частково незалежні) властивості.

7. З метою точності експертного аналізу слід мати властивості

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

в групі випадковим чином, при цьому заздалегідь попередити про це експертів.

8. При експертному визначенні коефіцієнтів вагомості рекомендується встановлювати мінімальну ширину кожної групи властивостей (кількість властивостей групи); оптимальною, вважається, 2 властивості групи, максимальної – 7 властивостей. Також необхідно прагнути максимальної кількості рівнів у «дереві властивостей».

9. Ознаку поділу слід вибирати таким чином, щоб оцінюваний об'єкт у кожний момент часу одночасно володів усіма властивостями.

Для систематизації властивостей використовують табличну чи графічну форму. При спрощеному кваліметричному методі та наявності кількох однорідних за своїм характером груп властивостей групові коефіцієнти

ваги приймають рівними відомим значенням абсолютних показників властивостей. Проте через складність вибору абсолютних показників серед можливих показників властивостей об'єкта це завжди виходить. Тому для більшості властивостей значення групових коефіцієнтів вагомості визначають експертним методом, суть якого полягає у проведенні експертного опитування членів експертної групи та обробці отриманої числової інформації. Процедура експертного опитування складається з кількох турів, у ході яких кожному властивості експертами надається значення вагомості. Далі обчислюють середні арифметичні значення групового ненормованого коефіцієнта вагомості та виробляють нормування цих значень, на підставі яких визначають значення групових коефіцієнтів. Оскільки сума коефіцієнтів вагомості повинна дорівнювати одиниці, причому, не в межах однієї групи, а в межах кожного ярусу «дерева властивостей», то групові коефіцієнти переводяться в ярусні.

Лінійна форма залежності між цими величинами приймається з

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

міркувань простоти розрахунку і може бути представлена й у нелінійній формі. Для розрахунку значення комплексного показника якості за методом кваліметричного аналізу можна використовувати формулу для визначення середньозваженої арифметичної величини:

Про використання комплексного аналізу у науці є дві протилежні погляду. Перша ґрунтується на твердженні, що не можна чисельно оцінити будь-який предмет, оскільки людині така оцінка не властива, а досить наводити порівняння чи оцінку за запропонованою шкалою. Інша навпаки, полягає в тому, що продукцію можна як систему показників якостей, яких доцільно застосувати комплексний підхід щодо оцінки якості.

Насправді, при великому масиві об'єктів, що оцінюються, застосування комплексного підходу найбільш доцільно в порівнянні з іншими методиками і дозволяє порівняти якість досліджуваної продукції в цілому.

Уявімо основні стадії комплексної оцінки якості.

1. Класифікація показників властивостей.
2. Визначення базових показників.
3. Експериментальні дослідження властивостей (вимірювання властивостей).
4. Визначення вагомості властивостей.
5. Обчислення значення комплексного показника якості

Схема основних стадій комплексної оцінки якості цинкових покриттів представлена рисунку 1.2.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

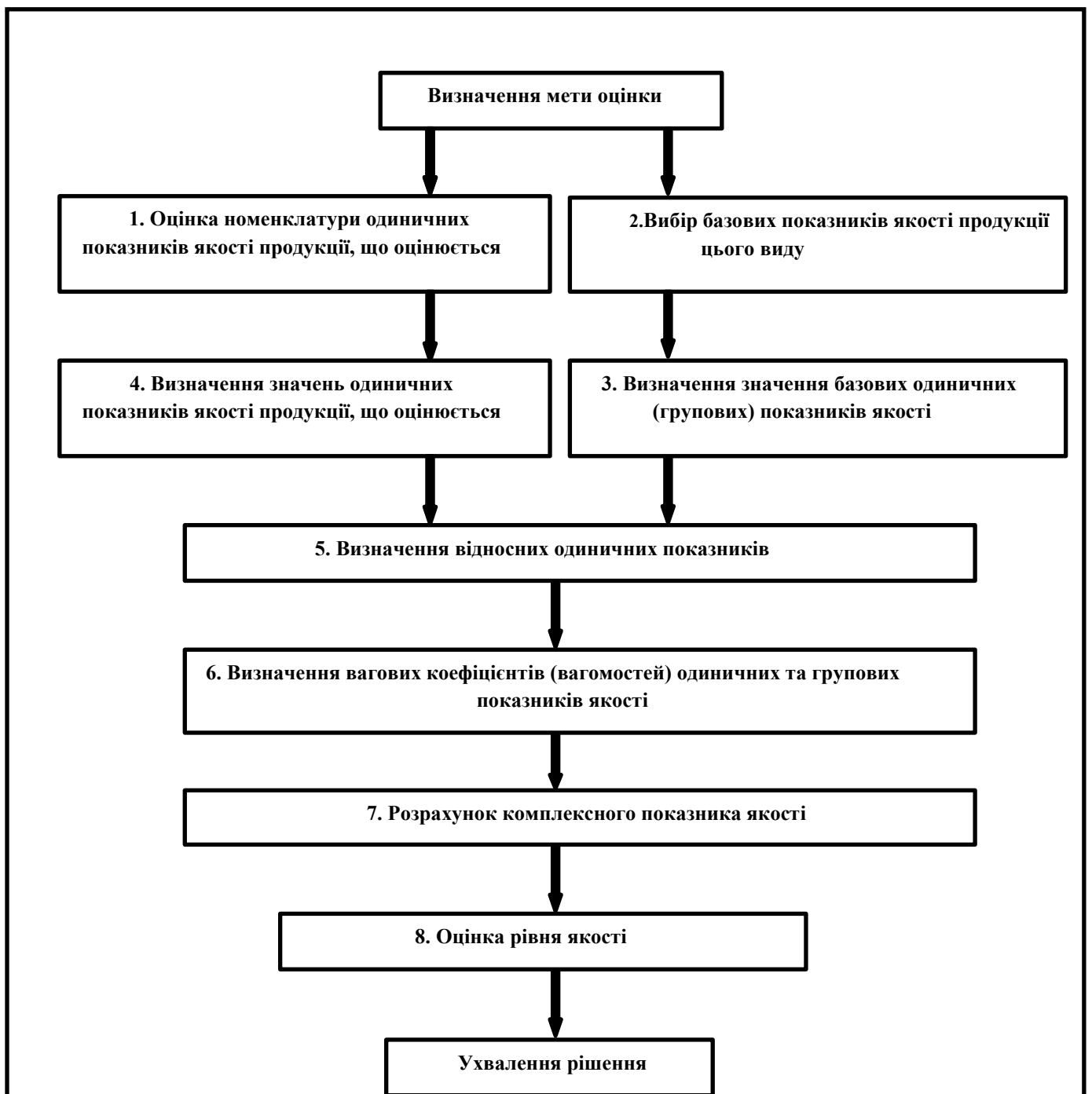


Рисунок 1.2 – Основні стадії комплексної оцінки якості

Таким чином, розробляючи науковий підхід до комплексної оцінки якості цинкових покриттів, слід дотримуватись основних правил теоретичної кваліметрії. У першому етапі потрібно визначити показники властивостей, якими проводиться оцінка якості покриття. Вибрані показники систематизуються, і для кожного показника встановлюються базові (еталонні) значення. Як базові приймаються найкращі значення показників, вибір яких

обумовлений вимогами, які пред'являються ДСТУ, ТУ заводів-виробників та споживачами. Далі визначаються відносні показники як ставлення абсолютних значень показників якості до базових, і обчислюються вагові коефіцієнти кожного показника, при цьому розрахунок комплексного показника властивостей (якості) зводиться до формули (1.6).

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						29
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.МАТЕРІАЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1.Матеріал дослідження та методи нанесення покриттів

У роботі проведено дослідження трубних сталей 45, 30Г2, 37Г2Ф і 37Г2С різних груп міцності за ДСТУ 633-80, НКТ і муфти з яких виробляються на ВАТ «Первоуральський новотрубний завод» і широко застосовуються в нафтовидобувній промисловості, як у Росії, так і за кордоном. Вибір п'яти марок сталей цих цілей був зумовлений необхідністю перевірки впливу хімічного складу та міцності матеріалу на властивості цинкових покриттів.

Як захисні покриття використовували цинкування трьох видів: гальванічне (ГВЦ), термодифузійне (ТДЦ) і гаряче (ГЦ). Zn-покриття наносили на муфти НКТ діаметром 60 мм, марки сталі 37Г2С, відповідної групи міцності «К» за ДСТУ 633-80, і на зразки-свідки розміром 25×10×10 мм, вирізані без нагрівання з п'яти заготовок муфт зі сталей. Частину заготовок було отримано з прокатного нагріву і не піддавали додаткової термообробки, інші – для отримання необхідних механічних властивостей були піддані термічній обробці в умовах «Фінішного центру» цеху № 4 ВАТ «Первоуральський новотрубний завод». Хімічний склад досліджених сталей та режими їх термічної обробки наведені у таблицях 2.1 та 2.2, відповідно.

Так як як захисні покриття муфт НКТ було використано цинкування трьох видів, то і зразки в даній роботі вивчали після нанесення цинкових покриттів за цими трьома методиками:

- гаряче;
- термодифузійне;
- гальванічне.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.1 - Хімічний склад досліджуваних сталей

Матеріал		Марочний склад сталей, мас.								
№ режиму ТО	Марка стали	C	Si	Mn	Cr	V	Ni	Cu	S	P
1	30Г2	0,28	0,25	1,70	0,15	-	0,10	0,06	0,037	0,035
2	37Г2Ф	0,35	0,28	1,52	0,22	0,15	0,20	0,01	0,035	0,032
3	45	0,46	0,22	0,72	0,21	-	0,11	0,02	0,030	0,040
4	30Г2	0,29	0,26	1,67	0,12	-	0,13	-	0,040	0,030
5	37Г2С	0,37	0,89	1,45	0,10	-	0,10	0,03	0,035	0,030

Таблиця 2.2 – Режими термообробки та механічні властивості сталей

Матеріал		Режим термообробки (ТО)	Група міцності	Механічні властивості				
№ режиму ТО	Марка стали			σ_y , МПа	σ_T , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
1	30Г2	Загартування від 850°C, 40 хв, вода; відпустка 500°C, 80 хв	М	960	880	14	60	50
2	37Г2Ф	З прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	Е	705	650	16	60	30
3	45	З прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	Д	660	420	17	66	35
4	30Г2	Загартування 900°C, 50 хв, вода; відпустка 550°C, 60 хв	Л	800	740	14	65	55
5	37Г2С	З прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	До	700	640	16	60	40

Гаряче цинкування здійснювали за такою технологією:

1. *Знежирення*- З поверхні зразків видаляли жирові плями, масла та інші синтетичні забруднення.
2. *Травлення*- віддалялася іржа та окалина.
3. *Двостадійне промивання*- Проводився змив твердих металевих частинок з поверхні зразків, що цинкуються.
4. *Флюсування*- занурювали зразки у гарячий розчин хлориду цинку та амонію. Це остаточний етап підготовки поверхні. Флюс діє як «очищаюча піна», яка за допомогою хімічних реакцій

запобігає утворенню на поверхні зразків оксидів, видаляє залишкові

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

солі та інші поверхневі забруднення. Зразки покриваються плівкою, яка є проміжним елементом між розплавленим цинком і сталлю, що дозволяє повністю «змочити» поверхню матеріалів, що цинкуються.

5. *Сушіння*- Зразки поміщали в камеру попереднього розігріву з рециркуляцією гарячого повітря.

6. *Цинкування*- Зразки занурювали на 5 хвилин у ванну з цинком (450 ° С). Склад ванни: Zn - 98%, Pb - 0,56%, Al - 0,003%, Ni - 0,006%.

Домішки: Fe < 0,025%, Cd < 0,0012, Sn < 0,001%, Cu < 0,01%). Об'єм ванни розплаву становив 72 м3.

7. *Охолодження* –опускали зразки у ванну із холодною водою.

Процес термодифузійного цинкування включає кілька стадій.

1. *Підготовка насичувальної суміші*. Основу насичувальної суміші становить модифікований порошок цинку з вмістом цинку до 99%, що має поверхневу плівку активного оксиду цинку на частинках цинку, розмір яких знаходиться в межах від 10 до 60 мкм. Питома поверхня модифікованого порошку становить не менше 0,8 м2/г, при цьому поверхнева плівка активного оксиду цинку має дрібнозернисту дендритно-лускату структуру і товщину не менше 2 мкм. У реторту печі завантажується суміш, що насичує, для термодифузійного цинкування.

2. *Прогрівання печі*. Тривалість прогріву печі залежала від часу, протягом якого піч перебувала у стані простою. При нетривалому простої, протягом якого температура на основному ланцюзі знизилася до значення не нижче 250–300 °С, орієнтовна тривалість прогрівання печі становить 15–30 хвилин. Після тривалого простою тривалість прогріву печі відповідає

тривалість нагрівання печі повного циклу цинкування і становить близько 3-4 годин. Після включення прогріву піч перевели у верхнє похило положення (45 ° до горизонту), включивши обертання реторти. Протягом усього процесу прогрівання реторту печі має обертатися під заданим кутом.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Після закінчення прогріву піч перевели у вертикальне положення, вимкнувши обертання реторти. Пекти була готова до завантаження кошика з муфтами з метою їх подальшого цинкування.

3. *Завантаження кошика зі зразками в піч.* Після опускання оснастки реторту печі кришка герметично закривалася. З печі за допомогою вакуумного насоса робили відкачування повітря. Залишковий тиск повітря становив 0,1 атм.

4. *Цинкування.* Пекти перевели з вертикального положення в нижнє похило положення (5–10° до горизонту). Цинкування зразків і муфт проводили у завислом шарі насичувальної суміші протягом 4 годин при реверсивному русі реторти при температурі 420 °С у вакуумі.

5. *Вивантаження деталей із кошика.*

Гальванічне покриття було виконано на ВАТ «Уральський завод важкого машинобудування» (Машинобудівна корпорація) та проходило у два етапи.

1. *Піскоструминна обробка зразків* проводилася для покращення адгезії з цинком.

2. *Цинкування.* Зразки опускали у ванну з електролітом, що складається з окису цинку ZnO 20-45 г/дм³г, натрію ціаністого NaCN 50-120 г/дм³, їдкого натру 50-100 г/дм³ NaOH, натрію сірчистого Na₂S 0,5. Робоча температура електроліту становила 15-30 ° С, щільність струму - 2-5 А/дм². Цинковий електрод (катод) і метал (анод), що захищається, підключали до зовнішнього джерела струму. У процесі електролізу цинк (анод) розчинявся і його іони осідали на поверхні виробів, формуючи гальванічне покриття товщиною 10-20 мкм. На рисунку 2.1 показано муфти у вихідному без покриття стані, а також після гарячого, гальванічного та термодифузійного цинкування.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						33
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

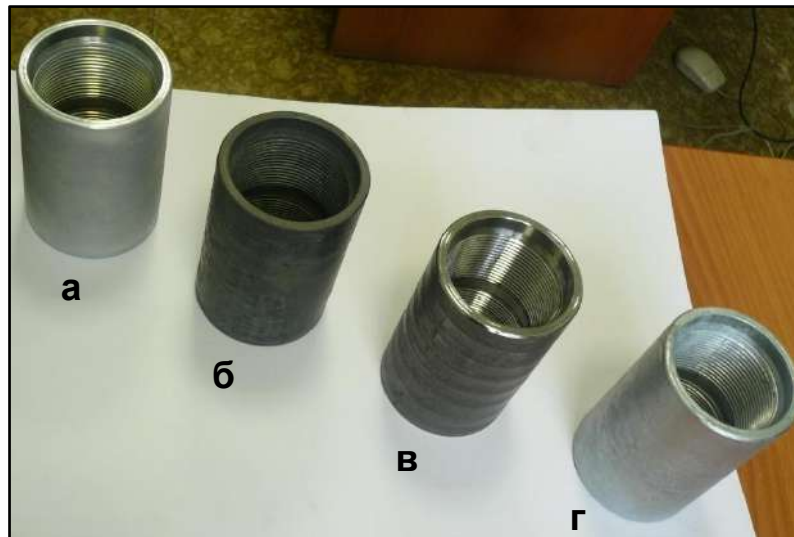


Рисунок 2.1 – Муфти НКТ без покриття та з покриттями: а - ГВЦ; б - ТДЦ; в – без покриття; г – ГЦ

2.2.Металофізичні методи дослідження цинкових покриттів

Оцінка зовнішнього вигляду покриття проводилася відповідно до вимог ДСТУ Р 9.316-2006 «Покриття термодифузійні цинкові» [12] на трьох муфтах для НКТ умовного діаметра 60 мм, марки сталі 37Г2С, групи міцності «К», оцинкованих трьома вищезазначеними.

Оцінка товщини покриття проводилася методом неруйнівного контролю за ДСТУ 9.302-88 [11] за допомогою приладу "Константа К5" (Рисунок 2.2), робота якого заснована на методі вихрових струмів. В ході вимірювання товщини покриття реєструється взаємодія власного електромагнітного поля перетворювача з електромагнітним полем вихрових струмів, які наводяться в деталі та залежать від електрофізичних та геометричних параметрів основного металу та покриття.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.2 – Товщиномір захисних покриттів «Константа К5»

Відносна похибка методу $\pm 5\%$. Прилад дозволяє визначати товщину діелектричних та електропровідних ферромагнітних покриттів на електропровідних ферромагнітних засадах з використанням індукційних перетворювачів (ІД).

Внаслідок неможливості контролю товщини покриття безпосередньо на різьбленні муфт (через малу площу поверхні різьблення, що не забезпечує стійке фіксування перетворювача приладу на контрольованій поверхні), товщину різьбового покриття визначали за товщиною покриття на внутрішній виточці муфт, так як поверхня її дозволяє проводити вимірювання цим методом. Значення товщини, що визначаються приладом «Константа К-5» на поверхні виточування без покриття відповідають у середньому величині 0,007 мм (7 мкм), що приймалося за «умовний нуль» і мало враховуватись при контролі товщини цинкового покриття. Наприклад, при контролі товщини покриття пристрій показує значення 0,040 мм (40 мкм). Це означає, що справжня товщина покриття у цій точці відповідає значенню $0,040 - 0,007 = 0,033$ мм (33 мкм).

Контроль товщини покриття необхідно проводити на обох виточках

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

муфти не менше ніж у 3-х точках на кожній виточці. Якщо при зазначеному контролі показання приладу з урахуванням похибки методу контролю цих точок відповідають інтервалу від 31 до 60 мкм мкм, то дана муфта відповідає вимогам по товщині покриття.

Товщину покриття контролювали по обох торцях муфти, зовнішньої поверхні і по внутрішнім верхньому і нижньому поясах. Контроль у кожній площині виміру проводили не менше ніж у 6 точках, якими розраховувалося середнє значення товщини покриття, необхідне для оцінки рівномірності покриття.

Оцінка рівномірності покриттів проводилася на основі визначення середнього відхилення від середньоарифметичного вимірювання товщини покриття, вираженого у відсотках.

Вимірювання твердості проводили відповідно до вимог ДСТУ 9450-76 методом відновлення відбитка з використанням чотиригранної піраміди з квадратною основою [71]. Як матеріали для визначення твердості використовувалися мікрошліфи в заливці, відполіровані до дзеркальної поверхні на шліфувально-полірувальній машині SAPHIR 320E після травлення в 4% спиртовому розчині HNO_3 .

Твердість цинкового покриття вимірювали приладом Віккерса при навантаженні 20 гс.

Для дослідження мікроструктури цинкових покриттів з кожного зразка був виготовлений мікрошліф у заливці на шліфувально-полірувальній машині SAPHIR 320E. Для виявлення структури покриття шліфи були піддані травленню у 4% спиртовому розчині HNO_3 .

Робота виконувалася на металографічному світловому мікроскопі Альтамі MET 1, призначеному для спостереження та фотографування мікроструктури металів зі збільшенням від 60 до 1000. Крім того, за допомогою мікроскопа контролювалася товщина покриттів.

Додатково на мікроскопі Axiovert 25 при збільшенні $\times 500$ проведено металографічний контроль товщини покриття на різьбленні термодифузійно

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						36
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

оцинкованої муфти для підтвердження достовірності даних, отриманих неруйнівним методом за допомогою приладу

"Константа К5".

Крім того, дослідження структури та хімічного складу фаз гарячих цинкових покриттів проводили методом мікрорентгеноспектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі Tescan Vega II XMU з системою енергодисперсійного мікроаналізу Inca Energy 450.

Метод РКФА на дифрактометрі ДРОН-2 в Co-K α -випромінюванні з використанням фільтра β -випромінювання застосовували для вивчення фазового складу гальванічних та термодифузійних цинкових покриттів.

2.3.Методи оцінки експлуатаційних властивостей цинкових покриттів

Цинк за своїми хімічними властивостями є досить активним і легко утворює сполуки. Його нормальний потенціал дорівнює - 0,76, що нижче потенціалу заліза, який становить - 0,44 В. Теоретично цинк повинен руйнуватися швидше за залізо. Корозія цинку в 3,5% розчині NaCl крім рівномірного руйнування виявляє ураження у вигляді точкових виразок або піттингів. Однак корозійна стійкість цинку та покриттів на його основі визначається наявністю на його поверхні щільних плівок оксидів та гідроксидів, які уповільнюють процес руйнування цинку. Термін служби покриття або довговічність – це тривалість його руйнування до оголення основи.

Корозію цинкових покриттів вивчали за допомогою електрохімічної лабораторії VoltaLab 10-PGZ100 з програмним забезпеченням VoltaMaster 4 у 3,5% розчині хлориду натрію кімнатної температури відповідно до ДСТУ 9.912-89 «Сталі та сплави корозійностійкі. Методи прискорених випробувань на стійкість до піттингової корозії», використовуючи хлорсрібний електрод порівняння. В основу дії приладу покладено потенціостат, який разом з

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

електрохімічним осередком утворює замкнуту систему регулювання з негативним зворотним зв'язком. У сучасному приладі VoltaLab 10 датчик потенціалу, підсилювач та вимірювальний блок працюють за відповідною програмою залежно від заданих параметрів. За результатами дослідження будували криві піттингової корозії (ПК), за якими визначали основні параметри корозії: $E_{по}$ – потенціал піттингоутворення; E_p – потенціал репасивації (відновлення пасивної плівки), та $|E = E_{по} - E_p$ (Рисунок 2.3). Чим вище значення $E_{по}$, тим вищий опір стали утворенню піттингу. Різниця потенціалів характеризує процес відновлення пасивної плівки на поверхні сталі: що менше різниця, то швидше вона відновлюється.

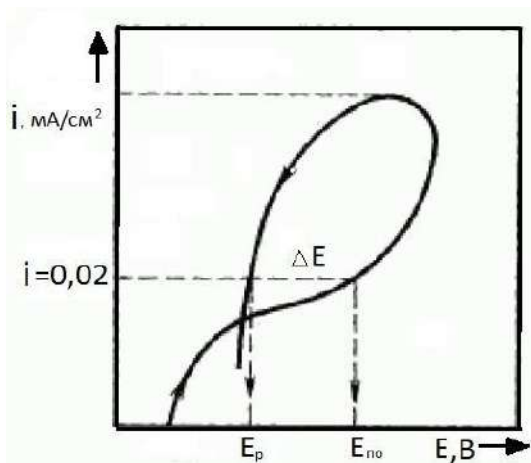


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд кривої піттингової корозії

Для оцінки зносостійкості цинкових покриттів застосували два методи. Перший метод проводили за заводською методикою, він являв собою 30-кратне «звинчування-роззвинчування» муфт, оцинкованих різними способами, з трубами тих же марок і груп міцності, на автоматичній установці САМ Р-4,5/П-К на трубонарізній лінії ділянки обробки та здачі НКТ.

Перед свинчуванням проводився замір натягу різьблення труби та муфти по різьбовому калібру-кільцю та різьбовому калібру-пробці, відповідно (Рисунок 2.4), згідно з ДСТУ 633-80 [5]. Натяг різьблення – це відстань від торця муфти до кінця різьблення на трубі.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						38
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.4 – Різьбовий калібр-кільце та різьбовий калібр-пробка

Після цього проводилася процедура згвинчування-розгвинчування муфти з трубою. При згвинчуванні крутний момент становив 600-900 Нм. Після цього проводився замір натягу на різьбленні труби та муфти та проводили огляд стану різьблення при 5-кратному збільшенні.

Другий метод полягав у проведенні трибологічних випробувань покриттів. Для проведення трибологічних випробувань були використані сталеві зразки з трьома типами цинкових покриттів: гальванічним (ГВЦ), термодифузійним (ТДЦ) та гарячим (ГЦ). Сталевою підкладкою служила конструкційна сталь 30Г2 після термічної обробки: загартування від 850 ° С, 40 хв, вода; відпустка 500 ° С, 80 хв. Для проведення трибологічних випробувань із сталевих заготовок з покриттями з використанням електроерозійного дротяного вирізного верстата "FANUC" моделі "ROBOCUT α -0iD" з ЧПУ "FANUC-310is" вирізали зразки розмірами робочої торцевої поверхні 5,0 5,0 мм і довжиною 12-15 мм.

Трибологічні випробування в умовах сухого тертя ковзання проводили на лабораторній установці при зворотно-поступальному русі зразків з робочою поверхнею 5,05,0 мм по пластині зі сталі 45 (твердістю 50 HRC) на повітрі при навантаженні $N=49$ Н, середньої швидкості ковзання $V=0,07$ м/с,

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

довжина ходу $l=40$ мм. Випробування зразків проводили при послідовному зношуванні, при цьому в окремих випробуваннях шлях тертя становив $L=40$ м (що відповідає 500 подвійним ходам зразка) та $L=80$ м (1000 подвійних ходів зразка). Перед випробуваннями та після кожного випробування зразки зважували на аналітичних вагах з точністю 0,00005 р. Визначали втрати маси зразків при зношуванні Δm та силу тертя F , яку вимірювали за допомогою пружного елемента – ресори з наклеєними на неї тензометричними датчиками опору. Як характеристики зносостійкості використовували наведений на одиницю шляху тертя ваговий знос: m/L , де m - втрати маси зразка, мг і L - шлях тертя, м.

Трибологічні властивості визначали за результатами трьох серій паралельних випробувань для покриттів ГВЦ та ТДЦ та двох серій випробувань – для покриття ГЦ.

Міцність зчеплення покриття з основою визначають методом нагрівання за ДСТУ 9.302-88 «Покриття металеві та неметалічні неорганічні» [11]. Внаслідок відмінності коефіцієнтів лінійного розширення покриття та основного металу, виникають значні напруження, що сприяють відриву покриття. Якщо покриття після нагрівання не деформується з утворенням дрібних або великих здуття, то міцність зчеплення вважається задовільною.

При проведенні контролю адгезії цинкових покриттів деталей (зразок) нагрівали до температури 190 °С, витримували при даній температурі протягом 1 год і охолоджували на повітрі.

Відповідно методи контролю пористості покриття засновані на взаємодії основного металу або металу підшару з реагентом у місцях доби з утворенням пофарбованих сполук [11]. Перед проведенням контролю пористості покриттів зразки з покриттями витримують до температури приміщення, в якому проводять контроль, і знежирюють спиртом етиловим або пастою з окису магнію. Після знежирення пастою деталі промивають дистильованою водою та висушують фільтрувальним папером або на повітрі.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

При проведенні контролю методом занурення застосовують наступний розчин: калій заліzosинеродистий 3 г/дм³; хлористий натрій 10 г/дм³. Зразок занурюють у розчин з витримкою протягом 5 хв за температури 18–30°C. Потім на контрольованій поверхні визначають наявність або відсутність синіх крапок, що відповідають числу пір.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						41
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

3. РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОГО ПІДХОДУ ДО ОЦІНКИ ЯКОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ

3.1. Стандартизовані підходи щодо оцінки якості цинкового покриття

На підставі вимог низки нормативно-технічних документів (НТД), наприклад, ДСТУ 9.307-89, EN-ISO 1461 та ін можна укласти, що існуючий підхід в оцінці якості цинкових покриттів, одержуваних різними способами, полягає в порівнянні значень одиничних показників якості (ЕПК) з їх нормативними значеннями, на основі якого робиться висновок про рівень якості цинкового покриття (1). рівнів (класу покриття), схема якої наведена на рисунку 3.2.

Поодинокими показниками якості є: товщина покриття, рівномірність, міцність зчеплення, корозійна стійкість, залишкова (воднева) крихкість.

Недоліками існуючої системи оцінки якості є відсутність комплексної оцінки якості, де не визначено значущість ЕПК щодо один одного, встановлення якості «відповідність-невідповідність» ведеться строго по одному з ЕПК, градація на класи проводиться тільки за двома-трьома ЕПК (наприклад, товщина, корозійна стійкість), не враховуючи інші.

При виборі нової методології оцінки якості попередньо було вивчено існуючі підходи щодо оцінки якості цинкових покриттів з урахуванням існуючих стандартів. Для визначення напряму вдосконалення системи оцінки якості металевих покриттів пропонується відмовитись від системи градацій якості (класів), а використовувати комплексний показник якості (КПК) із встановленими межами.

3.2. Вибір показників якості та їх систематизація

Відповідно до перерахованих у першому розділі вимог до алгоритму комплексної оцінки якості визначимо ситуацію для об'єктів дослідження – муфт НКТ з умовним діаметром 60 мм, що відповідають п'яти різним групам міцності за ДСТУ 633-80 «Труби насосно-компресорні та муфти до них» зм0

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						42
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

із п'яти заготовок муфт.

Оцинковані різними методами муфти даного розміру та груп міцності призначені для з'єднання насосно-компресорних труб (НКТ) у колони, що застосовуються для експлуатації нафтових та газових свердловин, для транспортування газоподібних та рідкоподібних речовин, а також для ремонтних та спускопідйомних робіт. Через постійні механічні навантаження та взаємодію з агресивними середовищами НКТ і, зокрема, їх муфтові різьбові з'єднання піддаються сильною

корозії та ерозії. Основні споживачі НКТ - нафтогазові компанії, які займаються розвідкою, видобуванням та переробкою нафти та газу.

Цинкові покриття муфт повинні забезпечувати надійність та безвідмовність різьбового з'єднання.

Оскільки метою роботи є отримання кількісної залежності для розрахунку комплексного критерію якості цинкових покриттів, заснованої на дослідженні та аналізі показників властивостей (оцінка яких проводиться за дослідними зразками оцинкованих муфт та зразків-свідків), то серед показників мають бути такі, які можна легко визначити на цинкових покриттях даних муфт. У зв'язку з цим оцінка показників має бути простою та доступною для виробничих умов вимірювання властивостей як виробника, так і споживача продукції нафтового сортаменту.

Виходячи з перерахованих вимог та аналізу літературних даних, для дослідження та застосування в комплексній оцінці експлуатаційної надійності цинкових покриттів пропонуються такі показники властивостей:

- товщина покриття;
- рівномірність покриття;
- пористість покриття;
- міцність зчеплення з основою (адгезія);
- зносостійкість;

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						43
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- твердість;
- корозійна стійкість (підтинДСТУійкість).

Зважаючи на раніше сформульовані вимоги загальної кваліметрії, систематизуємо зазначені властивості цинкових покриттів муфт для НКТ у вигляді графічної схеми (Рисунок 3.4).

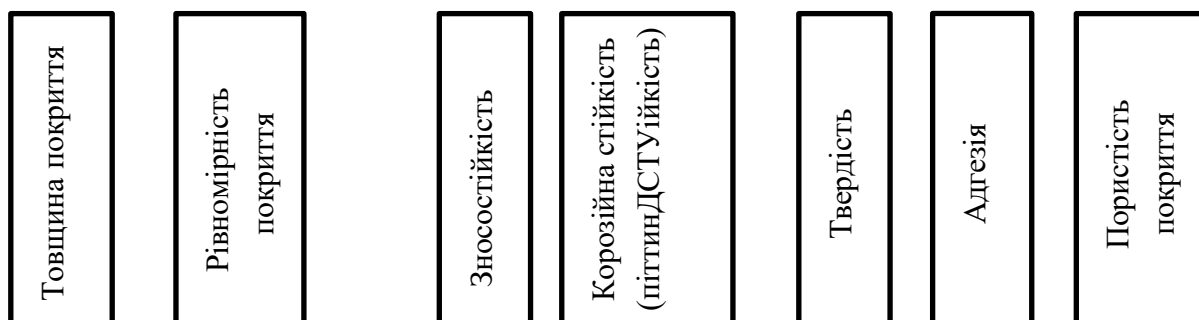


Рисунок 3.4 – «Дерево властивостей» цинкових покриттів муфт для НКТ

За відсутності можливості виразити значення показників властивостей за допомогою звичайних фізичних одиниць вимірювання використовують вербальні шкали (шкала з градаціями: дуже добре, добре, задовільно, незадовільно, погано). Щоб зменшити величину відносної похибки за інших рівних умов збільшують число градацій. У такому випадку доцільно використовувати п'ятибальну шкалу з проміжними оцінками (+/-) та збільшенням числа градацій до 10–12, або використовувати 100% шкалу з кроком 10%.

Далі розглянемо докладніше кожен показник, включений у дерево властивостей цинкових покриттів.

1. Товщина покриття. В даний час для вимірювання товщини покриттів широко застосовуються як неруйнівні, так і методи

контролю товщини покриття, що руйнують. Фактори, що визначають, який метод є найкращим для вимірювання даного покриття, включають тип покриття, матеріал підкладки, діапазон товщини покриття, розмір і форму деталі. Відповідно до ДСТУ 633-80 [5] натяг оцинкованого різьблення муфти по різьбовому калібру-пробці, тобто. відстань від торця муфти до кінця різьблення на трубі, повинен бути від 2,5 до 7,5 мм.

Рівномірність покриття. Враховуючи відсутність однозначних вимог до рівномірності покриттів у вітчизняних та зарубіжних стандартів та НТД [11-16], при порівнянні цинкових покриттів за цим показником нормативне значення визначимо не більше 5%.

2. Зносостійкість покриття визначає здатність матеріалу покриття чинити опір зношування в певних умовах тертя ковзання. Зносостійкість залежить від складу та структури матеріалу, вихідної твердості, шорсткості, технології обробки та експлуатації виробу. Зазвичай ступінь зношування виробу визначають відповідно до вимог. У цій роботі оцінку зносостійкості цинкових покриттів проводимо двома методами: методом 30-кратного «звинчування-роззвинчування» оцинкованої муфти з трубою та методом трибологічних випробувань зразків-свідків з покриттями.

Використовуючи перший метод, за фактичною зміною натягу різьблення після 30 циклів щодо вихідного натягу до випробувань визначимо ступінь зносу кожного виду покриття. Максимально допустима зміна натягу можна порівняти з величиною кроку різьблення $P_i = 2,5$ мм. За базовий показник приймемо мінімальне значення зміни різьбового натягу $A = 0,5$ мм.

За другим методом визначимо основні трибологічні характеристики – наведене вагове зношування $\Delta m/L$ і коефіцієнт тертя f , залежно від шляху тертя при послідовних випробуваннях на тертя ковзання зразків з цинковими покриттями, отриманими різними методами. За базовий показник приймемо довідкове значення коефіцієнта тертя ковзання цинку сталі $f = 0,25$.

3. Корозійна стійкість - здатність матеріалів чинити опір

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						45
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

корозії, що визначається швидкістю корозії в даних умовах. Для оцінки швидкості корозії використовуються як якісні, і кількісні характеристики. Зміна зовнішнього вигляду поверхні металу, зміна його мікроструктури є прикладами якісної оцінки швидкості корозії. Для кількісної оцінки можна використовувати:

- час, що минув до появи першого корозійного вогнища;
- кількість корозійних вогнищ, що утворилися за певний проміжок часу;
- зменшення товщини матеріалу за одиницю часу;
- зміна маси металу на одиниці поверхні за одиницю часу;
- об'єм газу, що виділився (або поглиненого) в ході корозії одиниці поверхні за одиницю часу;
- щільність струму, що відповідає швидкості даного корозійного процесу;
- зміна будь-якої властивості за певний час корозії (наприклад, електроопору, відбивної здатності матеріалу, механічних властивостей).

ДСТУ 9.908-85 «Методи визначення показників корозії та корозійної стійкості» встановлює основні показники корозії та корозійної стійкості (хімічного опору) металів і сплавів при суцільній, піттинговій, міжкристалітній, корозії, що розшаровує, корозії, корозії.

Захисні властивості цинкових покриттів від корозії визначимо через показник опору утворенню піттингів. Швидкість корозії нанесеного покриття має бути порівнянна зі швидкістю корозії основного металу, що задовольняє вимогам до НКТ. Основним граничним показником корозійної стійкості проти піттингової корозії є відсутність піттингів на одиниці площі поверхні покриття, при цьому, як показано в роботі, даний вогнищевий показник корозії (число піттингів на 1 см²) знаходиться в хорошій відповідності до потенціалу піттингоутворення Е_{по} (потенціал при якому утворюються). Чим вище значення потенціалу піттингоутворення металу, тим вища його ДСТУ-ійкість до точкової (піттингової) корозії.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						46
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Кадмій за корозійною поведінкою аналогічний цинку. Корозія кадмію, як і цинку, у нейтральних розчинах протікає з кисневою деполяризацією. Внаслідок менш негативного електродного потенціалу кадмій має більшу стійкість у кислих та нейтральних розчинах порівняно з цинком. У лугах він цілком стійкий. У 3,5%-ному розчині NaCl при кімнатній температурі стаціонарний потенціал кадмію становить – 0,52 В, а у цинку – 0,83 В. Однак кадмій у 10 разів дорожчий за цинк, що обмежує застосування кадмієвих покриттів. Таким чином, за нормативний показник корозійної стійкості цинкових покриттів приймемо стаціонарний потенціал кадмію, рівний - 0,52 .

4. Твердість – опір пластичному вдавлюванню у плоску поверхню твердого наконечника у формі конуса чи піраміди з алмазу. Набагато рідше випробування на твердість проводять дряпанням. Даний показник особливо важливий для покриттів, так як він багато в чому визначає експлуатаційні характеристики оцинкованих труб при роботі в корозійно-ерозійному середовищі.

Цинкове покриття багатофазним, тому твердість покриття залежить від фазового складу. Безпосередньо, Г-фаза, найтвердіша з фаз, що утворюються при цинкуванні. Її твердість, виміряна методом Віккерса при навантаженні 20 гс відповідно до вимог , становить ≥ 520 HV [20, 78], що і приймемо за базове значення твердості досліджуваних покриттів.

5. Міцність зчеплення покриття з основою – адгезія. Експериментально доведено, що причиною стійкості покриттів до корозії, окислення, абразивного зношування, ерозії та кавітації є наявність міцного зчеплення з основним матеріалом. Міцність зчеплення залежить від температури процесу насичення поверхні цинком. Загальна адгезія між нанесеним покриттям та поверхнею підкладки забезпечується комплексом наступних факторів зчеплення: хімічним зв'язком, силами Ван-дер-Ваальса, механічним зчепленням, локальним дифузійним зв'язком [33].

Відповідно до найбільш широко застосовуваних методів перевірки міцності зчеплення цинкового покриття з основою відносять методи

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						47
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

полірування, крацювання (обробка поверхні за допомогою металевих щіток), нагріву, навивки, нанесення сітки, вигину. Після контролю на зразку не повинно бути здуття або відшаровування покриття, тому даний показник має два значення: 1 - немає відшаровувань (здуття), 0 - відшаровування (здуття) присутні.

6. Пористість покриття. Можливість застосування покриття у тому чи іншому середовищі, отже його корозійна стійкість залежить від його безпористості. Тому в оцінці захисних властивостей покриттів визначення пористості має значення.

Пори можуть бути наскрізними, тобто доходять до основного металу або підшару або замкнутими, мати різну форму (точкова, каналчаста пористість) і значно відрізнятися за розмірами. Вони утворюються в основному внаслідок особливостей технології нанесення покриття, неякісної попередньої підготовки поверхні і можуть з'являтися під дією внутрішніх напруг, що виникають у покритті. Існує кілька методів визначення пористості захисних покриттів. У роботі використали корозійний метод. Для цього випробуваний зразок обробляли спеціальним розчином, який, не діючи на метал покриття, реагував через пори з металом основи, утворюючи добре видимі продукти реакції. Кількість виявлених точок корозії підраховували за невеликого збільшення (118).

Для цього показника також визначили два значення: 1 - суцільне покриття, з відсутністю пір, 0 - покриття має пори.

Зведемо всі дані про показники властивостей цинкових покриттів муфт насосно-компресорних труб таблицю 3.1.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						48
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 3.1 - Показники властивостей цинкових покриттів муфт НКТ

Показник якості	Позначення, одиниця виміру	Нормативне значення показника якості
Товщина покриття	T, мкм	60
Рівномірність покриття	F, %	5
Зносостійкість	1) ΔA (зміна натягу різьблення), мм 2) f (коефіцієнт тертя ковзання)	1) 0,50 2) 0,25
ПітінДСТУійкість	Епо, потенціал піттингоутворення,	- 0,52
Твердість	M, одиниць HV	520
Міцність зчеплення з основою	P, бал	1
Пористість покриття	R, бал	1

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТЯ

4.1. Товщина та рівномірність покриттів

Зразки оцинкованих муфт представлені на рисунку 4.1, а результати контролю зовнішнього вигляду наведено у таблиці 4.1.



Рисунок 4.1 – Муфти з різними цинковими покриттями

Загалом, характеризуючи зовнішній вигляд покриття, можна сказати, що всі три технології формують покриття відповідно до встановлених стандартів вимог. У той же час слід зазначити, що муфта, оцинкована гарячим способом, має окремі точкові напливи цинку як на зовнішній поверхні, так і на внутрішній (різьбовій), що може негативно позначитися на значеннях натягу різьби цієї муфти.

Товщину покриття оцінювали методом вихрових струмів за ДСТУ 9302-88 за допомогою приладу «Константа К5» [11]. Результати вимірювань на зразках-свідках, вирізаних холодним способом із п'яти заготовок муфт, наведено у таблиці 4.2.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 4.1 - Оцінка зовнішнього вигляду цинкового покриття на зразках муфт до НКТ

Вимоги стандарту «Покриття термодифузійні цинкові»	Спосіб цинкування	Зафіксований зовнішній вигляд
<p>п. 5.1. «Покриття має бути матово-сірого кольору, рівномірне, суцільне, гладке або шорстке. На покритті допускаються поверхневі подряпини, ризики зіткнення виробів один з одним, вимірювальним інструментом та підйомними пристроями без руйнування покриття до основного металу.</p> <p>На покритті не допускаються:</p> <ul style="list-style-type: none"> - здуття, раковини, тріщини, нарости, відшарування, вкраплення; - відсутність покриття на відповідальних поверхнях, а також на окремих частинах поверхні або порожнинах виробів, якщо ця відсутність не встановлена в НД на виріб; - залишки технологічних сумішей, що не змиваються» 	Гарячий спосіб (ГЦ)	<p>По зовнішній поверхні покриття суцільне, шорстке, матово-сірого кольору з темними плямами. Є незначні напливи цинку.</p> <p>Відшарування, здуття, сколів, сторонніх включень не виявлено.</p> <p>По внутрішній поверхні покриття суцільне, у тому числі й у западинах та на вершинах різьблення (огляд під лупою при збільшенні в 5 разів).</p> <p>Колір покриття – матово-сірий із численними темними плямами. Є окремі точкові напливи цинку.</p>
	Термодифузійний спосіб (ТДЦ)	<p>По зовнішній поверхні покриття суцільне, рівномірне, шорстке однорідного темно-сірого кольору.</p> <p>Відшарування, здуття, сколів, сторонніх включень не виявлено.</p> <p>По внутрішній поверхні покриття суцільне, у тому числі й у западинах та на вершинах різьблення (огляд під лупою при збільшенні в 5 разів).</p> <p>Колір покриття – темно-сірий, однорідний.</p>
	Гальванічний спосіб (ГВЦ)	<p>По зовнішній поверхні покриття суцільне, гладке, рівномірне, світло-сірого кольору. Відшарування, здуття, сколів, сторонніх включень не виявлено.</p> <p>По внутрішній поверхні покриття суцільне, у тому числі і у западинах і на вершинах різьблення (огляд під лупою при збільшенні у 5 разів). Колір покриття – світло-сірий, є блиск.</p>

Таблиця 4.2 – Результати контролю товщини покриття на оцинкованих зразках-свідках

Матеріал		Режим термообробки (ТО)	Група міцності	Товщина цинкових покриттів, мкм.		
№ режиму ТО	Марка сталі			ГЦ	ГВЦ	ТДЦ
1	30Г2	Загартування від 850°C, 40 хв, вода; відпустка 500°C, 80 хв	М	101	23	45
				96	20	42
				108	21	41
				87	22	39
				95	22	42
				Середнє		
2	37Г2Ф	3 прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	Е	102	19	44
				103	20	42
				98	22	40
				103	21	38
				92	20	43
				Середнє		
3	45	3 прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	Д	92	23	44
				87	21	40
				93	24	46
				90	22	42
				88	24	41
				Середнє		
4	30Г2	Загартування 900°C, 50 хв, вода; відпустка 550°C, 60 хв	Л	97	19	38
				95	20	39
				99	23	40
				96	21	39
				93	21	42
				Середнє		
5	37Г2С	3 прокатного нагріву (1280-1180 С) без ТО	До	98	22	40
				96	20	42
				93	20	40
				92	21	39
				91	19	40
				Середнє		

Згідно з наведеними даними можна зробити висновок про те, що товщина покриття на зразках, оцинкованих гарячим способом, значно перевищує товщину цинкових покриттів, отриманих за технологіями гальванічного та термодифузійного цинкування. Товщина покриття ГЦ склала

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						52
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

T = 95 мкм, що в середньому на 55 мкм більше товщини покриття ТДЦ та на 75 мкм товщини покриття ГВЦ. Порівнюючи значення товщини покриття в залежності від матеріалу основи, відзначимо, що суттєвої різниці не спостерігається.

У таблиці 4.3 наведено порівняльні результати контролю товщини покриття на муфтах до НКТ з умовним діаметром 60 мм, марки сталі 37Г2С, що відповідає групі міцності "К" за ДСТУ 633-80.

Таблиця 4.3 - Результати контролю товщини покриття на муфтах

Спосіб цинкування	Товщина покриття, мкм					Середнє значення
	На верхньому торці муфти	На верхньому внутрішньому пояску муфти	На нижньому торці муфти	На нижньому внутрішньому пояску муфти	На зовнішній поверхні	
ГЦ:						
1-й замір	102	106	110	99	108	105
2-й замір	92	92	95	95	111	98
3-й замір	89	85	88	88	84	87
4-й замір	97	96	95	99	99	97
5-й замір	106	109	94	89	98	99
6-й замір	102	91	88	90	90	92
середня	98	97	94	93	99	96
ТДЦ:						
1-й замір	37	39	41	40	44	40
2-й замір	39	42	42	42	43	42
3-й замір	39	40	38	39	40	39
4-й замір	42	41	41	41	44	42
5-й замір	40	39	39	40	45	41
6-й замір	38	43	37	42	43	41
середня	39	41	40	41	43	41
ГВЦ:						
1-й замір	23	22	21	22	23	22
2-й замір	22	20	20	22	23	21
3-й замір	21	21	21	20	21	21
4-й замір	22	21	21	21	20	21
5-й замір	20	22	20	22	23	21
6-й замір	20	20	23	20	21	21
середня	21	21	21	21	22	21

Отримані результати контролю за товщиною покриттів на муфтах відповідають отриманим результатам на зразках-свідках і співвідносяться з висновками до таблиці 4.2.

Результати металографічного контролю товщини покриття на різьбленні термодифузійно оцинкованої муфти наведено в таблиці 4.4. Вид цинкового покриття на різьбленні муфти представлений рисунку 4.2.

Таблиця 4.4 - Товщина ГДЦ-покриття на різьбленні муфти

Товщина покриття, мкм		
На вершині зуба	У западині	На бічній поверхні
37	39	39
40	42	41
36	41	41
41	41	39
39	38	39
35	39	43

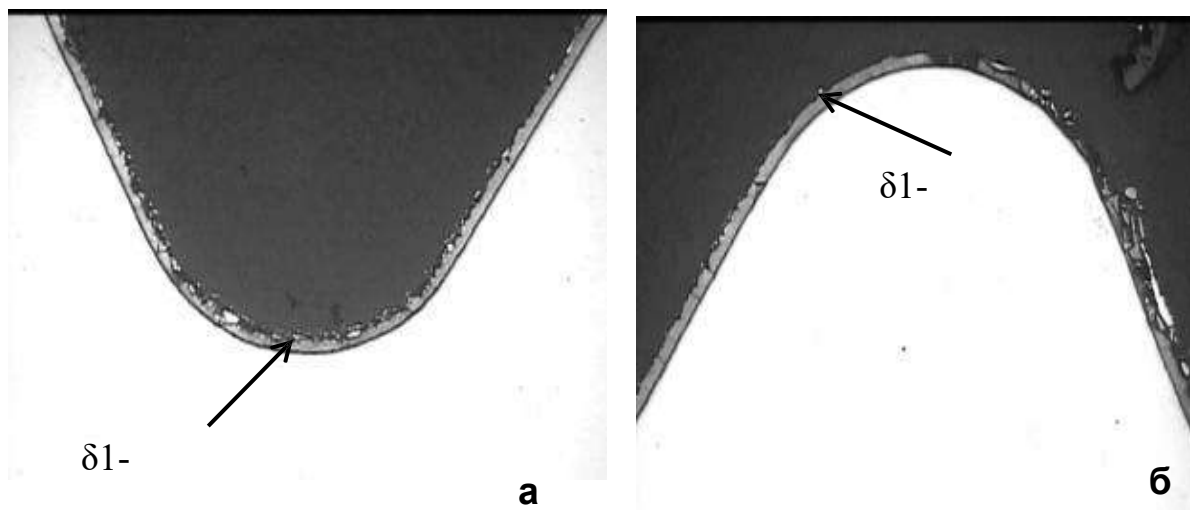


Рисунок 4.2 – Вид цинкового покриття на різьбленні муфти: а – западина; б – вершина зуба

На основі визначення середнього відхилення від середньоарифметичного вимірювання товщини покриття, вираженого у відсотках (F, %), була проведена оцінка рівномірності покриттів. Результати

наведено у таблиці 4.5.

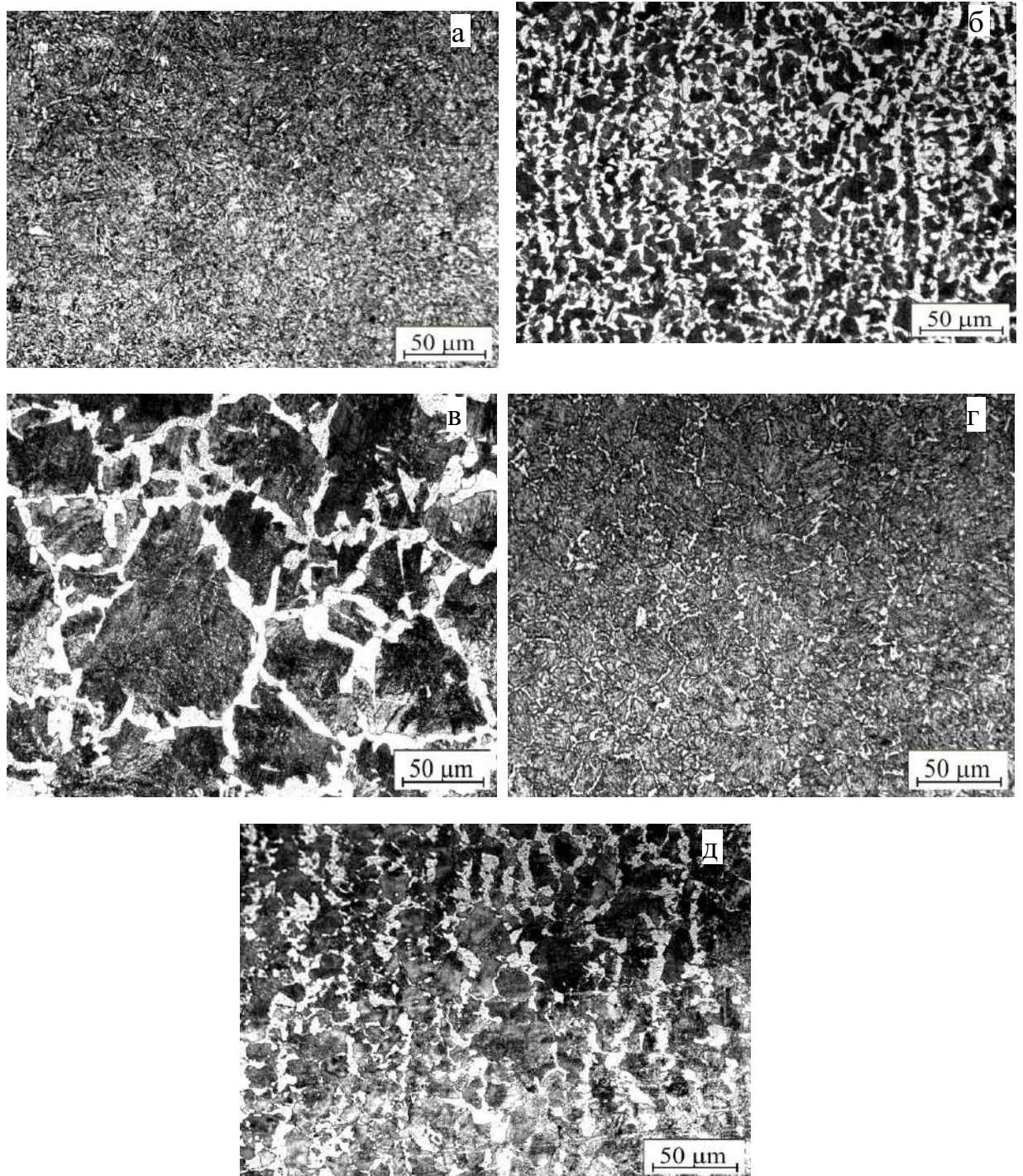
Таблиця 4.5 - Результати контролю рівномірності покриття на муфтах

Спосіб цинкування	Товщина покриття, мкм					
	На верхньому торці муфти	На верхньому внутрішньому пояску муфти	На нижньому торці муфти	На нижньому внутрішньому пояску муфти	На зовнішній поверхні	Середнє значення
ГЦ: max min	106 89	109 85	110 88	99 88	111 84	96
Відхиленням ах та min від середнього значення, %	10,4 7,3	13,5 11,5	14,6 8,3	3,1 8,3	15,6 12,5	10,5
ТДЦ: max min	42 37	43 39	42 37	42 39	45 40	41
Відхиленням ах та min від середнього значення, %	2,4 9,8	4,9 4,9	2,4 9,8	2,4 4,9	9,8 2,4	5,4
ГВЦ: max min	23 20	22 20	23 20	22 20	23 20	21
Відхиленням ах та min від середнього значення, %	9,5 4,8	4,8 4,8	9,5 4,8	4,8 4,8	9,5 4,8	6,2

Виходячи з даних таблиці 4.5, більш рівномірними цинковими покриттями виявилися ТДЦ і ГВЦ покриття F рівними 5,4% і 6,2%, відповідно. ГЦ-покриття можна вважати недостатньо рівномірним із відхиленням від середнього значення 10,5%.

4.2. Структура та фазовий склад

Результати металографічних досліджень наведено на рисунках 4.3, 4.5, 4.7, 4.8. Мікроструктура досліджених сталей, оброблених різну групу міцності, без покриттів показано рисунку 4.3.

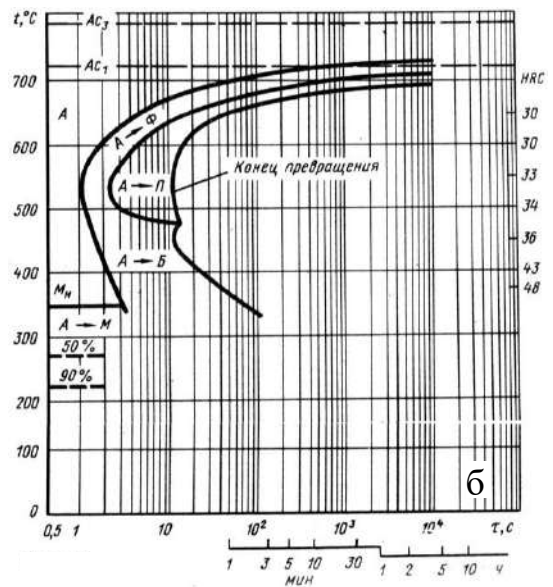
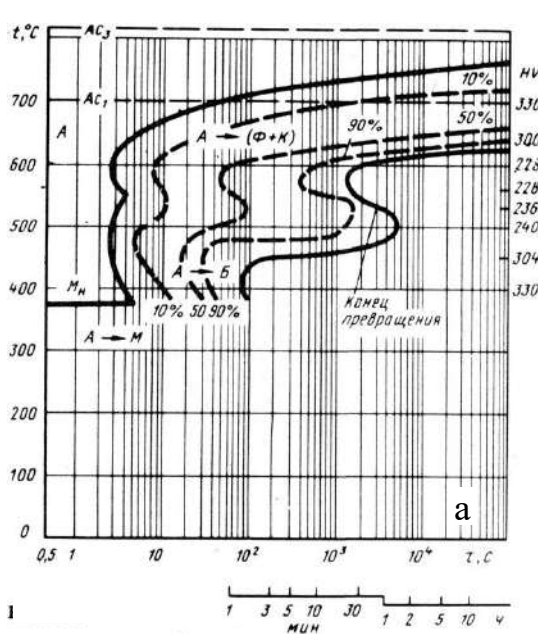


а - 30Г2 («М»); б - 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д - 37Г2С («К»)

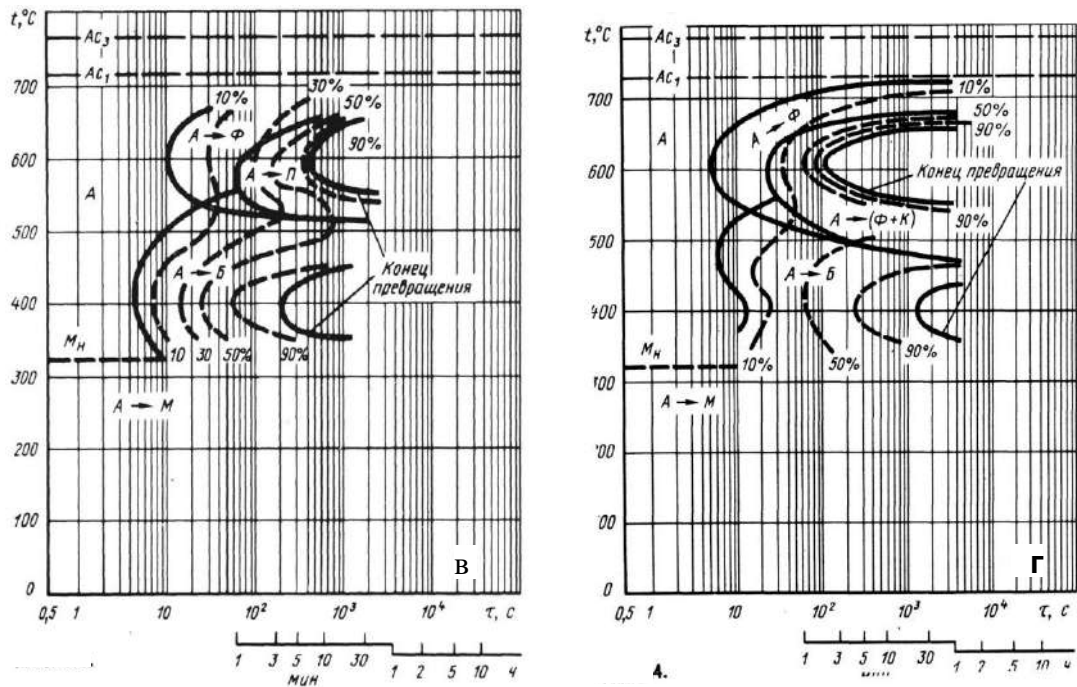
Рисунок 4.3 – Мікроструктура досліджених сталей

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Структура сталі 30Г2 після загартування від 850|С у воді та відпуски при 500|С являла собою сорбіт відпуски (Рисунок 4.3, а), а ця ж сталь після вищого нагріву під загартування до 900|С мала ту ж структуру, але дещо більше було (Рисунок 4.3, г), так як при тій же швидкості охолодження у воді високе нагрівання вимагало більшого часу для охолодження сталі, у тому числі в області виділення надлишкового фериту. Діаграма розпаду переохолодженого аустеніту сталі 30Г2 наведено на рисунку 4.4, а. Крупнозерниста (d 70 мкм) структура вуглецевої сталі 45 після гарячого прокату складалася з фериту і перліту (Рисунок 4.3, в), що було обумовлено низькою стійкістю переохолодженого аустеніту (Рисунок 4.4, б). У сталях 37Г2Ф і 37Г2С після охолодження з прокатного нагріву спостерігалася дрібнозерниста (d 10 і 20 мкм) ферито-перлітна структура (Рисунок 4.3, б, д). Присутність легуючих елементів у цих сталях призвела до меншого розвитку процесів дифузії порівняно зі сталлю 45 і, як наслідок, отримання дрібнішого зерна.



Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

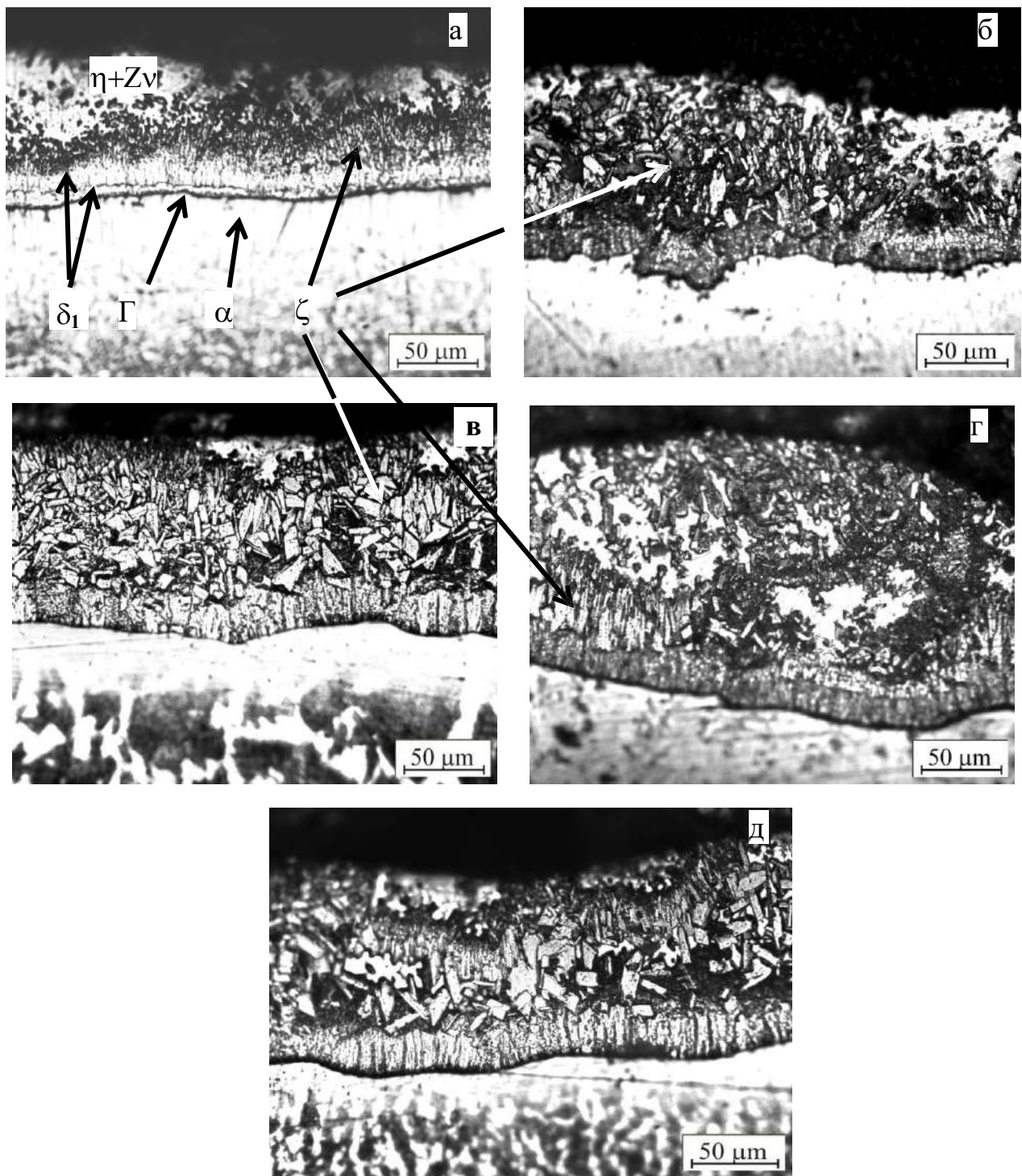


а - сталь 30Г2; б - 45; в - 37Г2Ф; г - 37Г2С

Рисунок 4.4 – Діаграми ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту сталей

Отримана мікроструктура ГЦ покриття в залежності від металу основи наведена на рисунку 4.5. Істотної відмінності будови гарячого цинкового покриття на різних засадах не виявлено. Відповідно до фазової діаграми Fe-Zn (Рисунок 4.6, а), наведеної в одній з останніх книг по діаграмах подвійних систем і побудованої за сукупністю робіт, у структурі гарячого цинкового покриття, отриманого при температурі 450 °С, можна відзначити п'ять , внутрішньої поверхні покриття на кордоні з основним металом знаходиться дуже тонкий темний шар (1–3 мкм) β -фази, а далі – шар β -фази. Найбільш товстий шар покриття являє β -фазу, що складається з грубих кристалів, окремі з яких зустрічаються в поверхневому шарі. Світлі ділянки поверхневому шарі не можна пов'язати з будь-якої фазою, т.к. за різними літературними даними вона описується або як цинк [89, 90, 92, 93], або β -твердий розчин з розчинністю заліза 0,0028-0,0060 мас.% [96].

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата



а - 30Г2 («М»); б - 37Г2Ф («Е»); в - 45 («Д»); г - 30Г2 («Л»); д - 37Г2С («К»)

Рисунок 4.5 – Мікроструктура гарячого Zn-покриття на сталях

Для визначення хімічного складу шарів ГЦ покриття було виконано мікрорентгеноспектральний аналіз у точках, показаних на рисунку 4.6 б, результати якого наведені в таблиці 4.6. Потім було проведено зіставлення

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

отриманих результатів з літературними даними з областей гомогенності фаз у системі Fe-Zn [87-89, 91-93]. А з метою ідентифікації проміжних фаз було проведено порівняння атомної частки цинку та заліза ($x=nZn/nFe$) у кожному із шарів зі значеннями цієї величини, наведеними в роботі [94]. Було отримано добрий збіг значень x з областями гомогенності всіх проміжних фаз FeZn x .

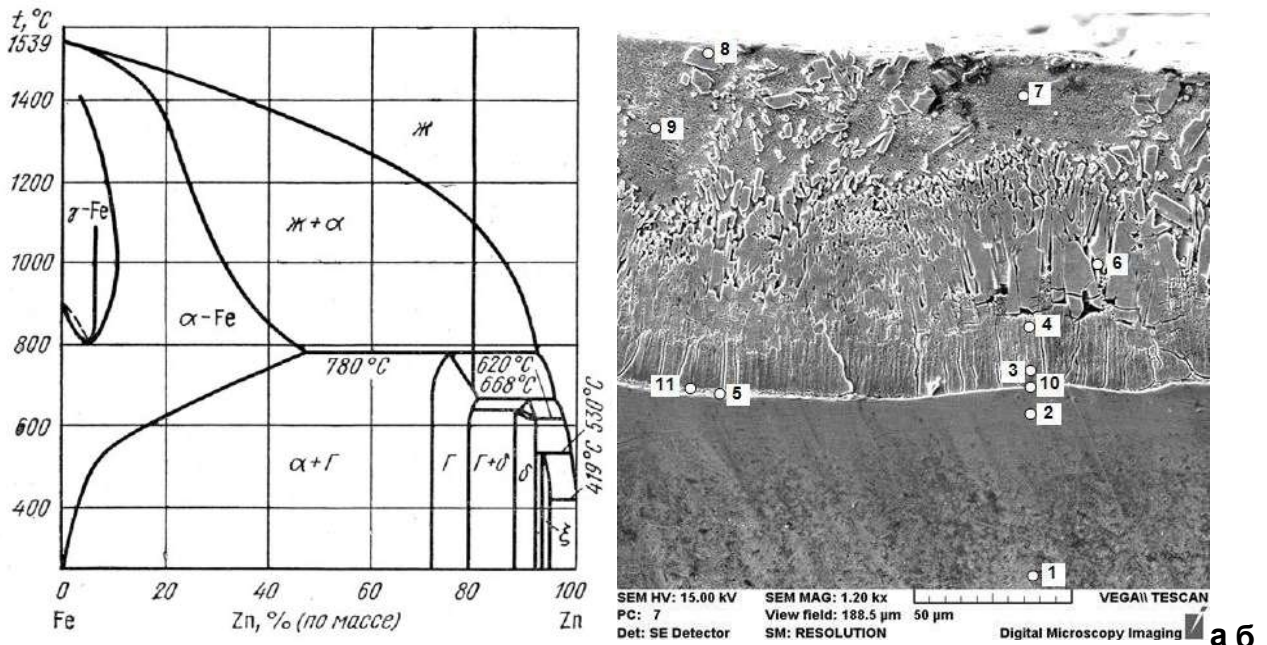


Рисунок 4.6 – Діаграма стану системи Zn-Fe [86] (а) та мікроструктура гарячого цинкового покриття на сталі 30Г2, отримана на РЕМ (б)

Таблиця 4.6 – Параметри обробки спектрів, отриманих з ГЦ покриття у точках 1-11 рисунку 4.6, б (всі результати – в мас. %)

Спектр	O	Si	Mn	Fe	Zn	Підсумок	Область гомогенності			Фази
							Проміжні FeZn x фази ($x=nZn/nFe$)		Тверді розчини, (мас.% Zn)	
							Експеримент	[94]		
Спектр 1	-	0,36	1,48	98,16	-	100,00	-	-	-	основа
Спектр 2	-	0,31	1,32	97,09	1,28	100,00	-	-	0-46	α
Спектр 3	1,36	-	-	9,23	89,41	100,00	8,63	6,6-11,35	88-93	δ
Спектр 4	1,33	-	-	7,42	91,25	100,00	10,77	6,6-11,35	88-93	δ
Спектр 5	3,30	0,29	-	26,83	69,58	100,00	2,14	2,2-2,75	72-80	Γ
Спектр 6	1,37	-	-	6,23	92,40	100,00	12,9	12,9-13,2	95-96	ζ
Спектр 7	1,25	-	-	0,24	98,51	100,00	-	-	-	$\eta+Zv$
Спектр 8	1,42	-	-	5,66	92,92	100,00	14,3	12,9-13,2	95-96	ζ
Спектр 9	0,96	-	-	0,17	98,87	100,00	-	-	-	$\eta+Zv$
Спектр 10	-	0,28	0,67	47,07	51,98	100,00	-	-	0-46	α
Спектр 11	2,45	0,25	-	22,93	74,37	100,00	2,78	2,2-2,75	72-80	Γ
Макс.	3,30	0,36	1,48	98,16	98,87	-	-	-	-	-
мін.	0,96	0,25	0,67	0,17	1,28	-	-	-	-	-

Відзначалося лише невелике відхилення значень спектрів 5 і 8, що можна пояснити зйомкою їх поблизу межфазної границі.

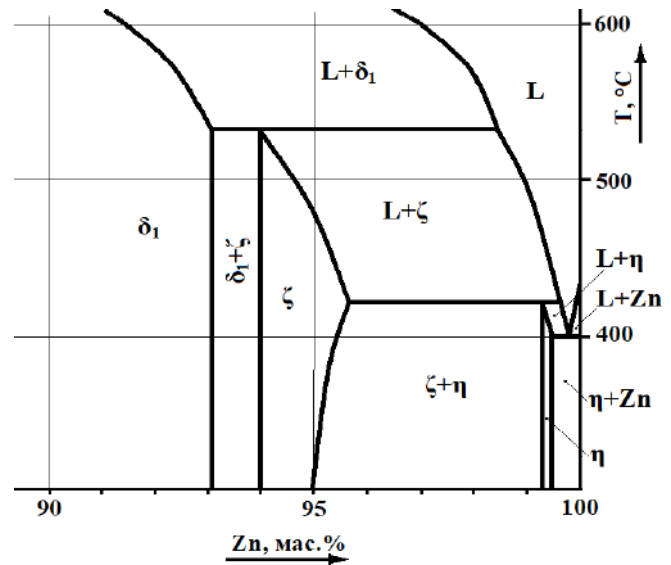
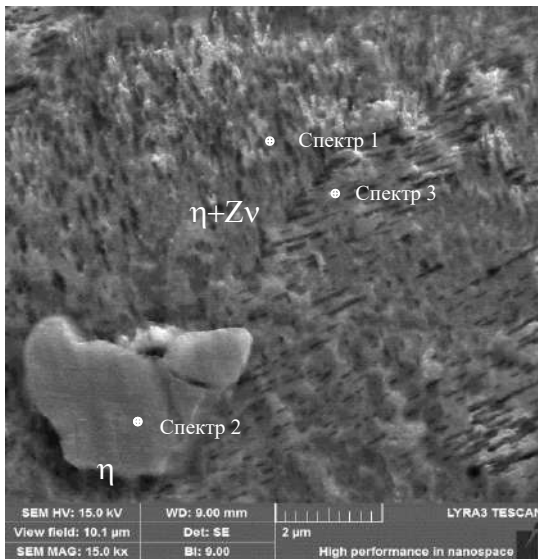
Слід зазначити, що у літературі зустрічаються діаграми стану системи Fe-Zn – рисунок 4.7, які від діаграми, показаної рисунку 4.6, наявністю області рівноваги фази Г1. Однак за умов нашого експерименту за результатами металографічного та мікрорентгеноспектрального аналізу у складі гарячого цинкового покриття дана фаза не виявлена.

Поверхневий шар покриття, як зазначалося, у багатьох роботах вважається що складається з цинку чи твердого розчину заліза в цинку з розчинністю у твердому стані трохи більше 0,0028 мас.%. Наші дослідження (спектри 7 і 9 на рисунку 4.6 б) показали, що вміст заліза в цьому шарі становить відповідно 0,24 і 0,17 мас.%, що значно вище наведеного значення.

Необхідно відзначити, що питання про найбагатшу цинку фазу II, визначення складу якої досі не дало однозначних результатів, все ж таки залишається невирішеним. Проведені в роботі дослідження структури та хімічного складу поверхневого шару покриття на растровому мікроскопі високої роздільної здатності показали, що він складається з евтектики (Рисунок 4.8, а), яка має ультрадисперсну будову з шириною пластинок від 35 до 100 нм.

Використана для визначення хімічного складу фаз нанорозмірної евтектики методика МРСА, незважаючи на методичні обмеження при мікроаналізі таких дисперсних структур, проте, дозволила виявити деякі відмінності хімічного складу між структурними складовими евтектики. Згідно з отриманими результатами (Таблиця 4.7), одна з них є чистим цинком, а інша, як і надлишкові кристали (Рисунок 4.8, а), містить 0,60 мас.% заліза. З урахуванням середнього складу поверхневого шару покриття (Таблиця 4.6) та результатів мікроаналізу евтектики при високій роздільній здатності, можна припустити, що другою складовою евтектики є проміжна

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						61
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



а

б

Рисунок 4.8 – Структура поверхневого шару ГЦ покриття (а); фрагмент діаграми Fe-Zn з евтектичною горизонталлю (б)

З іншого боку, другою складовою евтектики може бути проміжна η -фаза, згідно з літературними даними, електронна сполука, що має ГПУ кристалічну решітку. У цьому випадку η -фаза могла утворитися внаслідок перитектичної реакції при температурі 419 °C, а евтектика η +Zn – за подальшого охолодження. З урахуванням отриманих результатів і на підставі висловленого припущення, діаграма Fe-Zn, наведена в роботі [86], в складах, багатих цинком може бути доповнена евтектичною горизонталлю, як показано на рисунку 4.8, б. Методом РРФА показано наявність на дифрактограмі, крім ліній цинку, двох сильних ліній η -фази (411) та (550) з d/n відповідно 0,214 нм та 0,127 нм.

Присутність кисню у всіх отриманих спектрах може свідчити про окиснення цинку, що входить до складу евтектики.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

Таблиця 4.7 - Параметри обробки спектрів, отриманих з поверхневого шару ГЦ покриття в точках 1-3 на рисунку 4.8, а (всі результати - мас. %)

Спектр	O	Fe	Zn	Підсумок	Фази
Спектр 1	3,10	0,62	96,28	100	η
Спектр 2	2,87	0,65	96,48	100	η
Спектр 3	2,99	-	97,01	100	Zn

Розглянемо будову гальванічних покриттів (Рисунок 4.9), що мають одноріднішу, ніж гарячі покриття структуру. Як відомо [8-10], формування електролітичних покриттів на поверхні металу являє собою процес кристалізації, який починається з утворення двовимірного зародка металу, що осаджується переважно на активних центрах підкладки. Як активні центри виступають в основному, дефекти кристалічної будови: виходи дислокацій на поверхню, домішкові атоми, їх скупчення і т.д. Так, на підкладках, одержаних прокаткою, кристалічні зародки переважно розташовуються вздовж осі максимального деформування, що з градієнтної структурою металу основи. На рисунку 4.9 б, д показана структура покриттів, отриманих на сталях 37Г2Ф і 37Г2С відразу після гарячої прокатки, на якій можна відзначити деяку волокнистість структури поблизу поверхні покриття.

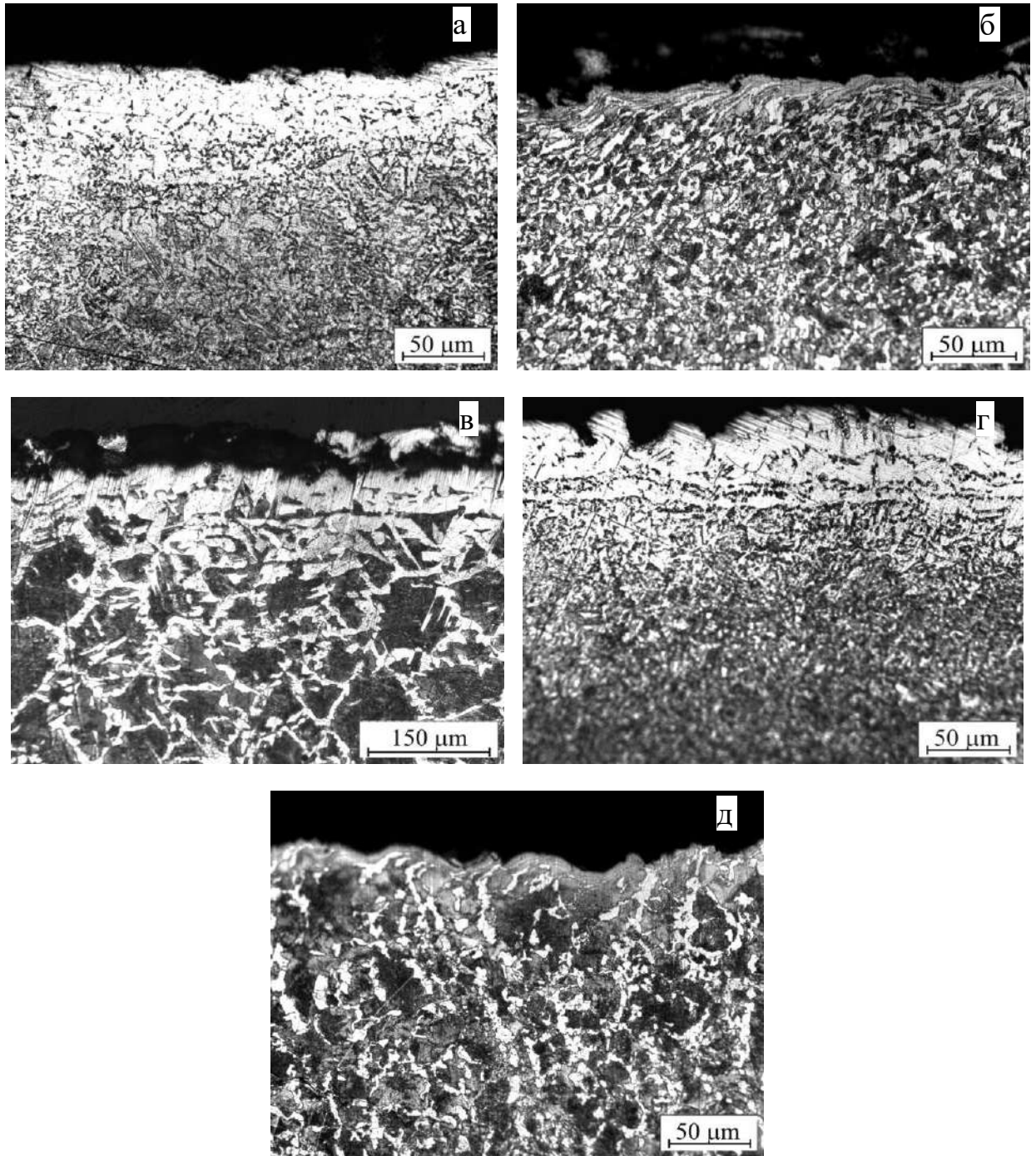


Рисунок 4.9 – Мікроструктура гальванічного покриття на сталях: а - 30Г2 («М»); б - 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д - 37Г2С («К»)

ТДЦ покриття не містило виражених фазових шарів, як гаряче цинкове покриття, про його наявність можна судити тільки щонайменше травимості поверхні через її насичення цинком (Рисунок 4.10). З метою виявлення фазового складу покриття було проведено рентгеноструктурні дослідження.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						64
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Мікрорентгеноспектральний аналіз ТДЦ покриття у поперечному перерізі шліфу (Рисунок 4.10 та Таблиця 4.9) підтвердив результати РСФ-аналізу (Таблиця 4.8). Виявлено дві зони покриття, що відповідають за хімічним складом фаз Γ і Г, що мають відповідно гексагональну та кубічну решітку. Шар Γ -фази основного металу, що примикає до Г-фази, був збагачений цинком. У той же час поверхневий шар покриття за результатами МРСА (Таблиця 4.9) виявився збагаченим киснем у зв'язаному в оксид ZnO вигляді, що цілком допустимо в умовах термодифузійного цинкування в відносно невисокому вакуумі. У цьому зв'язку слід зазначити присутність кисню і поверхневому шарі ГЦ покриття (Таблиця 4.7), що пояснюється окисненням цинку, що входить до складу евтектики.

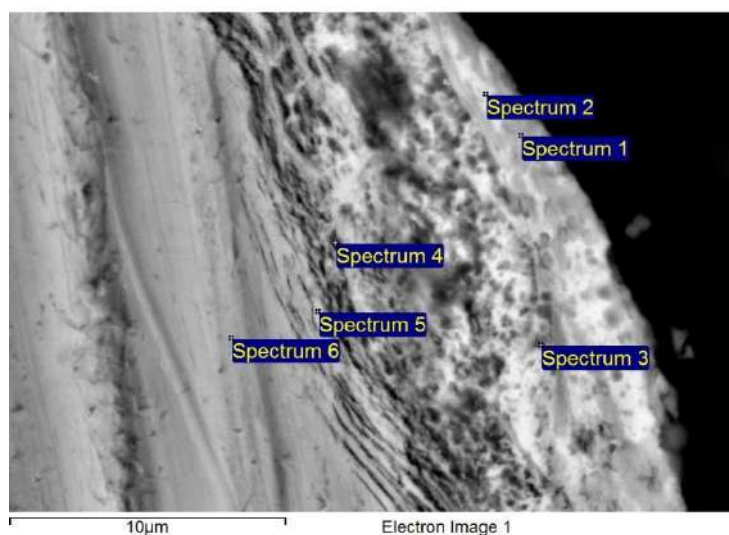


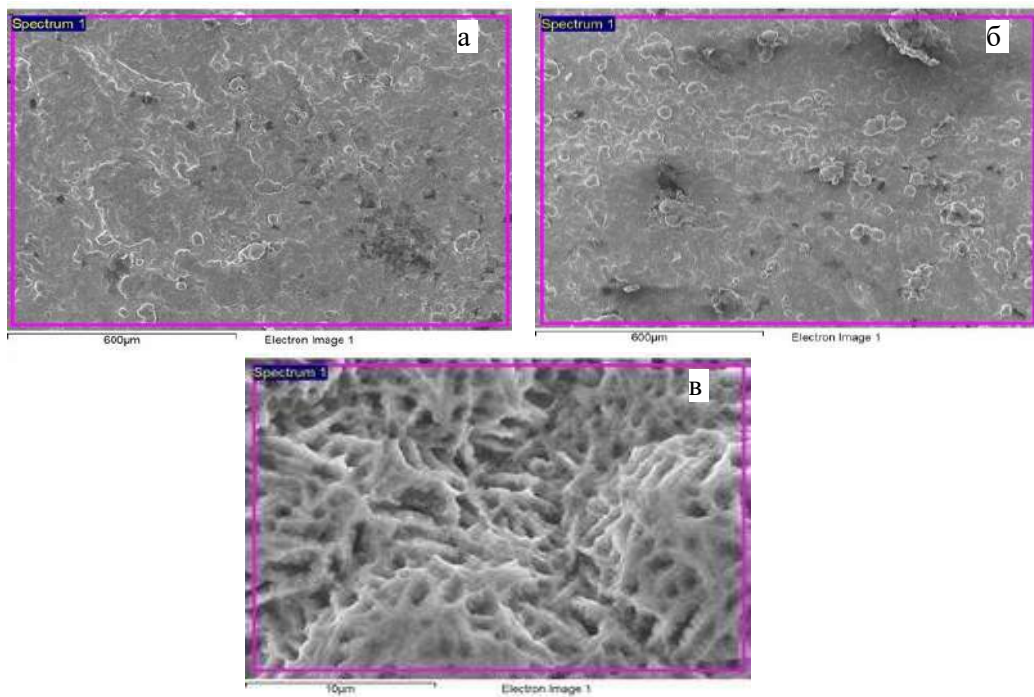
Рисунок 4.11 – Мікроструктура термодифузійного цинкового покриття

Результати РКФА гальванічного покриття наведено в таблиці 4.10: на дифрактограмі виявлено лінії цинку, а також оксиду цинку ZnO. Мікроаналіз покриття (Таблиця 4.11) з трьох фрагментів (Рисунок 4.12, а-в), знятих інтегрально з усієї поверхні фрагмента з подальшим усередненням, підтвердив присутність на ній цинку та кисню.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						65
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 4.9 – Параметри обробки спектрів, отриманих з точок 1-6 ТДЦ покриття рисунку 4.11 (всі результати – в мас. %)

пектр	O	Si	Mn	Fe	Zn	Підсумок	Фаза
Спектр 1	9,70	-	-	4,53	85,77	100,00	ZnO
Спектр 2	5,46	-	-	11,15	83,39	100,00	δ 1
Спектр 3	4,17	-	0,58	21,47	73,78	100,00	Γ
Спектр 4	3,70	-	0,95	68,24	27,11	100,00	α
Спектр 5	-	0,29	0,80	89,82	9,09	100,00	α
Спектр 6	-	-	1,37	96,85	1,78	100,00	α
Макс.	9,70	0,29	1,37	96,85	85,77	-	-
мін.	3,70	0,29	0,58	4,54	1,78	-	-



а – спектр 1; б - Спектр 2; в – спектр 3

Рисунок 4.12 – Фрагменти аналізованої поверхні ГВЦ покриття

Таблиця 4.11 – Параметри обробки спектрів, отриманих із фрагментів 1–3 ГВЦ покриття рисунку 4.12

Спектр	O	Si	Cr	Al	Fe	Zn	Підсумок	Фаза
Спектр 1	3,18	0,25	0,35	0,50	-	95,72	100,00	Zn/ZnO
Спектр 2	4,50	0,42	0,31	0,42	0,64	93,71	100,00	Zn/ZnO
Спектр 3	3,47	-	0,44	-	0,62	95,47	100,00	Zn/ZnO
Макс.	4,50	0,42	0,44	0,50	0,64	95,72	-	-
мін.	3,18	0,25	0,31	0,42	0,62	93,71	-	-

4.3. Мікротвердість

Мікротвердість всіх 20 зразків (5 марок сталей різних груп міцності у вихідному стані без покриття та після нанесення 3 видів покриттів) визначали на приладі Віккерса. Відбитки індентора ставили на поперечних шліфах зразків із покриттями. Результати вимірювання твердості цинкових покриттів наведено у таблиці 4.12.

Таблиця 4.12 – Результати виміру твердості цинкових покриттів

Матеріал		Група міцності сталі за ДСТУ 633-80	Твердість покриття, HV _{0,02}		
№ режиму ТО	Марка сталі		ГВЦ	ТДЦ	ГЦ
1	30Г2	М	93	332	59
2	37Г2Ф	Е	89	321	61
3	45	Д	92	319	58
4	30Г2	Л	91	339	62
5	37Г2С	До	92	325	60
Порівн. значення	-	-	91	327	60

Показано, що більш твердими виявилися термодифузійні покриття, оскільки при тривалому відпалі сталося більше насичення цинком і зміцнення твердого розчину, але в основному за рахунок присутності на поверхні твердої 1-фази. З таблиці 4.12 також видно, що в рамках однієї технології нанесення цинкового покриття його твердість для різного матеріалу підкладки незначно

змінюється. Таким чином, середнє значення твердості для ГЦ покриття склало HV0,02 = 60; для ГВЦ-покриття HV0,02 = 91; для ТДЦ покриття HV0,02 = 327.

4.4. Зносостійкість

Результати оцінки зносостійкості методом 30-кратного звинчування-розвинчування муфт наведено в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 - Результати оцінки зносостійкості цинкових покриттів на муфтах із сталі 30Г2

Спосіб цинкування	Середня товщина покриття,	Значення натягу різьблення, мм					Опис зовнішнього вигляду покриття на різьбленні муфти після 30-ти циклів С-Р
		на муфті			на трубі		
		Вих., А0	після 10, 20, 30-ти циклів С-Р	ΔА (після 3 С-Р)	Вих., Р0	після 10, 20, 30-ти циклів С-Р	
ДЦ	1	5,2	4,8 4,2 3,7	1,5	1,0	-1,8 -3 -4,5	На перших трьох витках різьблення помітно руйнування покриття по вершинах різьблення, у западинах покриття є. Інші витки різьблення – без руйнування
ВЦ	1	5,5	4,8 3,7 2,9	2,6	1,4	-2,0 -3,2 -4,8	На перших восьми витках різьблення помітно руйнування покриття по вершинах різьблення, у западинах покриття є. Інші витки різьблення – без руйнування
Ц	6	6,0	4,9 3,0 1,7	4,3	1,4	-2,1 -3,1 -4,6	На перших п'ятнадцяти витках різьблення помітно руйнування покриття по вершинах різьблення, у западинах покриття відсутнє на перших восьми витках.

Показано, що цинкове покриття, отримане за технологією термодифузійного цинкування, має підвищену зносостійкість у порівнянні з

гальванічним покриттям. Після 30-ти циклів сгвинчування-розгвинчування на термодифузійно оцинкованій муфті відзначається зменшення натягу різьблення на 1,5 мм, на гальванічно оцинкованому – на 2,6 мм, на оцинкованому гарячим способом – на 4,3 мм. При цьому розмір натягу різьблення перших двох муфтах залишився в межах допуску, а результати вимірювання останньої перевищили це значення. Огляд різьбової поверхні муфт показав, що на муфтах з ТДЦ та ГВЦ покриттями є руйнування по вершинах різьблення на перших трьох та восьми витках, відповідно. Інші витки різьблення залишаються без пошкоджень. На муфті з цинковим покриттям, отриманим гарячим способом, спостерігається повна руйнація покриття на восьми витках і незначні по вершинах різьблення на перших п'ятнадцяти.

Розглянемо результати трибологічних випробувань. На рисунках 4.13

4.14 та таблиці 4.14 для трьох аналізованих цинкових покриттів наведені середні значення наведеного вагового зносу ($\Delta m/L$) і коефіцієнтів (f) тертя для різних шляхів тертя (L) при послідовних випробуваннях на тертя ковзання на повітрі по сталі 45 зразків досліджуваної сталі 30Г2. Дане випробування імітує реальні умови експлуатації муфт з покриттями в різьбовому з'єднанні при складанні та розбиранні НКТ.

Таблиця 4.14 - Трибологічні характеристики сталі 30Г2 з цинковими покриттями, отриманими різними способами

Матеріал	Шлях тертя L, м							
	40		120		200		240	
	$\Delta m/L$, 10-3мг/м	f	$\Delta m/L$, 10-3мг/м	f	$\Delta m/L$, 10-3мг/м	f	$\Delta m/L$, 10-3мг/м	f
ГВЦ	3,34	0,50	4,79	0,47	20	0,51	-	-
ТДЦ	10,42	0,45	8,54	0,42	3,34	0,48	-	-
ГЦ	57,25	0,60	89,07	0,56	38,94	0,43	16,25	0,44

ГВЦ покриття на початкових етапах тертя ($L = 40-120$ м) маснаведений

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						69
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ваговий знос $\Delta m/L = (3,3-4,8) \cdot 10^{-3}$ мг/м (Рисунок 4.13, Таблиця

4.14). Однак при подальшому збільшенні шляху тертя до $L=200$ м у зразка спостерігається зростання величини зносу до $m/L=20,0 \cdot 10^{-3}$ мг/м, що може бути пов'язане з повним зношуванням металу в фрикційному зоні контакту даного найбільш тонкого покриття. У цілому нині, ГВЦ покриття при терті у парі зі сталлю 45 має коефіцієнт тертя $f=0,47-0,51$.

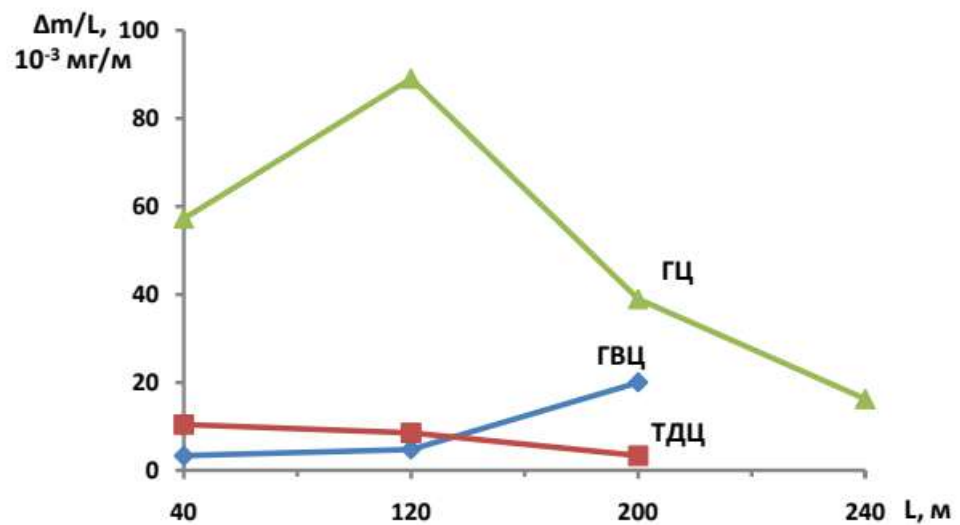


Рисунок 4.13 – Залежності наведеного вагового зносу $\Delta m/L$ від шляху тертя L при послідовних випробуваннях на тертя ковзання стали 30Г2 з цинковими покриттями

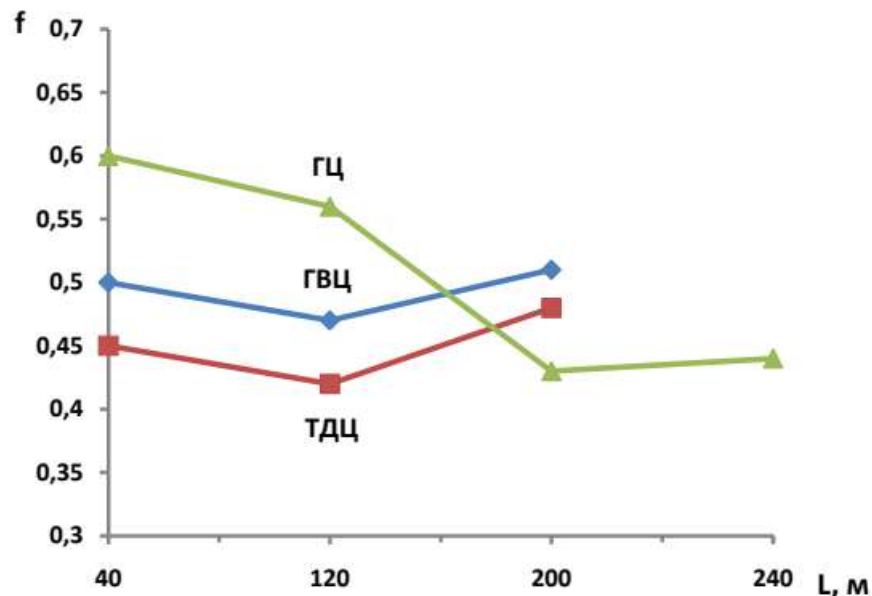


Рисунок 4.14 – Залежність коефіцієнта тертя f від шляху тертя L при послідовних випробуваннях на тертя ковзання сталі 30Г2 з цинковими покриттями

ТДЦ покриття на шляху тертя $L=40-120$ м відрізняється великим наведеним ваговим зносом порівняно з ГВЦ покриттям, який становив $\Delta m/L=(8,5-10,4) \cdot 10^{-3}$ мг/м. Однак зі збільшенням шляху тертя до $L=200$ м знос приробленого термодифузійного покриття знижується до $m/L=3,3 \cdot 10^{-3}$ мг/м, тобто. до рівня, який можна порівняти зі зносом сталі з гальванічним покриттям. При цьому можна впевнено стверджувати, що в процесі проведених трибологічних випробувань не відбувається повного зношування покриття ТДЦ до сталевій основи внаслідок його більшої товщини. З рисунку 4.14 та таблиці 4.14 випливає, що коефіцієнт тертя даного покриття становить $f=0,42-0,48$ і, таким чином, покриття ТДЦ має нижчий коефіцієнт тертя порівняно з ГВЦ.

Рисунки 4.13, 4.14 та таблиця 4.13 показують, що гаряче покриття (ГЦ) на шляху тертя $L=40-120$ м характеризується істотно більшими значеннями зносу ($\Delta m/L=(57,3-89,1) \cdot 10^{-3}$ мг/м та коефіцієнтом тертя ($f=0,60$) ТДЦ-покриттями. При збільшенні шляху тертя до $L=200$ і $L=240$ м у зразка, підданого гарячому цинкуванню, наведений знос послідовно знижується до $\Delta m/L=38,9 \cdot 10^{-3}$ мг/м і $\Delta m/L=16,3 \cdot 10^{-3}$ мг/м⁴, а коефіцієнт зношуванням у

процесі випробування гарячого покриття та впливом на результати трибологічних випробувань матеріалу основи, що володіє підвищеною зносостійкістю та меншим коефіцієнтом тертя, ніж гаряче цинкове покриття.

Надалі при розрахунку комплексного показника якості буде обраний як показник зносостійкості коефіцієнт тертя f на шляху тертя $L=120$ м, зазначена довжина шляху обумовлена необхідністю виключити вплив основи на результати випробувань. Так, для ГЦ покриття коефіцієнт тертя f дорівнює 0,56 ГВЦ – 0,47, а ТДЦ – 0,42, що добре корелює зі значеннями твердості покриттів, наведеними в таблиці 4.12.

У розглянутих умовах сухого тертя ковзання на повітрі при використаній відносно невеликому нормальному навантаженні ($N=49$ Н) у зразків зі сталі 30Г2 з ГВЦ і ТДЦ-покриттями спостерігається нормальне механохімічне (окислювальне) зношування, при якому руйнування значною мірою пов'язане з утворенням і видаленням з поверхні зношування $о1$. Оксиди, що виникають в результаті трибохімічних реакцій, ефективно екранують контактуючі поверхні і перешкоджають їх адгезійній взаємодії. Внаслідок цього механохімічне зношування покриттів ГВЦ та ТДЦ характеризується малою інтенсивністю руйнування (Рисунок 4.13, Таблиця 4.14).

При випробуванні на тертя ковзання ГЦ покриття значною мірою розвиваються процеси схоплювання м'якої $||$ -фази з матеріалом покриття, при якому руйнування поверхні є головним чином наслідком утворення та розриву вузлів металевих зв'язків [110]. Схоплювання перешкоджає формуванню на поверхнях тертя стійких окисних плівок. Тому адгезійне зношування гарячого покриття характеризується більш швидким руйнуванням порівняно з переважно окисним зношуванням покриттів ГВЦ та ТДЦ.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						72
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

4.5. Адгезія та пористість

Відповідно до ДСТУ 9.302-88 [11] для оцінки міцності зчеплення покриття з основою необхідно нагріти зразки з покриттями з метою виявлення дефектів. При проведенні випробування методом нагрівання на жодному з трьох зразків не було виявлено здуття та відшаровування покриття (Рисунок 4.23). Отже, в умовах експерименту зчеплення всіх досліджених покриттів з основою після нагрівання залишилося досить високим, і цей показник для них має значення 1.

При визначенні пористості покриття методом занурення у спеціальний водний розчин (калій заліzosинеродистий – 3 г/дм³, хлористий натрій – 10 г/дм³, решта води) на поверхні зразка з гальванічним цинковим покриттям виявлені сині точки (Рисунок 4.26), що свідчать. На контрольованій поверхні зразків з іншими видами цинкового покриття досі не виявлено (рисунки 4.24–4.25). Отже, для ГЦ та ТДЦ покриттів показник пористості дорівнює 1, ГВЦ – 0.



Рисунок 4.23 – Зовнішній вигляд зразків із цинковими покриттями після нагрівання

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						73
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 4.24 – Зовнішній вигляд зразків із ТДЦ-покриттям після занурення у розчин



Рисунок 4.25 – Зовнішній вигляд зразків із ГЦ-покриттям після занурення у розчин

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

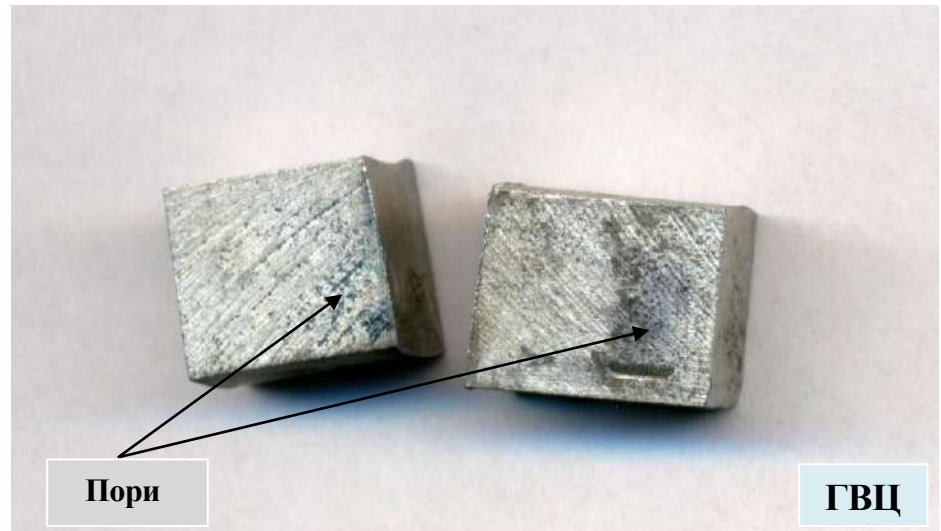


Рисунок 4.26 – Зовнішній вигляд зразків із ГВЦ-покриттям після занурення у розчин

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						75
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Основні висновки.

1. Досліджено структуру та властивості трьох видів промислових цинкових покриттів на трубних сталях 45, 30Г2, 37Г2Ф та 37Г2С різної групи міцності. Показано, що покриття мають суттєві відмінності за товщиною, твердістю, корозійною стійкістю та структурою.

2. Показано, що фазовий склад шарів ГЦ покриття в основному відповідає діаграмі стану Fe-Zn, але має деякі відмінності: у покритті не спостерігається фаза Г1, але відзначається наявність області гомогенності проміжної.

3. Виконані рентгеноструктурні дослідження ГВЦ та ТДЦ покриттів, що показали, що вони відрізняються фазовим складом: ТДЦ покриття містить фазу, що має складні кубічні ґратки.

4. Встановлена причина високої зносостійкості покриття, що має мінімальні значення наведеного вагового зносу $\Delta m/L$ і коефіцієнта тертя f , пов'язана з присутністю в поверхневих шарах покриття оксидів цинку, що виконують роль змащення.

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						76
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Література

1. Бурделюк, Л. І., & Крюкова, О. А. (2020). Характеристика сучасних методів нанесення захисних цинкових покриттів. Журнал «Технології та дизайн», № 4(37). http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2020_4_14
2. Подолян, О. О., & Тимчик, Г. С. (2020). Контроль якості монтажу муфт на магістральний трубопровід: монографія. КПІ ім. Ігоря Сікорського. https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/32610/1/Podolian_Tymchuk_2020_monograph.pdf
3. Грима, М. (2022). Методи нанесення цинкового покриття: магістерська дисертація. КПІ ім. Ігоря Сікорського. https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/57839/1/Hryma_magistr.pdf
4. Тарабарінов, П. В. (2014). Обладнання для попередження відкладень смолисто-парафінових утворень та солей на трубопроводах. Core.ac.uk. <https://core.ac.uk/download/pdf/73907226.pdf>
5. Роп'як, Л. Я. (2021). Розробка технологічних процесів зміцнення деталей покриттями та складання виробів. НУ «Львівська політехніка». <https://nung.edu.ua/person/ropyak-lyubomir-yaroslavovich>
6. Draz, U., et al. (2025). Characterization and corrosion analysis of zinc coating by electrodeposition on brass sheets and mild steel wire. Surface & Coatings Technology. <https://doi.org/...>
7. Yatsenko, E. A. (2024). Review of protective coatings for pipelines: methods of protection against corrosion of steel pipelines. International Journal of ... <https://www.sciencedirect.com/...>
8. Zhang, H., et al. (2025). Preparation and performance analysis of Zn-Ni/SiC composite coatings. Surface & Coatings Technology. <https://www.sciencedirect.com/...>
9. Al Madan, A., Hussein, A., & Akhtar, S. S. (2025). A review on internal corrosion of pipelines in the oil and gas industry. Corrosion Reviews. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2024-0114>
10. Kumar, C. M. P., et al. (2021). The effect of Zn and Zn-WO₃

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						77
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

composite nano-coatings. PMC/Applied Coatings. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

11. May, Z., et al. (2022). Recent advances in nondestructive method and ... PMC / NCBI. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9460697/>

12. Jin, H., et al. (2023). Efficient preparation of Ni-Fe-SiC pipeline internal surface strengthening and coating [abstract]. Surface & Coatings Technology.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1526612523000890>

13. "Pipeline Corrosion." (2008). Final Report. U.S. Department of Transportation / PHMSA.

<https://www.phmsa.dot.gov/sites/phmsa.dot.gov/files/docs/technical-resources/pipeline/gas-distribution-integrity-management/65996/finalreportpipelinecorrosion.pdf>

14. "Pipeline Coatings: The Ultimate Guide." (2024). Polyguard. <https://polyguard.com/blog/pipeline-coatings>

15. "Pipeline Coatings and Linings." (n.d.). Books Gateway. <https://content.ampp.org/books/book/24/chapter/2208453/Pipeline-Coatings-and-Linings>

16. Collazo, A., Díaz, B., Figueroa, R., Nóvoa, X. R., & Pérez, C. (2024). Corrosion resistance of a water-borne resin doped with graphene derivatives applied on galvanized steel. arXiv. <https://arxiv.org/abs/2401.15410>

17. Serdechnova, M., Blawert, C., Karpushenkov, S., et al. (2022). Properties of ZnO/ZnAl₂O₄ composite PEO coatings on zinc. arXiv. <https://arxiv.org/abs/2210.15443>

18. Lellig, S., Balakumar, S., Schweizer, P., et al. (2025). Designing artificial zinc phosphate tribofilms with tailored mechanical properties by altering the chain length. arXiv. <https://arxiv.org/abs/2506.13808>

19. "How internal pipe coatings affect pipeline-pumping efficiency." (2019). US Coatings Blog. <https://www.uscoatings.co/blog/internal-coatings-affect-pipeline-pumping-efficiency/>

20. (Pick any one of the earlier international ones listed previously) —

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						78
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

наприклад: Al Madan, A., Hussein, A., & Akhtar, S. S. (2025). A review on internal corrosion of pipelines in the oil and gas industry due to hydrogen sulfide and the role of coatings as a solution. Corrosion Reviews. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2024-0114>

					КРММТВА 25. 24343. 000 ПЗ	Арк.
						79
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		