

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тюменский индустриальный университет»

На правах рукописи



Кулемина Алёна Александровна

**«ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ОТЖИГЕ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ИХ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ»**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор Ковенский  
Илья Моисеевич

Тюмень - 2021

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ. . . . .	5
1 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (литературный обзор). . . . .	13
1.1 Нефтепромысловое оборудование, условия его эксплуатации и методы защиты. . . . .	13
1.2 Структура электроосажденных покрытий. . . . .	18
1.2.1 Классификация структуры гальванических покрытий. . . . .	18
1.2.2 Дефекты строения покрытий. . . . .	21
1.3 Условия формирования аморфных бинарных электролитических сплавов. . . . .	23
1.4 Адгезионная прочность покрытий. . . . .	24
1.5 Внутренние напряжения в покрытиях. . . . .	27
1.6 Формирование структуры электроосажденных покрытий при отжиге. . . . .	31
1.7 Коррозия и коррозионная стойкость электроосажденных металлов и сплавов. . . . .	32
1.8 Выводы. . . . .	34
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ. . . . .	36
2.1 Обоснование выбора покрытий. . . . .	36
2.2 Получение электроосажденных металлов и сплавов. . . . .	37
2.3 Структурные методы исследования . . . . .	40
2.3.1 Световая микроскопия . . . . .	40
2.3.2 Растровая электронная микроскопия . . . . .	40
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия . . . . .	41
2.3.4 Рентгеноструктурный анализ. . . . .	41

2.4 Методы исследования механических и эксплуатационных свойств. . . . .	42
2.4.1 Оценка коррозионной стойкости покрытий. . . . .	42
2.4.2 Определение твердости. . . . .	43
2.4.3 Определение пористости и толщины покрытий . . . . .	45
2.4.4 Оценка адгезионной прочности покрытий . . . . .	47
2.4.5 Измерение внутренних напряжений. . . . .	52
2.5 Математическое моделирование и статистическая обработка результатов. . . . .	56
3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА. . . . .	57
3.1 Структура электроосажденных металлов. . . . .	57
3.2 Внутренние напряжения в формируемых покрытиях. . . . .	61
3.3 Свойства электроосажденных металлов. . . . .	65
3.4 Коррозионная стойкость электролитических покрытий. . . . .	72
3.5 Выводы. . . . .	85
4 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН. . . . .	87
4.1 Моделирование состава электролита, для получения покрытий сплавами заданного состава. . . . .	87
4.2 Структура электролитических сплавов никель-молибден. . . . .	92
4.3 Свойства электролитических сплавов никель-молибден. . . . .	101
4.4 Выводы. . . . .	108
5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ. . . . .	109
5.1 Опытно-промышленные испытания покрытий. . . . .	109
5.2 Использование полученных результатов в учебном процессе. . . . .	112
5.3 Применение результатов исследования в научной работе. . . . .	113
5.4 Выводы . . . . .	113
5.5 Рекомендации и перспективы дальнейшей работы. . . . .	115

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. ....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОТЗЫВ О РАБОТЕ ДИСКОВЫХ ЗАДВИЖЕК. ....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ .....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ .	142

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Электроосажденные покрытия широко используются в качестве основного способа защиты материалов и придания декоративного вида деталям и узлам различного назначения. Основными металлами для нанесения покрытий в отечественной и зарубежной практике являются никель, хром, цинк, кадмий, олово, свинец, индий, серебро, золото и сплавы на их основе. Однако, работ, направленных непосредственно на повышение коррозионной стойкости поверхности изделий нефтегазового машиностроения, работающих в сложных природно-климатических условиях, значительно меньше, и большая часть их посвящена проблемам общего машиностроения.

Особенностью эксплуатации оборудования в условиях нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири является агрессивность не только почвенной среды, но и продукта перекачки – водонефтяной насыщенной газами смеси. Согласно литературным данным, из множества факторов, которые оказывают воздействие на степень активности коррозионной среды, самым значительным считается соотношение нефти и попутно добываемой воды. При увеличении содержания попутно добываемой воды в водонефтяной эмульсии происходит раздел сред, и вода становится обособленной фазой. Сама по себе нефть не является коррозионно-активной, но попутно добываемые воды оказывают существенное воздействие на оборудование промыслов. В то же время вопросы создания антикоррозионных слоев с применением электролитических покрытий изучались эпизодически.

Вследствие этого представляется целесообразным проведение расширенных исследований с использованием электролитических покрытий, адаптированных к эксплуатации в реальных природно-климатических условиях. Такой подход позволит расширить область применения

электроосажденных покрытий и получить новые данные об их структуре, механических и коррозионных свойствах.

Данная диссертационная работа направлена на решение актуальной научной проблемы и имеет важное прикладное и теоретическое значение.

### **Степень разработанности темы**

Вопросами использования электроосажденных металлов для защиты от коррозии занимались многие исследователи. Широко изучен вопрос применения таких металлов, как никель, хром, цинк и кадмий в качестве защитных покрытий [А.М. Ямпольский, И.М. Ковенский, О.Б. Гирин, Г.В. Халдеев, В.В. Поветкин, Е.В. Проскуркин, С.Ю. Киреев и др.]. Однако, все исследования проводили с применением стандартных сред, учитывающих только *pH*. Сведений о проведении исследований в реальных природно-климатических условиях с учетом минерализации коррозионной среды в литературе не представлено. Не так давно сплавы никеля с молибденом также стали интересовать специалистов с точки зрения замены хромовых покрытий [J. Halim, M.G. Pavlović, Nitin P. Wasekar, B. Łosiewicz u др.]. При этом основные исследования связаны с износостойкостью и отчасти коррозионной стойкостью этих покрытий. Малоизученным остаётся вопрос влияния отжига на защитные свойства покрытий.

### **Цель и задачи работы**

Целью работы является исследование структурных и фазовых превращений электроосажденных металлов и сплавов в процессе получения и отжига, а также их влияние на защитные свойства покрытий.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Установить закономерности формирования структуры и фазового состава электроосажденных покрытий цинком, кадмием, хромом, никелем, а также сплавами никеля с молибденом от условий получения.

2. Определить влияние состава и структуры на внутренние напряжения и коррозионную стойкость электроосажденных покрытий металлами цинком, кадмием, хромом, никелем и сплавами никеля с молибденом.

3. Установить характер воздействия термической обработки на формирование структуры и свойств электроосажденных покрытий металлами цинком, кадмием, хромом, никелем и сплавами никеля с молибденом.

4. Определить условия электроосаждения и отжига, позволяющие получать покрытия с улучшенными коррозионными свойствами для эксплуатации в природно-климатических условиях Западной и Восточной Сибири.

### Научная новизна

1. Научно обоснованы закономерности изменения структуры и свойств покрытий в процессе электроосаждения. При  $E < 0,33 E_{np}$  (где  $E$  – перенапряжение на катоде, а  $E_{np}$  – перенапряжение, соответствующее максимальной плотности тока) в покрытиях образуется моноблочная структура. В условиях осаждения ниже  $(0,7-0,6) E_{np}$  формируется субзеренная структура. В электроосажденных покрытиях хромом и никелем, полученных при перенапряжениях  $E = 0,9 E_{np}$ , образуется ячеистая структура. У электроосажденных покрытиях цинком и кадмием даже при высоких перенапряжениях ячеистая структура не формируется. При перенапряжениях близких к предельным сохраняется субзеренная структура. Повышение величины перенапряжения приводит к снижению коррозионной стойкости получаемых покрытий вследствие диспергирования и увеличения активных центров коррозии.

2. Показано, что электроосаждённые покрытия хромом и никелем после рекристаллизационного отжига от температуры  $0,2T_{nl}$  изменяют ячеистую структуру на субзеренную. Дальнейший отжиг при температуре свыше  $0,25T_{nl}$  вызывает аномальный рост рекристаллизованных зерен. Отжиг покрытий

хромом и никелем, имеющих после электроосаждения субзернистую структуру, при температурах  $0,2T_{пл}$ , вызывает полигонизацию, а при повышении температуры – рекристаллизацию. В электролитических покрытиях цинком и кадмием вследствие низкой температуры плавления возврат и рекристаллизация протекают в процессе осаждения.

3. Установлено, что повышение содержания молибдена в покрытиях из сплавов никеля с молибденом приводит к изменению фазового состава в следующей последовательности: кристаллическое состояние (до 25%  $Mo$  по массе) – аморфно-кристаллическое (от 25 до 30%  $Mo$ ) – аморфное (свыше 30%  $Mo$ ). Аналогичные изменения фазового состава происходят при повышении перенапряжения на катоде при электролизе (при  $E=(0,33-0,66)E_{np}$ ).

4. Показано, что отжиг электролитических покрытий сплавами никеля с молибденом приводит к выделению интерметаллидной фазы при содержании молибдена 25% и более. Это способствует снижению коррозионной стойкости, однако, сплавы с содержанием более 30% молибдена, имеющие аморфное строение, имеют высокую коррозионную стойкость.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. В работе получены данные о зависимости скорости коррозии электролитических покрытий кадмием, цинком, никелем, хромом и сплавами никель-молибден от условий их получения и термической обработки, которые упрощают выбор материалов покрытий в зависимости от условий эксплуатации. Установлено, что одним из ключевых факторов, влияющих на скорость коррозии в попутно добываемой воде нефтяных месторождений, является  $pH$  среды. Наилучшей коррозионной стойкостью в попутно добываемых водах с  $pH$  4,6 и суммарной минерализацией 296,234 г/л обладают покрытия цинком и кадмием. В покрытиях никелем и хромом коррозионная стойкость при данных условиях имеет минимальное значение. При увеличении  $pH$  и снижении минерализации воды результат обратный: коррозионная



стойкость кадмия и цинка имеет минимальные значения, а у покрытий хромом и никелем - максимальные.

2. Определены условия получения защитных покрытий и проведена промышленная апробация электроосажденных покрытий на нефтепромысловом оборудовании, эксплуатируемом на Кальчинском месторождении. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний ПАО «Тюменские моторостроители» принял рекомендации по внедрению новой технологии получения электролитических покрытий. Внесены изменения в технологию изготовления запорной арматуры (дисковой задвижки), добавлена операция электроосаждения хромом.

3. Разработана установка для определения внутренних напряжений. На установку получено Свидетельство на полезную модель № 26848. Данная установка позволяет оценить тип возникающих внутренних напряжений при получении покрытий методом голографической интерферометрии.

4. Результаты исследований используются при проведении лекционных занятий и лабораторных практикумов в спецкурсе «Функциональные покрытия», разработанного для обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

### **Методология и методы исследования**

Получение покрытий проводили в заводских и лабораторных условиях. Твердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе *Olympus GX51F*, электронных микроскопах *JEOL JSM-6510A* (растровая микроскопия) и *Philips CM-12* (просвечивающая микроскопия). Внутренние напряжения определяли на специально разработанной лабораторной установке. Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом путём погружения полученных образцов в стандартные среды и в среды, состоящие из

попутнодобываемых вод месторождений Западной и Восточной Сибири (Кальчинское, Еты-Пуровское и Куюмбинское месторождения).

Обработку результатов экспериментов проводили с применением программ *SPSS Statistics*, *Excel*.

### **Положения, выносимые на защиту**

На защиту выносятся следующие результаты исследований:

1. В покрытиях металлами, имеющими различную температуру плавления, при электроосаждении в зависимости от величины предельного тока, формируются различные типы структур – моноблочная, субзёрненная или ячеистая.

2. В процессе отжига покрытий хромом и никелем протекает полигонизация, а затем рекристаллизация, вызывая изменение ячеистой структуры на субзёрненную.

3. В электролитических покрытиях из сплавов никеля с молибденом при повышении содержания молибдена фазовый состав изменяется в последовательности: от кристаллического через аморфно-кристаллическое к аморфному, как при отклонении условий электроосаждения от равновесных.

4. Отжиг электролитических покрытий из сплавов никеля с молибденом, содержащих 25 % молибдена, приводит к выделению интерметаллидной фазы, что способствует снижению коррозионной стойкости. При содержании молибдена более 30% покрытия имеют аморфное строение и сохраняют высокие защитные свойства.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Все результаты экспериментальных исследований получены с использованием современного аналитического оборудования. Представленные в работе численные значения результатов исследований основаны на

применении статистических методов определения погрешности измерений. Достоверность результатов обеспечивалась применением взаимодополняющих методов структурных исследований и математического моделирования. Все результаты диссертационной работы были получены на основании материалов экспериментальных исследований и согласуются с теоретическими положениями, представленными в отечественных и зарубежных источниках.

Основные тезисы диссертации были опубликованы в статьях в рецензируемых журналах, апробированы на конференциях Международного и Всероссийского уровня. Среди них: Всероссийский конгресс молодых учёных ИТМО (г. Санкт-Петербург, 2016-2019 гг.), Международная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (г. Екатеринбург, 2017-2018 гг.), Уральская школа металловедов-термистов (г. Киров, 2004, г. Магнитогорск, 2018), Международная конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование» (г. Минск, 2016), Международная конференция «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 2007-2018 гг.); Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (г. Екатеринбург, 2016), «Техника и технологии машиностроения» (г. Омск, 2015), Международная конференция «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (г. Томск, 2018 г), Национальная с международным участием конференция «Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна (опыт, инновации)» (г. Тюмень. 2019), Международная конференция молодых исследователей им. Д.И. Менделеева (г. Тюмень, 2016-2020 гг.).

**Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, решаемых в диссертационной работе, их реализации, выполнении математического моделирования эксперимента, его проведении; обработке, анализе и обобщении результатов исследований; обсуждении и формулировке положений, выносимых на защиту; подготовке к публикации научных статей и докладов, выступлении на научно-технических конференциях.**

## **Структура и объем научно-квалификационной работы**

Общий объем диссертационной работы составляет 133 страницы. В её состав входит введение, четыре главы, заключение, список литературы и три приложения на 10 листах. В основной части диссертационная работа содержит 36 иллюстрации, 13 таблиц, 150 источников литературы.

# **1 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (литературный обзор)**

## **1.1 Нефтепромысловое оборудование, условия его эксплуатации и методы защиты**

Нефтепромысловое оборудование, представляющее собой комплекс продукции нефтяного машиностроения, включает в себя машины для бурения и ремонта скважин, ведения геофизических и геологических изысканий, добычи, транспортировки и переработки углеводородов, насосно-компрессорные станции, теплообменники и резервуарный парк. Сюда же относятся металлопрокат, трубы, трубопроводная и дорожно-строительная техника, электрооборудование, оборудование, применяемое для герметизации и обвязки устья скважин, регулирования дебета жидкости, производства исследований на глубине скважин и технологических операций [2].

В условиях Западной и Восточной Сибири на нефтепромысловое оборудование действует ряд факторов таких как, среднегодовая амплитуда температур, достигающая 80-90 °, высокая обводненность скважин и, как следствие, высокая коррозионная агрессивность извлекаемой водонефтяной эмульсии [1].

В зависимости от технологических условий эксплуатации используют различные способы защиты оборудования от коррозии, однако универсального, применимого на всех этапах процесса добычи, транспортировки и переработки, не существует.

Российские и зарубежные нефтяные компании для борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования применяют три основных метода защиты: технологический, физический и химический [3].

Использование ингибиторов коррозии относят к химическим методам защиты, к технологическим - конструктивное воздействие на коррозионные

факторы в скважине, такие как ограничение водопритока, ограничение доступа кислорода, уменьшение скорости потока, температуры пластовой жидкости и прочее, к физическим - применение протекторной защиты, коррозионностойких материалов, а также использование защитных покрытий.

Каждый метод, применяемый для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии, характеризуется своими особенностями, преимуществами и недостатками.

Химические методы базируются на применении химреагентов - ингибиторов коррозии. Классификация ингибиторов приведена на рисунке 1.1

Особенности применения ингибиторов разного типа основаны на их химических свойствах: барьерные ингибиторы образуют пленки различного рода на поверхности оборудования; нейтрализующие – изменяют  $pH$  среды; удаляющие - уничтожают компоненты – агрессоры, находящиеся в среде; биоциды, относящиеся к прочим ингибиторам, подавляют действие сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ).

Объекты и способы подачи ингибиторов коррозии приведены на рисунке 1.2.

К физическим методам защиты относят применение коррозионностойких материалов, включающих в себя легированные стали и сплавы. Примером использования коррозионностойких материалов является изготовление электроприводных центробежных насосов (ЭЦН) со ступенями из материала нирезист, содержащего до 30% никеля, 5% хрома, 5,5% кремния, 1,0% марганца и 2,6% углерода. Изготовление конструктивных элементов из подобных материалов повышает стойкость к коррозии и снижает отложение солей, однако, их применение заметно повышает стоимость оборудования. Классификация материалов, применяемых для повышения коррозионной стойкости оборудования, приведена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.1 - Классификация ингибиторов коррозии на основе механизма их действия

Объект	Скважина	Пласт
Способ подачи реагента	Дозирование с помощью устьевых дозаторов в затрубное пространство	Задавка в пласт добывающих скважин
	Дозирование с помощью устьевых дозаторов в заданную точку по капилляру	Дозирование с помощью устьевых дозаторов в затрубное пространство
	Периодическая закачка в затрубное пространство с помощью реагентов	Дозирование с помощью устьевых дозаторов в затрубное пространство
	Применение погружных скважинных контейнеров с реагентами	
	"Загрузка" в зумпф капсулированного реагента	

Рисунок 1.2 - Объекты и способы подачи ингибиторов коррозии

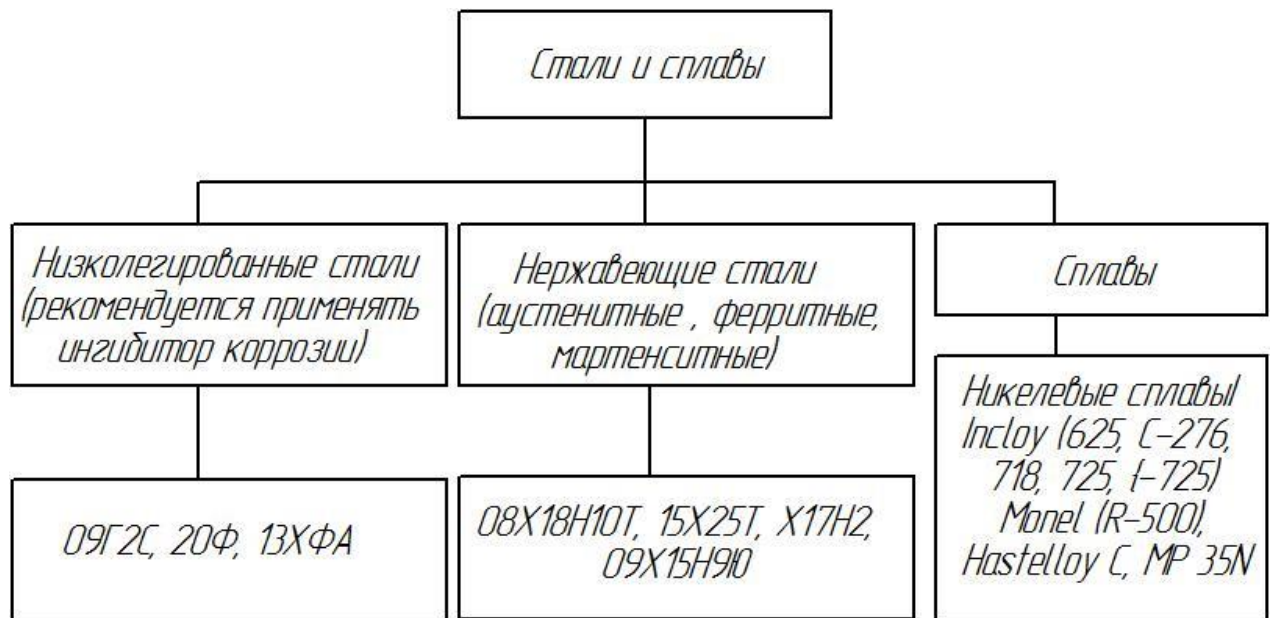


Рисунок 1.3 – Классификация коррозионностойких материалов



Физические методы борьбы с коррозией включают в себя применение полимеров. К преимуществам такого метода относится: стойкость материала к коррозии, малая плотность и, как следствие, малый вес изделия, низкая адгезия материала, отсутствие гальванопар между материалами, невысокая стоимость. К недостаткам следует отнести невысокую износостойкость и неотработанность технологии повторного применения полимеров после эксплуатации в условиях Западной и Восточной Сибири.

Также к физическим методам относится протекторная защита, основным преимуществом которого является относительно невысокая стоимость и, при условии правильного подбора, продолжительность срока эксплуатации до 5 лет. К недостаткам относятся увеличение габаритов установок и повышенные требования к подбору протектора. Для корректного подбора протектора нужна полная информация об электрохимических свойствах защищаемого материала, о свойствах коррозионной среды, форме и размерах защищаемого устройства, физических свойствах потока и других факторах.

Применение защитных покрытий также относится к физическим методам защиты. Покрытия, наносимые на изделия нефтепромыслового оборудования, могут быть полимерными (эпоксидные, нейлоновые, полиуретановые и другие), а также металлические, наносимые различными методами (гальванические, плазменные, электродуговые и другие)

Существует несколько специализированных технологий нанесения покрытий из нержавеющей сталей на железной, никелевой основе, твердых сплавах, различных защитных металлах, обладающих высокой коррозионной стойкостью.

## 1.2 Структура электроосажденных покрытий

### 1.2.1 Классификация структуры гальванических покрытий

Структура гальванических покрытий напрямую зависит от режимов электроосаждения и природы осаждаемых металлов [3]. Опираясь на функциональное назначение осадков, в промышленности стремятся к получению равномерных по толщине плотных мелкокристаллических покрытий, имеющих хорошую адгезионную прочность. Для качественных покрытий характерна малая пористость, хорошая коррозионная стойкость, повышенная твердость и износостойкость, декоративный внешний вид [5, 6].

Результаты многочисленных исследований говорят о существенных отличиях в структуре электроосажденных и металлургических металлов и сплавов. Для гальванических покрытий характерны слоистость, изменение структурных характеристик по толщине, высокая дисперсность и наличие большого количества дефектов атомно-кристаллического строения. Эти и многие другие особенности строения обуславливают структурнозависимые свойства гальванических покрытий [7, 8].

Существует несколько основных признаков классификации структуры гальванопокрытий [4], на рисунке 1.4 приведен один из видов их классификации [9, 10].

По однородности различают покрытия равнозернистые и неравнозернистые. Что касается электроосажденных покрытий, то в большинстве своем их структура – равнозернистая.

В зависимости от абсолютного размера зерен различают: крупно-, средне- и мелкозернистые покрытия. Покрытия принято называть мелкозернистыми, если размеры их кристаллитов  $10^{-5}$  см и менее, среднезернистыми –  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  и крупнозернистыми  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  см [11, 12]. Если покрытие имеет размер кристаллитов, не превышающий 100 нм, то оно считается нанокристаллическим

и, согласно структурной классификации, находится между покрытиями, имеющими кристаллическую структуру и аморфными [13, 14].

Форма кристаллитов электроосажденных покрытий имеет большое значение в характеристике структурного состояния. Зерна могут быть различного вида: равноосные, игольчатые и пластинчатые. Равноосные зерна имеют сопоставимые размеры по трем направлениям, образуются, как правило, в покрытиях, получаемых из электролитов, содержащих коллоидные частицы и поверхностно-активные вещества, представляющие собой комплексные соединения [9, 15]. Покрытия кадмием и цинком, осажденные из сернокислых электролитов, имеют характерную пластинчатую структуру [10]. Игольчатая структура характерна для покрытий медью [9, 10].

Формирование столбчатой или слоистой структуры электроосажденных покрытий зависит от расположения наиболее плотноупакованных плоскостей кристаллитов. Грань с наиболее плотной упаковкой вызывает боковой рост, если растет параллельно подложке. Рост по нормали наблюдается тогда, когда грань с плотной упаковкой грань образуется по нормали к подложке. В случае, когда скорость роста кристаллов превышает скорость их зарождения, образуются ультрадисперсные покрытия с хаотичной ориентацией зерен [10].

В зависимости от ориентации кристаллитов различают следующие возможные условия образования структур:

- зерна не имеют взаимосвязанных кристаллографических направлений - неориентированные;
- большинство зерен имеют единое кристаллографическое направление – ориентированные;
- большинство зерен имеют несколько направлений ориентации – полиориентированные [12, 15, 16, 17];

В зависимости от внутреннего строения кристаллитов возможны следующие формы образования структур: субзеренные структуры; моноблочные структуры, представляющие собой крупные зерна без фрагментации; структуры с двойниковым строением [14].

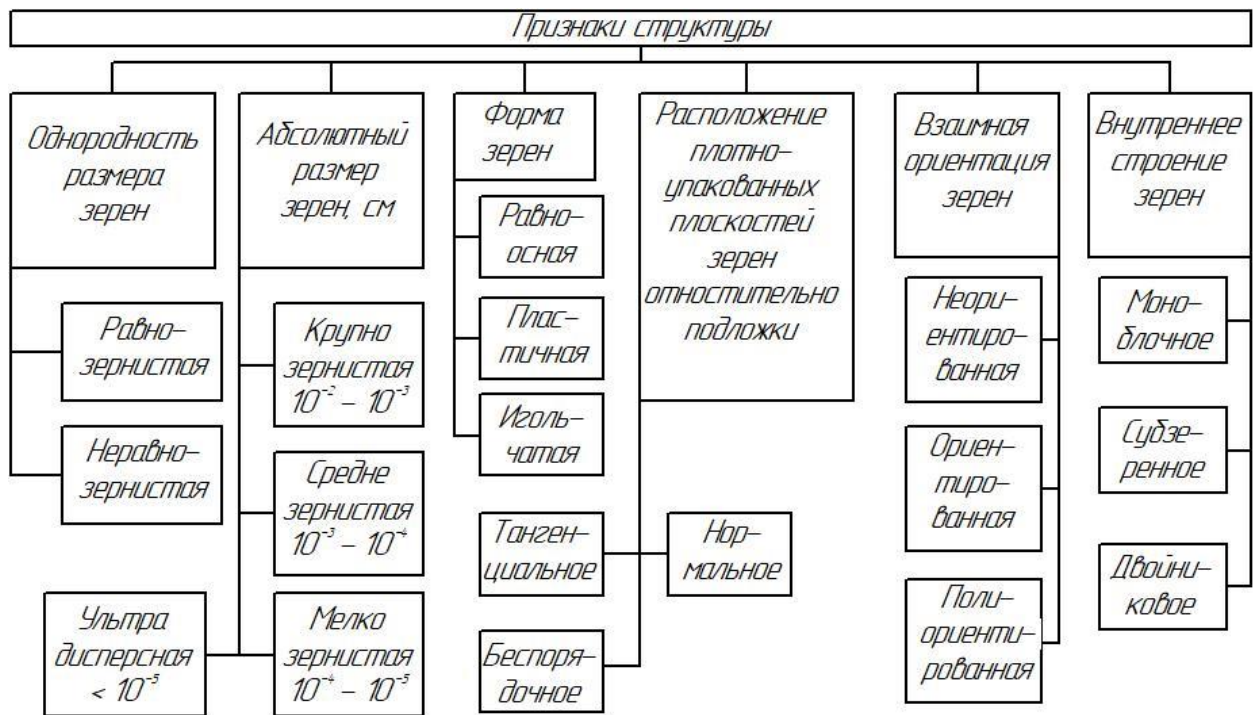


Рисунок 1.4 – Классификация кристаллических структур электролитических покрытий

В гальванических покрытиях с ГЦК решеткой довольно часто встречается двойники. Причем, такое строение чаще всего наблюдается в осадках, формирующихся по механизму слоистого роста. Ультрадисперсные осадки, не имеющие упорядоченной ориентации, являют собой монокристаллическую структуру. В покрытиях кадмия, железа чаще образуются субзеренные границы дислокационного типа, двойникование практически не встречается [12, 13, 16].

### 1.2.2 Дефекты кристаллического строения покрытий

Дефекты кристаллического строения являются неотъемлемой частью формирования структуры осадка. Они возникают на разных стадиях формирования покрытий и подразделяются на наследственные, ростовые и послекристаллизационные. Количество и характер структурных дефектов определяются природой металла и условиями электролиза [12, 18, 19].

Точечные дефекты оказывают влияние на многие свойства электролитических сплавов из-за своей значимости в диффузионных процессах, например, число вакансий может превышать равновесную концентрацию, особенно в осадках железа, хрома, никеля, меди [16, 19, 20]. Вакансии весьма подвижны, в связи с этим их довольно трудно наблюдать прямым способом. Ввиду этого получило распространение косвенное изучение по тому воздействию, которое оказывается ими на свойства гальванических покрытий [20, 21, 22].

В качестве примесных атомов в гальванических покрытиях наиболее часто присутствуют атомы водорода и атомы металлов, входящих в состав электролитов. Они образуют комплексы с вакансиями, т.к. энергия связи этих дефектов довольно мала. Межузельные атомы наиболее часто встречаются в легкоплавких покрытиях [22, 23].

В гальванических покрытиях распространенным типом линейных дефектов являются дислокации. Учитывая их плотность ( $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) [6, 19, 23] во многих электроосажденных покрытиях, можно провести аналогию с

сильно деформированными металлами. Характер дислокационной структуры тесно связан с основными процессами роста покрытий [24, 24, 26]. Существует несколько причин возникновения дислокаций на начальных стадиях электрокристаллизации, которые приводят к нарушению ориентации зародышей. Среди таких причин выделяют наличие дефектов подложки и их прорастание, несовершенное нарастание слоев образующихся зародышей на подложке, плохая подготовка поверхности катода. На последующей стадии образования кристаллической структуры возникновение дислокаций обусловлено некогерентным срастанием отдельных зародышей, нарастанием слоев, выделением второй фазы, а также включением в растущее покрытие примесей или легирующих элементов. Дислокации, образующиеся в этом случае, имеют ростовое происхождение [25, 26, 27].

Характер дислокационной структуры имеет тесную связь с основными процессами роста покрытий [25, 26, 27]. При рассмотрении кристаллитов, растущих по механизму периодического слоеобразования, следует отметить, что основная часть дислокаций расположена по границам субзерен или слоев роста. Междислокационное расстояние обратно пропорционально увеличению угла разориентировки соседних субзерен. По границам субзерен плотность дислокаций значительно выше, чем в объеме [24, 25].

В электролитических покрытиях встречаются и поверхностные дефекты, такие как границы зерен и субзерен, дефекты упаковки [19, 23]. Особенности формирования электроосажденных покрытий с ГЦК и ГПУ решетками, зачастую приводят к появлению поверхностных дефектов деформационного типа и двойникованию. Данное явление обусловлено нарушением последовательности расположения атомных слоев [26]. Механизм образования двойников в электроосажденных покрытиях можно описать попаданием зародышей в двойниковое положение, относительно предшествующего слоя, связанное с несогласованным зародышеобразованием [4, 28, 29].

Менее распространёнными в гальванических покрытиях являются дефекты упаковки. Но вероятность появления таких дефектов невелика и чаще

наблюдается образование двойников. При введении адсорбирующих добавок концентрация дефектов упаковки увеличивается [23, 27, 30].

### **1.3 Условия формирования аморфных бинарных электролитических сплавов**

Факторами, опережающими характер кристаллической структуры получаемых сплавов, являются химический состав и показатель поляризации катода. Дисперсность и дефектность структуры независимо от происхождения осаждаемых элементов увеличивается с повышением степени поляризации катода или показателя легирования основного металла дуальным компонентом [31, 32, 33].

Достигая максимального насыщения легирующего элемента, решётка основного металла становится метастабильной. Трансформация покрытий от кристаллического состояния к аморфному происходит только при условии изменения решётки основного материала на 0,6 – 1% [34, 35, 36].

Движение к аморфному состоянию побуждает включение в покрытия элементов неметаллической природы. В результате чего происходит диспергирование структуры покрытий и формирование ярко выраженной граничной зоны между разориентированными зёрнами [36, 37].

В процессе аморфизации сплавов при высоком содержании неметалла в растворе их ионы адсорбируются на изначально осажденный слой атомов металла. После разряда ионов на поверхности катода концентрация атомов неметалла становится настолько велика, что она не позволяет атомам металла сформировать кристаллическую решетку. Это влечет за собой формирование аморфной структуры [38, 39].

Оценка влияния концентрации тугоплавкого элемента приведена в литературе [40, 41] на примере электрокристаллизации сплавов железа с содержанием молибдена 20%. Показано, что на электроде происходит формирование ультрадисперсных блестящих покрытий, которые образованы

кристаллитами, не имеющими чёткой ориентации и имеющими размеры, не превышающие 0,05 мкм. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают, что аморфное состояние сплава, содержащего порядка 20% *Mo*, достигается путем диспергирования его кристаллической структуры. Показано, что при переходе к отрицательным потенциалам электроосаждения диспергирование приводит к нарушению периодичности кристаллической структуры получаемых осадков. Данное явление становится причиной возникновения аморфной составляющей при данных режимах [42].

Влияние концентрации неметалла в процессе аморфизации сплавов *Ni-P* изложено в источниках [43, 44, 45].

#### **1.4 Адгезионная прочность покрытий**

Адгезионная прочность покрытий или прочность сцепления материалов подложки с наносимым покрытием, является одной из главных характеристик, определяющих возможность эксплуатации изделий. Оценивается адгезионная прочность в первую очередь визуально. Основными признаками низкой адгезии считается наличие пузырей, вздутий и локальных отслоений. Данные виды дефектов могут появляться на различных стадиях получения, обработки и эксплуатации покрытий.

Причиной возникновения таких дефектов могут быть газовые пузыри, включения примесей при формировании покрытий, активное выделение водорода и иных газов при нагреве покрытий, высокие внутренние напряжения и прочее. В производственных условиях сложно установить истинную причину возникновения дефектов, поэтому считается, что все эти дефекты возникают из-за недостаточного сцепления материала покрытия с основным металлом.

Для предотвращения обозначенных выше дефектов предъявляются следующие требования к поверхности покрываемого материала: она должна быть чистой, однородной, без следов загрязнений, не должно быть инородных включений, плёнов. В литературе широко описаны сложности при нанесении



покрытий на такие металлы, как алюминий, магний, никель, титан, хром, которые имеют прочные оксидные пленки. Имеются сложности при нанесении прочно сцепленных покрытий на сплавы с высоким содержанием молибдена, никеля и хрома. Неоднородность поверхности может быть объяснена химическими реакциями, происходящими в процессе технологической подготовки, а также насыщением электролита примесями в процессе электроосаждения.

Чтобы добиться требуемой чистоты поверхности, на практике применяется специальная предварительная подготовка, предшествующая нанесению покрытий. Используются различные приемы обезжиривания, травления, активации, нанесения подслоев.

А. Хасуй в своих работах придавал большое значение механическим связям при получении прочносцепленных покрытий, например, путем повышения шероховатости поверхности основного материала пескоструйной обработкой [46]. Возникающий так называемый анкерный эффект безусловно повышает сцепление основного металла и покрытия, но в ряде литературных источников отмечено, что наиболее важную роль играют силы химического взаимодействия компонентов металлов, вступающих в контакт. Несмотря на отсутствие достоверной методики оценки сил Ван-дер-Ваальса, считается, что они также оказывают влияние на прочность сцепления материала подложки с покрытием.

В целом, для обеспечения хорошего сцепления основного металла и покрытия необходимо выполнить ряд условий: правильно выбрать материал и толщину наносимых покрытий (учитывая условия эксплуатации изделий и требования к получаемой структуре), соблюсти технологическую подготовку изделия к нанесению покрытий, использовать исправное, хорошо отрегулированное оборудование [47, 48].

В литературе отмечаются различные аспекты прочности сцепления. В частности, отмечают, что необходимо учитывать адгезию покрытия к подложке, которая и представляет собой основную долю сил сцепления.

Некоторые исследователи считают, что повышение величины адгезии происходит тогда, когда кристаллическое строение основного и осаждаемого металлов идентично и отличие параметров решеток не превышает 2,5-12 % [47, 49]. Например, нанесение меди на латунную подложку, или оловянных покрытий на медную основу и тому подобные сочетания. Основываясь на имеющихся сведениях, становится понятным технологический прием нанесения подслоя из меди перед нанесением ряда других покрытий. В то же время известны металлические контактные пары, имеющие разное кристаллическое строение, при этом получаемые электроосажденные покрытия имеют высокую адгезионную прочность, например, нанесение цинка на стальную подложку.

Отсюда следует вывод, что сродство структуры наносимого металла и материала подложки для получения прочно сцепленных с основой гальванических покрытий не является единственным и неизменным условием. Более важной можно считать склонность металлов, образующих систему подложка - покрытие, к взаимной диффузии вследствие образования твердых растворов.

Возникающие в процессе электроосаждения внутренние напряжения также оказывают существенное влияние на прочность сцепления покрытия с основой [47, 48, 49]. При превышении внутренних напряжений над силами сцепления основы и покрытия в процессе эксплуатации может возникать отслоение осадков. К примеру, при циклическом знакопеременном изгибе может наблюдаться отслаивание покрытий никелем, имеющих толщину 9-12 мкм, а при снижении толщины до 1-3 мкм, при котором уменьшаются внутренние напряжения, данный дефект не возникает [49, 50].

Согласно литературных данных, при меньших плотностях тока в процессе нанесения покрытий наблюдается лучшее сцепление с основой. Повышение плотности тока и, как следствие, большие скорости осаждения с применением специальных добавок могут оптимизировать процесс

электроосаждения, однако следует обратить внимание при этом на качество сцепления покрытия с основой.

### 1.5 Внутренние напряжения в покрытиях

Внутренние напряжения являются значимой характеристикой электроосажденных покрытий.

Зависимость внутренних напряжений в гальванических покрытиях от условий электролиза широко описаны в литературе [5, 51, 52, 53]. Чаще предполагается связь между образованием метастабильных фаз, включением в осадки водорода, интеграцией кристаллитов и особенностей дислокационной структуры с появлением внутренних напряжений. Однако большинство авторов сходится на том, что основной причиной возникновения внутренних напряжений в электроосажденных покрытиях являются точечные дефекты - вакансии и межузельные атомы [52, 53]. Знак внутренних напряжений (растяжения или сжатия) и преобладающий дефект в структуре осадков обусловлены условиями электролиза и свойствами металла. Осуществлять контроль и регулировку внутренних напряжений и получать малонапряженные осадки возможно изменением соотношения дефектов и их концентрации.

В работах Ю. Д. Гамбурга [18, 54, 55, 56] отмечается, что электролитические покрытия после осаждения находятся в сжатом либо растянутом состоянии. Сжатые или растянутые покрытия оказывают обратнопропорциональное воздействие на подложку. Растягивающим напряжениям, как правило, подвержены гальванопокрытия железом, родием, марганцем, сплавами золота, кобальта и ряда других металлов. При показателях внутренних напряжений, превышающих 200 МПа, зачастую происходит растрескивание осадков. Однако данное явление зафиксировано для покрытий, имеющих толщину не менее 9 мкм. Легкоплавкие металлы, такие как олово, висмут, цинк и свинец, характеризуются внутренними напряжениями сжатия. Наиболее распространённым видом дефекта в таких осадках является

отслаивание их от подложки и вспучивание, а не растрескивание, как в предыдущем случае.

От условий электроосаждения коэффициент внутренних напряжений, возникающих в покрытиях, имеет превалирующую зависимость. Чаще всего наблюдается обратнопропорциональная зависимость внутренних напряжений от температуры и плотности тока и прямая пропорциональная зависимость от  $pH$  электролита. Возможность вариации режимов электролиза позволяет существенно снизить внутренние напряжения, возникающие в покрытиях. Значение показателей внутренних напряжений превалирующим образом зависят от конгломерации металлических и неметаллических примесей. Релаксация напряжений под действием внешних слоёв осадков происходит в нижних слоях покрытий пропорционально их утолщению. Таким образом, внутренние напряжения в поперечном сечении покрытий уменьшаются от подложки к поверхности получаемого осадка [57, 58].

Причины возникновения внутренних напряжений достаточно разнообразны. Они могут возникать в момент срастания участков, возникших на первом этапе электрокристаллизации. Имеются данные, что внутренние напряжения возрастают при слиянии нескольких зародышей в один кристалл. Следует также отметить, что участки покрытия до слияния обычно имеют напряжения сжатия, характеризующиеся наличием сил поверхностного натяжения, а после интеграции напряжения меняют характер на противоположный [59].

Вместе с этим внутренние напряжения коррелируют с избыточной энергией решетки, что определяется запасом упругих деформаций вследствие перенапряжения при электроосаждении металлов. Таким образом, наибольшие внутренние напряжения в осадках возникают при осаждении на режимах, близких к предельным. Внутренние напряжения можно трактовать как термические, если принят возможным механизм перехода энергии возбужденного иона в кристаллическую решетку. Соотнося перенапряжение с термическим воздействием, считаем, что температура внешних слоев решетки

переходит от повышения к понижению и данные слои становятся растянутыми.

Как правило, электролит содержит достаточно большое количество примесей, а подложка - несовершенное строение, вместе они оказывают влияние на процесс осаждения и являются дополнительной причиной возникновения внутренних напряжений обоих знаков. На возникновение макронапряжений помимо присутствия примесей как таковых, влияют послеэлектролизные изменения состояния примесей. В результате чего напряжения микромасштаба трансформируются в макронапряжения [53].

Характерное место среди интегрирующихся в осадки веществ занимает водород. Этот элемент, растворенный в покрытии, диффузионным способом перемещается из покрытия на поверхность либо в основу. Создаются условия для развития внутренних напряжений растяжения в результате уменьшения общего объема. В то же время водород может собираться в микропорах осадка, побуждая в этом случае напряжения сжатия.

Таким образом, примеси и добавки неоднозначно влияют на характер внутренних напряжений, вызывая как их снижение, так и повышение. Напряжения уменьшаются в ситуации, когда влияние добавок диаметрально по сравнению с другими факторами. Типовым случаем снижения растягивающих напряжений в осадках является добавка сахарина в электролит никелирования.

Влияние примесей и точечных дефектов атомно-кристаллического строения аналогично по своей природе. Таким образом, межузельные атомы вызывают минусовые напряжения (сжатие), а микропустоты и вакансии стимулируют развитие положительных напряжений (растяжение) [52, 54].

Всего в источниках выделяют три типа электролитических сплавов в зависимости от их природы: компоненты обособлено осаждаются с положительными внутренними напряжениями; с отрицательными внутренними напряжениями; индивидуальные, осадки которых имеют внутренние напряжения разных знаков, как положительные, так и отрицательные.

В случае параллельного осаждения компонентов, являющихся тугоплавкими металлами, как правило, происходит дифференциация структуры

покрытий и, как результат, возрастание внутренних напряжений по модулю. Одним из таких примеров является возрастание напряжений растяжения от 80 до 650 МПа в покрытиях в сплавах железо-никель с повышением концентрации железа от 10 до 75% при одинаковой их толщине [51, 60].

Если соосаждение второго компонента приводит к формированию двухфазных систем, то получаемые на катоде покрытия обычно характеризуются повышенным уровнем внутренних напряжений по сравнению с однофазными, например, в сплаве никель-кобальт, полученном из сульфатного электролита [51]. Это связано с ультрадисперсностью двухфазных сплавов, а также дефектностью их кристаллитов.

Сплавы, компоненты которых имеют индивидуальные осадки, сопровождающиеся выделением внутренних напряжений разных знаков, представляют особый интерес. Напряжения сжатия, вызываемые межузельными атомами, компенсируются растягивающими напряжениями, вызываемыми вакансиями, в результате чего покрытия, получаемые, в этом случае являются малонапряженными [61].

Малонапряженные покрытия можно получать, регулируя подбор добавок, веществ как органического, так и неорганического происхождения, вводимых в электролит. При этом на величину и знак напряжений действуют следующие факторы: увеличение числа дефектов решетки, ввиду диспергирования структуры осадка; компенсация или катализация воздействия указанных дефектов, включающихся в решетку основного металла атомов второго вещества.

Термообработкой покрытий можно уменьшить внутренние напряжения без введения в электролит присадок при стационарных условиях электролиза. Данный способ снятия внутренних напряжений представляется наиболее перспективным для широкого использования в производстве [60].

## 1.6 Формирование структуры электроосажденных покрытий при отжиге

Эксплуатация изделий с нанесенными покрытиями зачастую связана с их работой в условиях повышенных температур или с применением термической обработки, как технологической операции изготовления деталей для стабилизации механических свойств. Проведение исследований в области изучения внутреннего строения и характеристик электроосажденных покрытий на различных этапах отжига имеет важное практическое значение [55, 60, 62].

С большей скоростью и полнотой протекают процессы отжига при отжиге металлов различных групп по сравнению с естественным старением. На стадиях отпуска в виду малой энергии активации концентрация точечных дефектов стремиться к равновесной [63].

При  $T > 0,1T_{nl}$  в электроосажденных покрытиях происходит отдых и полигонизация, что приводит к повышению их твердости, упругости, прочности и пластичности. Данный эффект наиболее ярко заметен в осадках, формирующихся с четко выраженной ячеистой структурой.

По данным просвечивающей электронной микроскопии хорошо оформленные субзерна формируются в результате низкотемпературного отжига, после которого объемные стенки ячеек становятся узкими. У многих сплавов с увеличением степени легирования возрастает эффект упрочнения при отжиге [64, 65].

Упрочнение гальванических покрытий в температурном диапазоне до  $0,2T_{nl}$  объясняется структурными особенностями, в частности, высокой подвижностью дислокаций при протекании процессов полигонизации и фиксацией их в устойчивых конфигурациях атомами примесей, входящих в состав электролитов (к примеру, наличие марганца, хрома, никеля, меди и других компонентов в электролите железнения).

Максимальное значение прочностных и пластических характеристик достигается после отжига, когда коррозионная стойкость имеет минимальные

значения [65]. Увеличение активных центров коррозии (дефектов кристаллического строения) на стадиях полигонизации является основной причиной такой реакции.

При отжиге гальванических покрытий, получаемых из электролитов, применяемых на производстве, фиксируется некоторое упрочнение. Данная особенность характерна для электроосажденных хрома, никеля и их сплавов. В связи с этим открываются новые возможности для повышения прочностных характеристик покрытий при помощи термической обработки. Применение дорекристаллизационного отжига позволяет повысить твердость до 2,0 ГПа. Особенностью данной термической обработки является повышение пластических свойств покрытий. Такой эффект может быть объяснен миграцией водорода из покрытия в подложку или на поверхность, ввиду того, что содержание водорода в электроосажденных покрытиях может достигать 0,2-0,3 см<sup>3</sup>/г. Варьирование температурой и параметрами отжига позволяет выбрать оптимальный режим дорекристаллизационного отжига для наилучшего сочетания свойств. Например, для одновременного повышения твердости и пластичности электроосажденных хромовых покрытий может быть рекомендован температурный интервал отжига  $(0,27—0,32)T_{пл}$  с выдержкой 1,5 - 2,0 ч [65].

## **1.7 Коррозия и коррозионная стойкость электроосажденных металлов и сплавов**

Коррозионные процессы, протекающие в металлах и сплавах, принято классифицировать по различным признакам [67, 68]:

- коррозия атмосферная, подземная, биокоррозия, газовая, коррозия в электролитах и неэлектролитах, коррозия под воздействием блуждающих токов подразделяются по типу агрессивных сред;



- коррозия контактная, щелевая, межкристаллитная, коррозия при не полном и переменном погружении, при трении, под напряжением подразделяются по условиям протекания коррозионного процесса;

- коррозия сплошная, равномерная, неравномерная, избирательная, локальная, пятнами, точечная, язвенная подразделяются по характеру разрушения.

Обычно выделяют три направления методов защиты от коррозии:

- конструкционный;
- активный;
- пассивный.

Для снижения коррозии в качестве конструкционных материалов применяют нержавеющие стали и цветные металлы, однако данный подход весьма затратный. К конструкционным методам можно отнести способы защиты от коррозии путем изоляции различными полимерными и резинотехническими изделиями.

Применение активных методов борьбы с коррозией направлено на изменение структуры электрического слоя с помощью источника постоянного тока (станции электро-химзащиты) [67]. Данный метод основан на подборе необходимого электродного потенциала защищаемого металла для обеспечения эксплуатации деталей оборудования в коррозионной среде. Другой метод – применение протектора, являющегося анодом в образующейся гальванопаре ввиду большей химической активности материала. Данное изделие будет разрушаться, предохраняя защищаемый объект.

В качестве защиты от коррозии также применяются покрытия различными материалами, которые препятствуют развитию коррозии защищаемого материала (пассивный метод). Одним из таких способов защиты является нанесение гальванических покрытий [69, 70, 71].

На коррозионные свойства гальванических покрытий влияют особенности атомно-кристаллического строения покрытий и подложки: наличие включений различной природы (органических и неорганических),

адгезионные характеристики, морфологич поверхности и внутренние напряжения, возникающие в процессе электролиза. На кинетику процесса образования гальванопары, возникающей в процессе коррозии, оказывает существенное влияние структура покрытий. При применении сплавов в качестве защитных покрытий их свойства зависят от химического и фазового состава получаемых осадков [72, 73, 74, 75].

Скорость коррозии зависит от химического состава среды, влажности воздуха (воздушная коррозия), длительности увлажнения поверхности, температуры и иных внешних факторов [74, 75, 76].

Согласно ГОСТ 15150-69 [77], установлены условия эксплуатации механизмов и машин в соответствии с внешними загрязняющими факторами, климатическими особенностями региона эксплуатации. ГОСТ 9.039-74 устанавливает критерии коррозионной агрессивности среды, а также методы их определения [78, 79].

Не смотря на это, сведений по оценке агрессивности природно-климатических сред явно недостаточно. Отсутствуют данные по исследованиям коррозионной стойкости электролитических покрытий в средах, являющихся водно-нефтяными эмульсиями, либо в попутно добываемых водах нефтяных месторождений.

## **1.8 Выводы**

Из обзора литературы следует:

1. Оборудование нефтепромыслов в процессе эксплуатации, находится под постоянным воздействием водонефтяной эмульсии, которая является сложной по химическому составу агрессивной средой. Вследствие этого, к деталям, находящимся с ней в постоянном контакте предъявляются высокие требования по коррозионной стойкости.

2. Проанализированы существующие способы противокоррозионной

защиты. Применение большинства из них ограничивается конструктивными особенностями деталей и узлов, условиями эксплуатации, а также экономической целесообразностью.

3. При эксплуатации нефтепромыслового оборудования одним из наиболее эффективных способов противокоррозионной защиты является нанесение электролитических покрытий. Достаточно широкий спектр применяемых защитных покрытий, а также возможность варьирования режимами электроосаждения и термической обработки позволяют предположить возможность эффективного использования гальванопокрытий для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования,

4. На сегодняшний день недостаточно данных по коррозии электролитических покрытий в среде попутно добываемых вод нефтяных месторождений. В связи с этим представляется целесообразным изучение структуры и коррозионных свойств электроосажденных покрытий, эксплуатируемых на нефтяных месторождениях Западной и Восточной Сибири, имеющих различный состав попутнодобываемых вод.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Обоснование выбора покрытий

Хорошие антикоррозионные свойства и декоративный внешний вид определили широкое применение никелевых покрытий. Наиболее простой и удобный в использовании электролит никелирования - это сульфатный. Его применение обусловлено хорошей рассеивающей способностью и высоким выходом по току [80]. При осаждении никель-молибденовых покрытий в состав никелевого электролита вводятся молибдат-ионы согласно метаматематической модели [81, 82]. В качестве электролита хромирования был выбран электролит на основе хромового ангидрида [83]. Несмотря на высокую токсичность и взрывоопасность, его применение оправдано высоким качеством получаемых покрытий – прочностью, адгезией, внешним видом. Данный электролит позволяет получать качественные покрытия с высокой адгезией. Покрытия цинком и кадмием хорошо зарекомендовали себя при работе в сложных условиях, они устойчивы к морской воде [84]. Ввиду этого было принято решение об их использовании в данной работе. Покрытия цинком и кадмием осаждают из различных электролитов - простых и комплексных [85, 86]. Применяются сульфатные, фтороборатные, хлораммонийные, пирофосфатные, цинкатные и цианидные электролиты. Наибольшей рассеивающей способностью обладают цианидные электролиты [87]. Данные электролиты относятся к веществам IV класса опасности, но из них получают наиболее качественные покрытия, обеспечивающие хорошие защитные свойства. Данные электролиты позволяют наносить покрытия на поверхности сложной конфигурации, в том числе на сложные корпусные детали [57, 88]. Применение всех обозначенных электролитов, кроме никелирования, реализуется в заводских условиях. В связи с этим контрольные образцы осаждались на АО «Тюменский электромеханический завод» и ПАО «Тюменские моторостроители».

## 2.2 Получение гальванических покрытий

Гальванические покрытия *Cd*, *Zn*, *Cr*, *Ni* и сплавами *Ni-Mo* получали в производственных условиях и лаборатории, используя специальную установку (рисунок 2.1), в состав которой входит стеклянный стакан – электролизёр, установленный на магнитную мешалку для обеспечения перемешивания электролита и поддержания его ионной силы, контактного термометра и источника тока. Параметры электроосаждения контролировали с помощью мультиметра (амперметр, вольтметр), плотность тока регулировалась реостатом.

Покрyтия осаждали на образцы из стали 40X, имеющие площадь 0,25 дм<sup>2</sup>. Аноды изготавливали из того же металла, что и осаждаемый, для предотвращения обеднения ионного состава используемых электролитов. Основываясь на анализе литературных данных и производственном опыте, были выбраны наиболее эффективные промышленные составы электролитов [2, 89, 148-150].

Построение поляризационных кривых в области промышленных режимов получения электролитических покрытий позволило поделить режимы на условно мягкие, средние и жесткие. Интегральным показателем при таком разделении считали соотношение перенапряжения на катоде ( $E$ ) к предельному перенапряжению ( $E_{np}$ ), значение которого соответствует максимальной плотности тока ( $i_{np}$ ). Режимы поделили на: до  $1/3 E_{np}$  – мягкие режимы,  $2/3 E_{np}$  – средние и далее, соответственно  $3/3$ , жёсткие [90, 91]. Составы электролитов и режимы осаждения [92] приведены в таблице 2.1.

При приготовлении растворов - электролитов применяли реактивы марок "ЧДА" и "ХЧ". Показатель  $pH$  (таблица 2.1) доводился до требуемого значения непосредственно после растворения всех компонентов электролита и последующей фильтрации раствора. Уровень  $pH$  определялся при помощи лабораторного  $pH$ -метра марки "Checker 1".

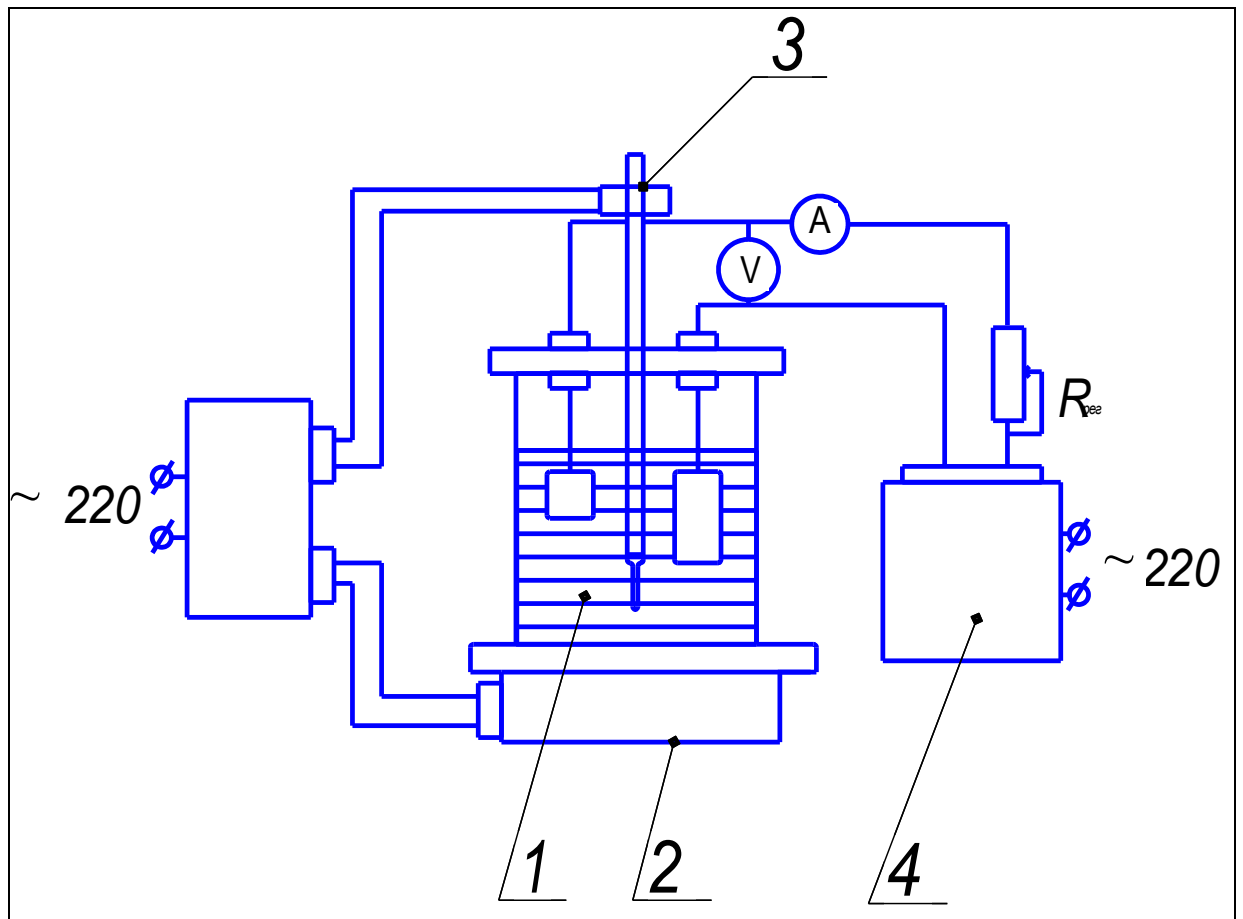


Рисунок 2.1 - Принципиальная электрическая схема установки для электролиза: 1-стакан из термостойкого стекла, 2- мешалка магнитная, 3-термометр, 4-источник тока.

Таблица 2.1 – Электролиты, применяемые для получения покрытий, и параметры электроосаждения [90, 93, 94, 95, 96, 97]

Покрытие	Реактивы входящие в состав электролита, г/л	Параметры осаждения
1	2	3
Cd	<i>CdO</i> (окись кадмия) – 20-40 <i>NaCN</i> (цианистый натрий) – 80-130 <i>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub></i> (декстрин) – 1-2 <i>NaOH</i> (едкий натр) – 20-30	Температура – 15-30 °С Катодная плотность тока – 0,5-2 А /дм <sup>2</sup> +хроматирование <i>pH</i> 4-4,5
Zn	<i>ZnO</i> (окись цинка) – 20-45 <i>NaCN</i> (цианистый натрий) – 40-70 <i>NaOH</i> (едкий натр) – 50-100 <i>Na<sub>2</sub>S</i> (сернистый натрий) – 0,5-5 <i>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub></i> (глицерин) – 3-5	Температура– 15-40 °С Катодная плотность тока – 0,5-3 А /дм <sup>2</sup> +хроматирование <i>pH</i> 4-4,5
Cr	<i>CrO<sub>3</sub></i> (хромовый ангидрид) – 220-250 <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> (кислота серная) – 2-2,5	Температура– 40 – 60 °С Катодная плотность тока – 20-70 А /дм <sup>2</sup> <i>pH</i> 4-5,5
Ni	<i>NiSO<sub>4</sub></i> (никель сернокислый) – 200-220 <i>B(OH)<sub>3</sub></i> (кислота борная) – 25-30 <i>NaCl</i> (хлористый натрий) – 8-10	Температура– 50-60 °С Катодная плотность тока – 1,2-2,5 А /дм <sup>2</sup> <i>pH</i> 5-5,5
Ni-Mo	<i>NiSO<sub>4</sub></i> (никель сернокислый) -150 <i>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></i> (молибдат натрия)- 1-10 <i>KCl</i> (хлорид калия) - 20 <i>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></i> (лимонная кислота) - 5	Температура– 20-60 °С Катодная плотность тока – 2-15 А /дм <sup>2</sup> <i>pH</i> 4-9,5

## 2.3 Структурные методы исследования

### 2.3.1 Световая микроскопия

Для анализа микроструктуры и металлографического определения толщины полученных покрытий применяли световой микроскоп *Olympus GX51F*. Анализ объектов проводили при прямом светопольном освещении с предельным увеличением 50 – 1000 крат, которое позволяет различать и идентифицировать структурные элементы покрытий: границы зерен, поры, включения, трещины. При помощи объект-микрометра определяли толщину покрытий на поперечных шлифах.

Подготовка металлографического шлифа велась согласно традиционной технологии, включающей вырезку образца, заделку его в пластиковую капсулу, шлифование и травление специальными реактивами [109]. Состав реактивов приведен в [106].

### 2.3.2 Растровая электронная микроскопия

Растровая микроскопия существенно расширяет возможности для исследования гальванических покрытий. Благодаря ей, становится возможным изучить морфологию поверхности роста электролитических осадков. Так же данный метод позволяет изучать изломы покрытий, определять наличие пористости, оценить вид и степень коррозионных повреждений. Применяли растровую электронную микроскопию, используя сканирующий микроскоп *JEOL JSM-6510A*

При приготовлении образцов с покрытиями для растровой микроскопии использовали металлографические методы, применяемые в световой микроскопии [106].



### 2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Особый интерес для исследования покрытия представляют методы просвечивающей электронной микроскопии. При помощи данного метода можно изучать тонкие фольги и реплики. Исследования методом тонких фольг на просвет и в режиме микродифракции проводили на электронном микроскопе *Philips CM-12*, имеющем ускоряющее напряжение до 200 кВ.

Изготовление тонких фольг из электроосажденных покрытий имеет некоторую специфику. Вначале на покрытие наносится защитный слой устойчивого к кислой среде полистирольного лака. Затем химически растворяется материал основы. Выбор кислот для растворения подложки определяется химическим составом основы. Для стали мы использовали смеси ортофосфорной и серной кислот.

Толщина отделенного покрытия должна составлять около 0,1 мм. При необходимости использовали механическое утонение, покрытие вручную сошлифовывали на мелкоабразивной бумаге, постепенно уменьшая ее зернистость, как при классическом способе приготовления микрошлифов. Это не оказывает влияния на структуру покрытия. Далее шла стандартная методика приготовления тонких фольг, описанная в литературных источниках [112]

### 2.3.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ позволяет получать данные о структуре и параметрах кристаллических решеток, величинах микронапряжений, величине и плотности дефектов структуры, размерах блоков в электроосажденных покрытиях. Для определения искомых параметров проводили анализ покрытий стандартным методом в излучении железа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7,0. Запись дифракционной картины осуществляли при помощи программно-аппаратного комплекса, которым оснащен прибор. Использовали образцы, полученные непосредственно после электроосаждения и отжига [112].

## **2. 4 Методы исследования механических и эксплуатационных свойств**

### **2.4.1 Оценка коррозионной стойкости покрытий**

Гальванические покрытия наносятся на изделия с целью защиты от коррозии и придания им декоративного внешнего вида. Скорость коррозии таких покрытий зависит от большого числа внешних и внутренних условий [98].

Оценка скорости коррозионных процессов ведется различными методами, которые могут дать как качественные, так и количественные характеристики. Качественной оценке скорости коррозии отводится хоть и второстепенная, но довольно весомая роль. Она показывает характер и интенсивность процессов коррозии. Используя качественные методы оценки коррозионных процессов, можно получить представление о степени равномерности коррозии, её характере по виду продуктов коррозии: изменение цвета реагентов, помутнение раствора, выпадение осадка и тому подобное [99].

Количественная оценка скорости коррозионных процессов базируется на изменении механических и физических характеристик материалов. Наибольшее распространение получил так называемый гравиметрический (весовой) метод оценки скорости коррозии.

Данный метод может быть применен лишь в том случае, когда коррозия является общей и равномерной. При этом глубина проникновения коррозии может быть принята пропорционально изменению веса контрольного образца [93].

Существует две разновидности оценки скорости коррозии гравиметрическим методом. Первая основана на убыли веса, когда продукты коррозии легко удаляются с поверхности механическим или химическим воздействием, и вторая - по прибыли, если продукты коррозии удалить затруднительно [78].

В данной работе использовался гравиметрический метод оценки скорости коррозии по убыли массы. Контрольные образцы, представляющие собой пластины с нанесенным покрытием, взвешивали на лабораторных аналитических весах с точностью до 0,0001 г, помещали в коррозионные ячейки, изготовленные из полиэтилена высокого давления (ПВД), и выдерживали в течении 30 суток [100]. Использовались три способа позиционирования образцов в коррозионных ячейках: с полным погружением в коррозионную среду, с частичным погружением и завешивание образцов в паровоздушной среде. По окончании эксперимента образцы извлекались из коррозионных ячеек. После промывки и удаления продуктов коррозии (ГОСТ 9.308-85, ГОСТ9.907 – 2007 и ГОСТ 311-87) [101, 102, 103] вновь проводили взвешивание и по убыли веса оценивали скорость коррозии [99, 103].

#### **2.4.2 Определение твердости**

Технологически довольно сложно провести определение прочностных свойств покрытий, так как отслоенные от подложки они имеют крайне малую толщину, а при её увеличении свойства изменяются. Покрытия на подложке при определении механических характеристик требуют введения корректирующих поправок для получения объективного результата. В связи с этим измерение твердости (микротвердости) принимает важнейшее значение в определении механических свойств гальванопокрытий. Данный метод имеет несколько неоспоримых достоинств, к их числу относятся: неразрушающий метод исследования; простота испытаний; применимость как для пластичных, так и для хрупких материалов; низкая трудоемкость, возможность контроля всей партии изделий [13].

В данной работе определение микротвёрдости проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 [104] с помощью микротвердомера ПМТ-3М по методу восстановленного отпечатка. Нагрузка на индентор не превышала 100 г.

Для обеспечения достоверного результата, на который оказывают значительное влияние дефекты электроосажденного покрытия: микротрещины, поры, различного рода включения, поверхность предварительно травил соответствующими реактивами [105, 106], что обеспечивало исключение возможности попадания индентора в дефект.

Минимальной толщиной для измерения микротвердости электроосажденных покрытий на приборе ПМТ-3М считается 10 мкм. Однако для более точного определения минимально допустимой толщины покрытий, на которых измеряется микротвердость ( $l_{min}$ ), с целью исключения влияния подложки на полученный результат измерения твердости, пользовались формулой (2.1) [105]:

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

где  $H_1$  - микротвердость покрытия и  $H_2$  - микротвердость основы при диагонали отпечатка 10 мкм, ГПа;  $d$  - фактическая величина диагонали, мкм.

При исследовании тонких покрытий, у которых толщина была меньше глубины вдавливания пирамидки, пользовались формулой (2.2):

$$H_1 = H + \frac{H - H_2}{\left(\frac{d}{d - 4,591}\right)^2 - 1}, \text{ МПа} \quad (2.2)$$

где  $H$  - микротвердость комплекс основа + покрытий, ГПа;  $H_1$  - микротвердость исследуемого осадка, ГПа;  $H_2$  - микротвердость подложки, как самостоятельного изделия, ГПа;  $d$  - диагональ отпечатка, при измерении комплекса основа + покрытие, мкм;  $l$  - фактическая толщина покрытия, мкм.

Применение данной формулы возможно в том случае, когда твердость подложки ниже, чем твердость измеряемого покрытия [107].

### 2.4.3 Определение пористости и толщины покрытий

Показатель пористости определяется как суммарное количество объемов связанных и не связанных между собой пустот в покрытии [54]. На возникновение пористости существенно влияют следующие факторы:

- наличие неметаллических включений на подложке;
- образование пузырьков молекулярного водорода на подложке в процессе электролиза и их адсорбция;
- структурно-текстурные особенности формирующихся металлических слоев;
- выход из кристаллической решетки растворенного водорода;
- образование в процессе электролиза метастабильных фаз и их полиморфные превращения;
- появление значительных внутренних напряжений в покрытиях;
- срастание и миграция точечных дефектов (вакансий) к поверхности роста.

Толщина покрытий напрямую влияет на их пористость. В начале процесса электролиза пористость зависит от состояния поверхности покрываемого материала. Это влияние сказывается до определённой толщины, после достижения которой начинает влиять формирующаяся структура электроосаждаемого покрытия.

Одним из прямых методов изучения пор является металлографический, однако он весьма сложен и трудоемок, применение же растрового электронного микроскопа не всегда возможно в заводских условиях. В связи с этим наибольшее распространение получили коррозионные методы измерения пористости [64]. Их суть заключается в том, что на исследуемое покрытие наносят специальный реагент, который, не оказывая воздействия на металл покрытия, через поры вступает в реакцию с материалом основы, выделяя при этом хорошо различимые продукты взаимодействия. Визуально или с применением микроскопической техники проводится подсчет точек коррозии,

который позволяет оценить пористость покрытия. Недостатком данного метода является то, что коррозионные методы не в состоянии учесть характер пор и их размеры. Помимо этого продукты коррозии, вышедшие на поверхность, могут перекрывать другие, более мелкие, поры, либо участки без пор, в связи с чем происходит искажение результатов [105].

Согласно ГОСТ 9.302–88 [105] пористость определяется следующими методами: погружения, наложения паст и фильтровальной бумаги. Все эти методы имеют в своей основе описанный выше механизм воздействия. Составы реагентов, применяемых для оценки пористости, приведены в литературе [105, 106].

При нанесении электролитических покрытий их толщина является, пожалуй, самым важным параметром. Контроль данного параметра необходим практически в любых ситуациях, будь то конструктивные особенности покрываемых деталей, либо обеспечение заданных свойств, либо проведение испытаний. Ориентировочная расчетная толщина покрытий определяется плотностью тока, подаваемого на катод, длительностью процесса электролиза и выходом по току, однако она может существенно отличаться от фактической. [105, 107].

Наиболее применяемым методом оценки толщины гальванических покрытий является метод струи электролита [53, 106], который основан на деградации покрытий под действием падающей на него струи (или капель) раствора. Частным случаем данного метода является капельный, когда на поверхность покрытия периодически наносят каплю реагента вместо непрерывной струи. Данный метод сильно зависит от опыта лаборанта и еще ряда факторов, его точность не превышает 20%.

Состав реагента подбирается индивидуально таким образом, чтобы для каждого металла скорость травления составляла 0,1-1 мкм/с. При помощи пипетки с выходным диаметром отверстия 1,5-2 мм с высоты 3-5 см непосредственно на наклонную поверхность покрытия падает струя. Процесс контролируется визуально. Вначале определяют длительность  $\tau_0$  растворения

покрытия - эталона толщины  $h_0$ , а искомую толщину осадка  $h$  определяют по длительности его растворения  $\tau$  (2.3), как:

$$h = \tau h_0 / \tau_0 \quad (2.3)$$

Важно учитывать температурный фактор воздействия раствора, при увеличении температуры на 10 °С скорость растворения возрастает примерно в 1,5 раза.

Рекомендуемые реактивы приведены в литературе [53, 60, 106].

Кроме струйного (капельного) метода можно определить толщину покрытий при металлографическом анализе на поперечных шлифах, применяя объект-микроскоп.

В данной работе оценка пористости покрытий проводилась методом наложения фильтровальной бумаги, а также прямым способом, путем наблюдения на растровом электронном микроскопе.

Толщина покрытий определялась методом струи электролиза, а также подтверждалась металлографически на поперечных шлифах с помощью объект-микроскопа.

#### **2.4.4 Оценка адгезионной прочности покрытий**

Одной из важнейших характеристик, определяющих возможность эксплуатации изделий с покрытиями, является адгезионная прочность. Для оценки данной характеристики существует множество способов как качественных, так и количественных. Согласно ГОСТ 9.302-88 метод контроля выбирают в зависимости от состава покрытия, при этом учитываются свойства металла изделия и металла покрытия, назначение и конструктивные особенности детали [108].

В работе адгезионную прочность исследуемых покрытий с основой предварительно оценивали методом нагрева [105]. Это качественный метод

оценки адгезионной прочности. Данный метод, согласно ГОСТ 9.302-88, может быть рекомендован для любых сочетаний деталь-покрытие за исключением изделий, паяных припоями с низкой температурой плавления. Изделие с предварительно нанесенным покрытием подвергают нагреву до указанной в ГОСТ 9.302-88 температуры с выдержкой 1 ч и охлаждением на воздухе. Прочность сцепления считается удовлетворительной, если на поверхности после испытаний не визуализируется вздутий и отслаиваний.

Окончательную оценку прочности сцепления покрытия с подложкой оценивали методом отрыва [109].

Данный метод является одним из наиболее простых и доступных. Он состоит в нанесении электролитического покрытия на торец образца, представляющего собой металлический штифт. Для отрыва штифта используют разрывную машину (рисунок. 2.2). Данный метод имеет ограничение в применении в основном из-за того, что необходимо получать покрытия большой толщины, а также вследствие ряда трудностей, возникающих при приготовлении образцов к испытанию.

На сегодняшний день более эффективным считается применение конических штифтов.

С целью оценки прочности сцепления покрытий со стальной основой применяют конические штифты, имеющие уклон 16-18°. Также необходимо обеспечить условие, при котором угол конуса штифта меньше на 0,5-1,0° угла конуса посадочного отверстия. Выбор диаметра торца штифта обусловлен соотношением, которое исключает срез испытуемого покрытия и обеспечивает отрыв в соответствии с формулой 2.4:

$$d_{\max} < 4 \cdot \left( \frac{\tau_{cp}}{\sigma_{omp}} \right) \cdot \left( \frac{l_{np}}{K_T} \right), \quad (2.4)$$

где напряжения:  $\tau_{cp}$  – касательные на срез;  $\sigma_{omp}$  – нормальные на отрыв;



$l_{np}$  – максимальная толщина покрытия, при заданных условиях электролиза;

$K_T$  – опытный коэффициент отклонения диаметра торца штифта, зависящий от характеристик исследуемых покрытий (хрупкие -  $K_T=1,05-1,10$ , пластичные –  $K_T=1,10-1,15$ ).

Для оценки адгезионной прочности (прочности сцепления) в работе использовалось многоштифтовое приспособление, разработанное в Тюменском государственном нефтегазовом университете (рисунок 2.3) [110]. Использование данного приспособления позволяет исключить влияние так называемого краевого эффекта на адгезионную прочность.

Для получения достоверного результата при подготовке контрольных образцов необходимо учитывать следующее:

- состав, строение и свойства материалов образца должно соответствовать материалам, которые будут эксплуатироваться в реальных условиях;
- при изготовлении штифтов необходимо обеспечить шероховатость поверхностей ( $R_z40-R_a2,5$ );
- штифты после притирки должны свободно извлекаться под собственным весом;
- собранный контрольный образец подвергается всем технологическим операциям подготовки и нанесения покрытий.

Определение прочности сцепления проводили на разрывной машине методом растяжения, обеспечивая точное позиционирование и центрирование образца с помощью специального приспособления (рисунок 2.4).

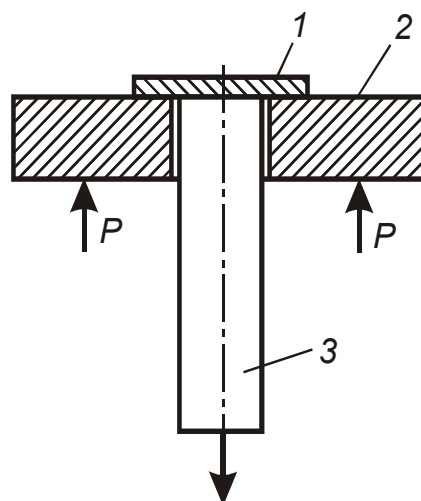


Рисунок 2.2 - Принципиальная схема определения прочности сцепления методом отрыва металлического штифта:

1 – испытуемое покрытие; 2 – металлическая пластина;

3 – стальной штифт

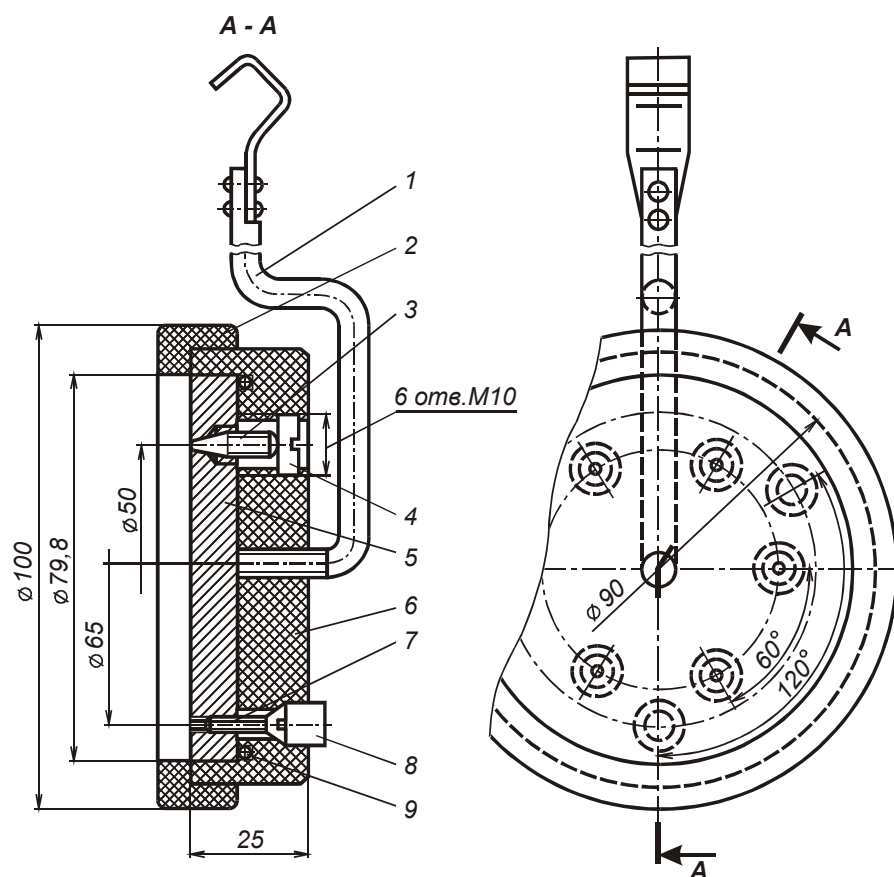


Рисунок 2.3 - Образец для определения прочности сцепления с основой в сборе с подвесным многоштифтовым приспособлением:

1 – стержень подвески; 2 – текстолитовое кольцо-экрэн; 3 – штифт; 4 – эбонитовые резьбовые пробки; 5 – образец; 6 – текстолитовый корпус; 7 – винты;

8 – резиновые заглушки; 9 – уплотнительное кольцо

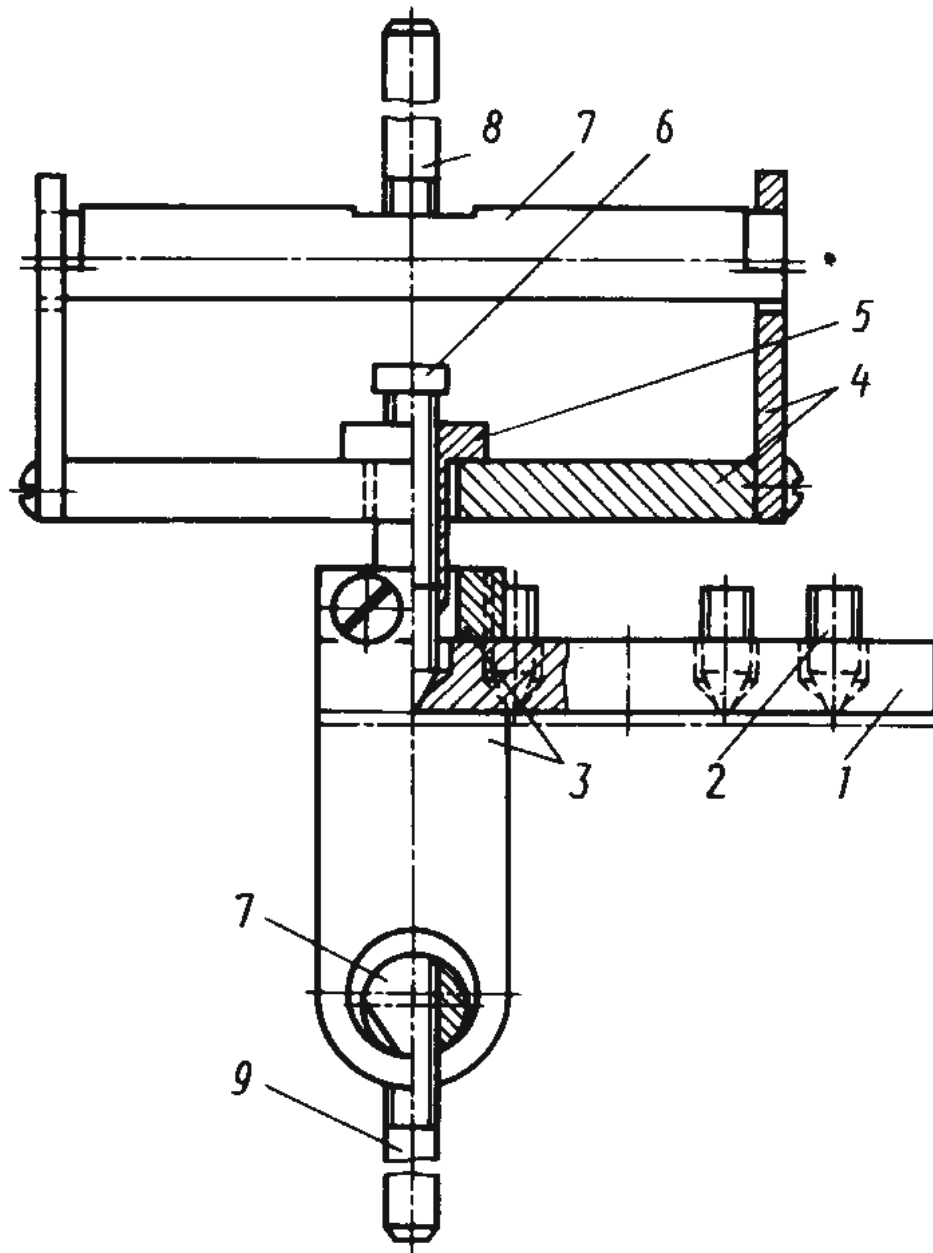


Рисунок 2.4 - Конструкция приспособления для оценки адгезионной прочности покрытий:

1 – контрольный образец; 2 – штифты; 3 и 4 – коромысла; 5 – гайка; 6 – винт стопорный; 7 – оси коромысла; 8 и 9 – тяги

### 2.4.5 Измерение внутренних напряжений

В классификации внутренних напряжений (ВН) согласно критерию  $K_n$ , предложенному М.Я. Поперекой [53], все электроосажденные металлы делятся на три группы (таблица 2.2). Применение такой классификации возможно только к покрытиям, не имеющих сложных органических присадок в составе электролита и полученных при стационарных режимах осаждения. Комбинированный критерий знака внутренних напряжений дает возможность установить знак внутренних напряжений, возникающий в металле покрытия при его электрокристаллизации. Данный критерий учитывает влияние как физической природы металла, так и условий его электроосаждения. Критерий  $K_n$  выведен из зависимости от температуры плавления, валентности, атомной массы, электродного потенциала и плотности осаждаемого металла и носит расчетный характер [59].

$$K_n = \sqrt{\frac{\Delta U z E \rho}{A}}, \frac{Дж^{1/2} В^{1/2}}{см^3}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta U$  – теплота плавления,  $z$  – валентность,  $A$  – атомная масса,  $\rho$  – плотность,  $E$  – потенциал осаждения.

Таблица 2.2 – Структура и внутренние напряжения электроосажденных металлов [53, 93].

Группа металлов	$K_n$	Металлы	ВН, МПа	Зерно, см	Основной точечный дефект
1	2	3	4	5	6
1	7-40	Хром, платина, железо, кобальт, никель, родий, рутений	+(100-1100)	$10^{-4}$ - $10^{-6}$	Дефекты Шоттки (вакансии)

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4	5	6
2	2-11	Медь, золото, серебро, галлий, сурьма	$\pm(10-200)$	$10^{-3}-10^{-5}$	вакансии или межузельные атомы
3	1-5	Цинк, кадмий, свинец, индий, олово	$-(1-80)$	$10^{-2}-10^{-3}$	Дефекты Френкеля (межузельные атомы)

Характерной особенностью металлов первой группы является формирование прочных межатомных связей, которые осаждаются с высоким перенапряжением на катоде. У таких покрытий преобладающими являются высокие внутренние напряжения растяжения. Слабые межатомные связи при электрокристаллизации в сочетании с низкими перенапряжениями на катоде характеризуют третью группу металлов. Формирование таких покрытий сопровождается невысокими значениями внутренних напряжений сжатия. Характерным для второй группы металлов может быть как наличие сильных межатомных связей при электроосаждении с низким перенапряжением, так и слабых связей при высоком перенапряжении. В покрытиях такого типа в равной степени могут наблюдаться внутренние напряжения сжатия и растяжения [59, 83].

Существует несколько способов определения внутренних напряжений. В данной работе измерение этого параметра проводили методом лазерной голографической интерферометрии по схеме гибкого катода [111]. Специально разработанная установка включает в себя электролитическую ячейку с гибким катодом и голографический интерферометр. Для фиксации интерферограмм реализована оптическая схема внеосевой голографии. На данную установку получено свидетельство на полезную модель №26848.

Интерферограммы были получены методом двух экспозиций, то есть на одну и ту же фотопластинку последовательно экспонировали две голограммы

образца в его различном состоянии – первоначальном и измененном, например, до и после электроосаждения. При проявлении фотопластинки видна следующая картина: на фоне изображения поверхности образца наблюдается система муаровых полос, дающих информацию об изменениях, происходящих в объекте между экспозициями. Расшифровка полученной интерференционной картины основывается на том, что катод гальванической ячейки представляется плоской жестко заземленной консольной балкой. При воздействии внутренних напряжений осадка изгиб катода происходит в направлении, перпендикулярном фотопластинке, т.е. происходит смещение конца балки вдоль оси  $W$  (рисунок 2.5, а). На рисунке 2.5 приведено схематичное изображение системы муаровых полос на интерферограмме. За нулевую ( $n=0$ ) принята светлая полоса, примыкающая к установочному зажиму, не претерпевающему перемещений. Каждая последующая полоса нумеруется по порядку ( $n=1, 2, 3$  и т.д.). Величина прогиба образца  $W_n$  непосредственно связана с порядковым номером полосы  $n$  соотношением Веста [31]:

$$W_n = \frac{n\lambda}{(\cos\alpha + \cos\beta)}, \quad (2.6)$$

где  $\lambda$  - длина волны лазерного луча;  $\alpha$  - угол наблюдения, определяется нормальным положением по отношению к фотопластинке и направлением предметного пучка;  $\beta$  - угол освещения, определяется нормальным положением по отношению к фотопластинке и направлением опорного пучка. Длина волны в экспериментальной установке  $\lambda = 0,6325$  мкм,  $\alpha = 18^\circ$ ,  $\beta = 22^\circ$ . Отсюда следует, что для оценки деформации образца в какой-либо точке достаточно знать порядок интерференционной полосы и подставить его в формулу, а затем по известным методам вычислить величину внутренних напряжений с точностью до 0,3 МПа.

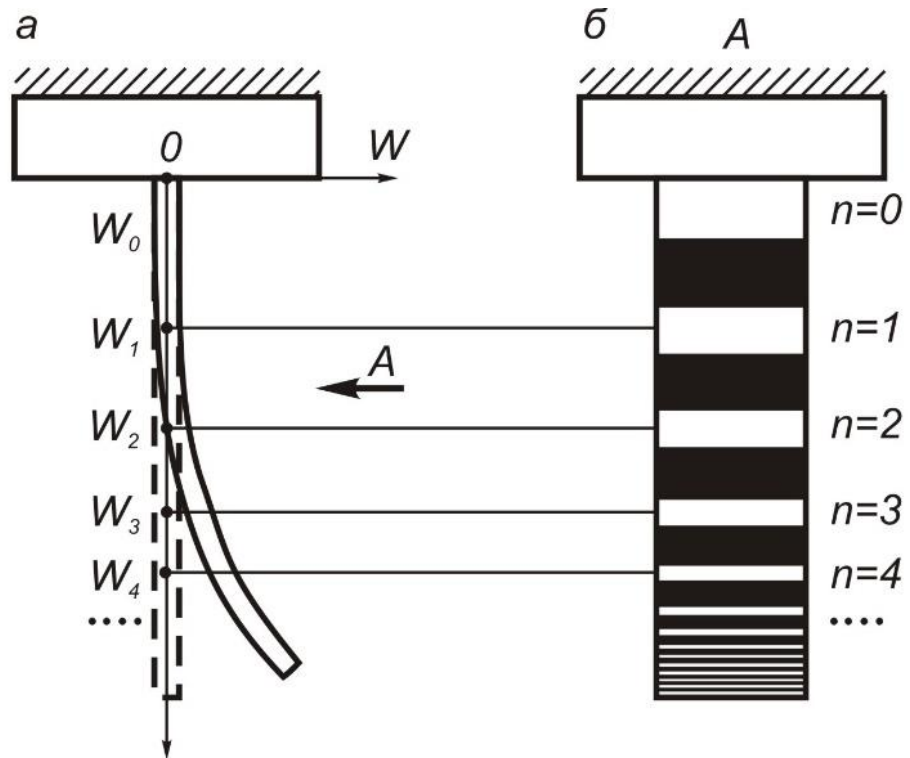


Рисунок 2.5 - Схематическое изображение интерферограммы от изгиба образца-катода

## **2.6 Математическое моделирование и статистическая обработка результатов исследования**

Для проведения экспериментов использовали стандартный подход. Выбор числа испытаний и образцов проводили согласно требованиям стандартов и других нормативных актов. Статистическую обработку результатов коррозионных испытаний, определения микротвердости и структурных исследований проводили с использованием компьютерных программ *SPSS Statistics* и *Excel* [113]. При однократных измерениях, например, рентгеноструктурный анализ и определение химического состава покрытий, погрешность принимали согласно данным паспорта прибора и свидетельств о поверке.

Был проведен статистический факторный анализ результатов эксперимента, позволяющий выявить ключевые факторы, влияющие на коррозионную стойкость покрытий.

В работе также было проведено математическое моделирование для оптимизации режимов электролиза при получении покрытий сплавами никель-молибден.



### **3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА**

Как показал литературный обзор, изучению структуры и свойств электроосажденных металлов посвящено большое количество работ, однако исследователи в большей степени рассматривали структуру и свойства покрытий непосредственно после осаждения. Лишь в некоторых работах, изучалась термическая обработка электролитических покрытий. В данной главе приводятся результаты исследования структуры и свойств покрытий как непосредственно после электроосаждения, так и после различных видов отжига. Особое внимание уделено изучению коррозионной стойкости покрытий в попутнодобываемых водах нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири и вопросам выбора электроосажденных металлов для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в заданных условиях эксплуатации.

#### **3.1 Структура электроосажденных металлов**

В работе исследовались образцы покрытий, полученных на стальных подложках из стали 40Х. Толщина покрытий составляла 9-12 мкм, что соответствует рекомендуемой толщине нанесения покрытий с целью придания им защитных свойств.

Основные положения данной главы были представлены в наших работах [100, 114, 115, 116, 117, 118].

При исследовании структуры полученных покрытий с помощью электронной микроскопии было установлено, что материалы, изучаемые в данной работе, могут кристаллизоваться с разного типа структурой. Условия электрокристаллизации и формируемый тип структуры приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Структура покрытий после осаждения

Подгруппа	Материал	Формируемая структура в зависимости от условия электроосаждения		
		Ячеистая	Субзеренная	Моноблочная
I	Хром	Жесткий	Средний	Мягкий
	Никель	Жесткий	Средний	Мягкий
II	Цинк	Не образуется	Жесткий, средний	Мягкий
	Кадмий	Не образуется	Жесткий, средний	Мягкий

Хром и никель, металлы, имеющие сравнительно высокую температуру плавления, относящиеся к первой подгруппе, при осаждении на режимах вблизи предельного тока (жестких) образуют покрытия с ячеистой структурой. Данная структура представляет собой относительно свободные от дислокаций объемы, которые разделены между собой участками с высокой плотностью сплетения дислокаций. Размеры ячеек соизмеримы с их границами. При «смягчении» режимов электролиза и достижении перенапряжений на катоде в пределах  $(0,33-0,66)E_{np}$  границы представляют собой плоские дислокационные стенки, и отмечается наличие субзеренной структуры. Дальнейшее снижение катодной поляризации приводит к уменьшению плотности дислокаций в субграницах. При  $E < 0,33E_{np}$  осаждение покрытий характеризуется моноблочной структурой, которая представляет собой крупное зерно без фрагментации.

Средний размер зерна, получаемый при осаждении при различных режимах, приведен в таблице 3.2

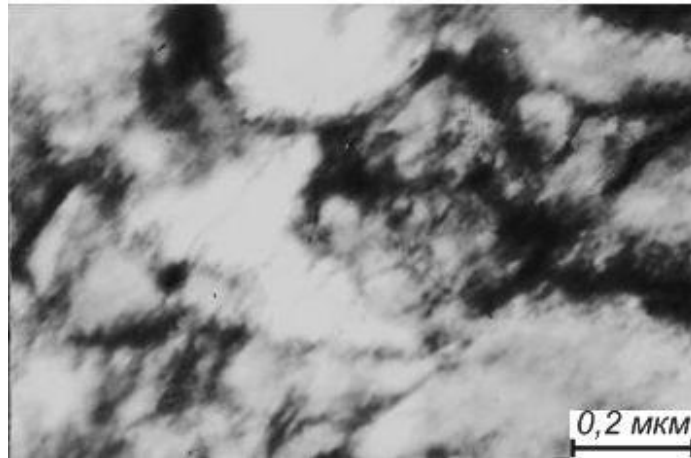
Таблица 3.2 – Средний размер зерна, получаемый при осаждении покрытий при различных режимах

Материал	Тип структуры	Средний размер зерна, мкм
Хром	Ячеистая	$10^{-3} - 10^{-4}$
	Субзеренная	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочная	$10^{-1}$
Никель	Ячеистая	$10^{-3} - 10^{-4}$
	Субзеренная	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочная	$10^{-1}$
Цинк	Субзеренная	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочная	$10^{-1}$
Кадмий	Субзеренная	$10^{-2} - 10^{-3}$
	Моноблочная	$10^{-1}$

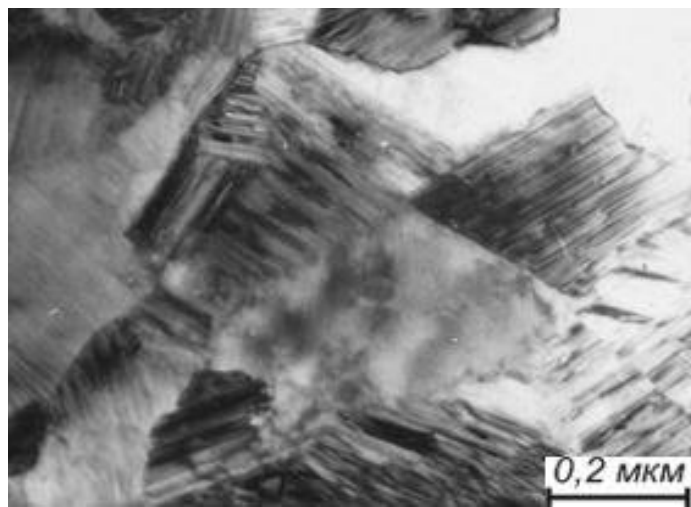
Характерные типы структур представлены на рисунке 3.1 на примере покрытий никелем.

Анализ морфологии поверхности проводили с помощью растровой электронной микроскопии. Примеры структуры и морфологии поверхности получаемых покрытий приведены на рисунке 3.2.

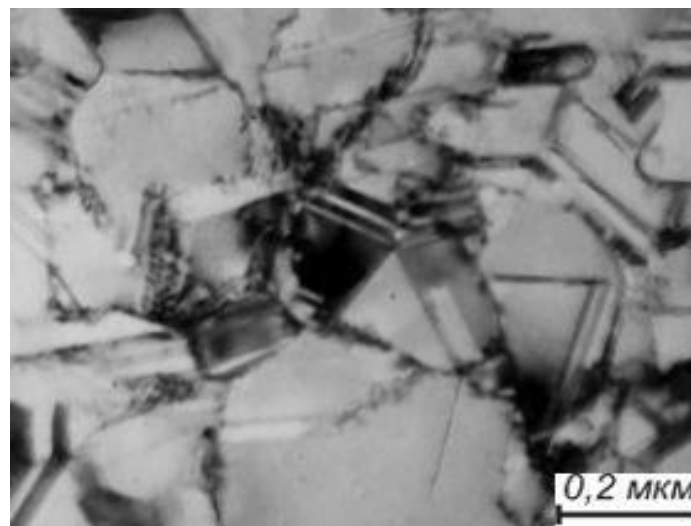
Цинк и кадмий, металлы второй подгруппы, имеющие сравнительно невысокую температуру плавления, при формировании осадков на мягких режимах имеют моноблочную структуру, которая характеризуется наличием отдельных дислокаций или групп дислокаций, не связанных между собой. При перенапряжениях выше  $(0,3-0,4) E_{np}$  наблюдается уже субзеренная структура. Необходимо отметить, что при электроосаждении легкоплавких металлов, имеющих комбинированный критерий внутренних напряжений  $K_n$  от 1 до 5, формирование ячеистой структуры невозможно.



а)



б)



в)

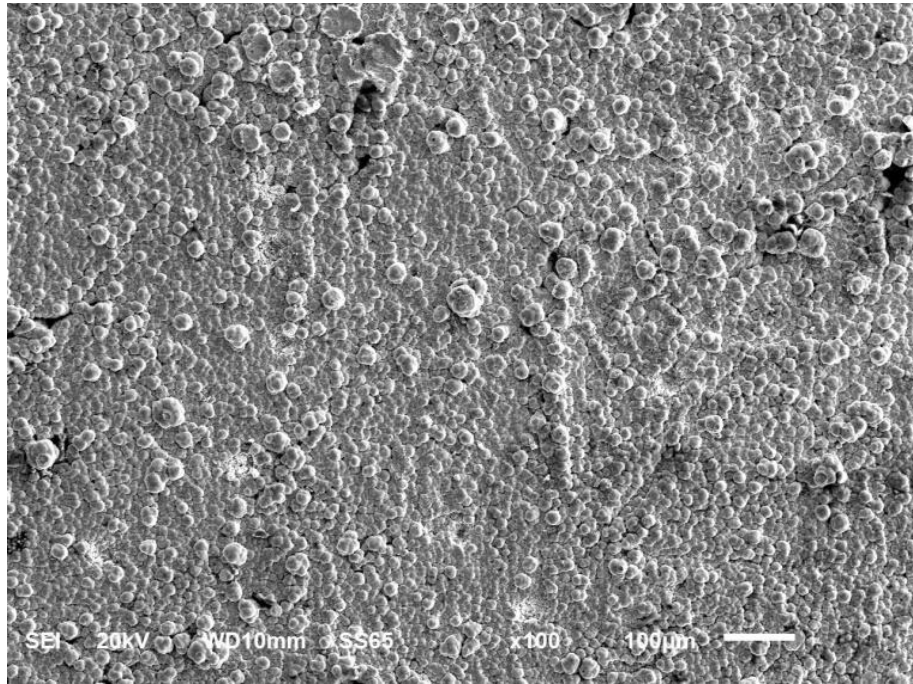
Рисунок 3.1 – Структура осадков никеля после различных условий электроосаждения: а) ячеистая; б) субзеренная; в) монокристаллическая

Ячеистая структура формируется только в металлах с относительно высокой температурой плавления, комбинированный критерий внутренних напряжений которых  $K_n$  лежит в интервале от 7 до 40. Электроосаждение таких металлов сопровождается образованием значительных внутренних напряжений, которые способствуют микропластической деформации при электрокристаллизации. В металлах с высокими значениями энергии дефектов упаковки ячеистая структура достигается легче, при значительно более низких перенапряжениях.

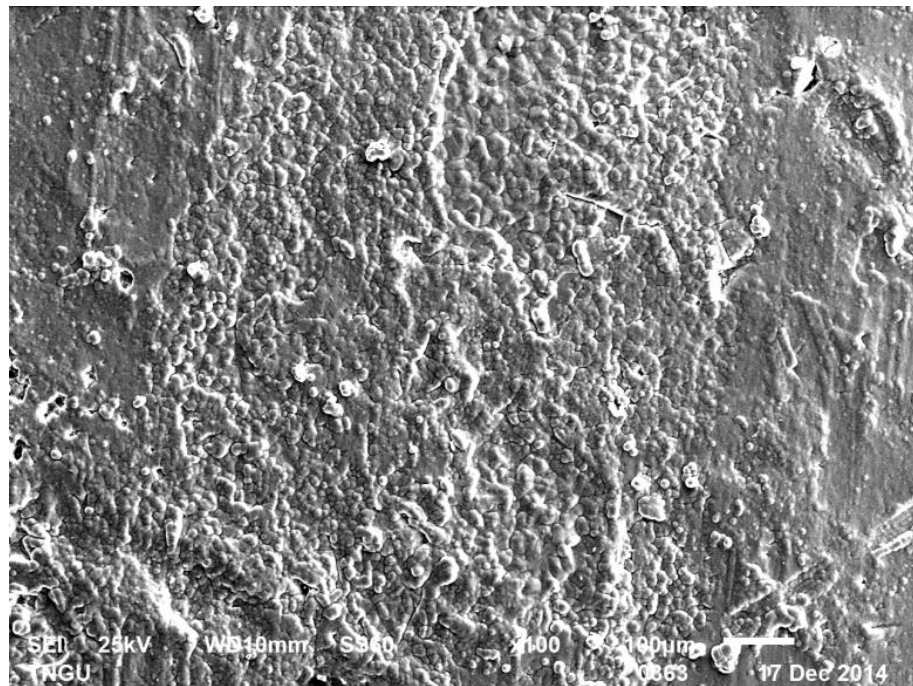
### 3.2 Внутренние напряжения в формируемых покрытиях

Электролитическое осаждение покрытий проходит в условиях, далеких от равновесных, вследствие чего при получении покрытий образуются внутренние напряжения. Природа образующихся внутренних напряжений, так же как и их величина, определяется условиями электрокристаллизации и типом наносимых покрытий. Вследствие высоких внутренних напряжений в покрытиях может наблюдаться растрескивание, повышение пористости, отслаивание от подложки и, как результат, снижение защитных свойств. Учитывая вышеизложенное, изучение внутренних напряжений в электролитических покрытиях, в частности условий их возникновения и способов релаксации, представляет значительный интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения [119].

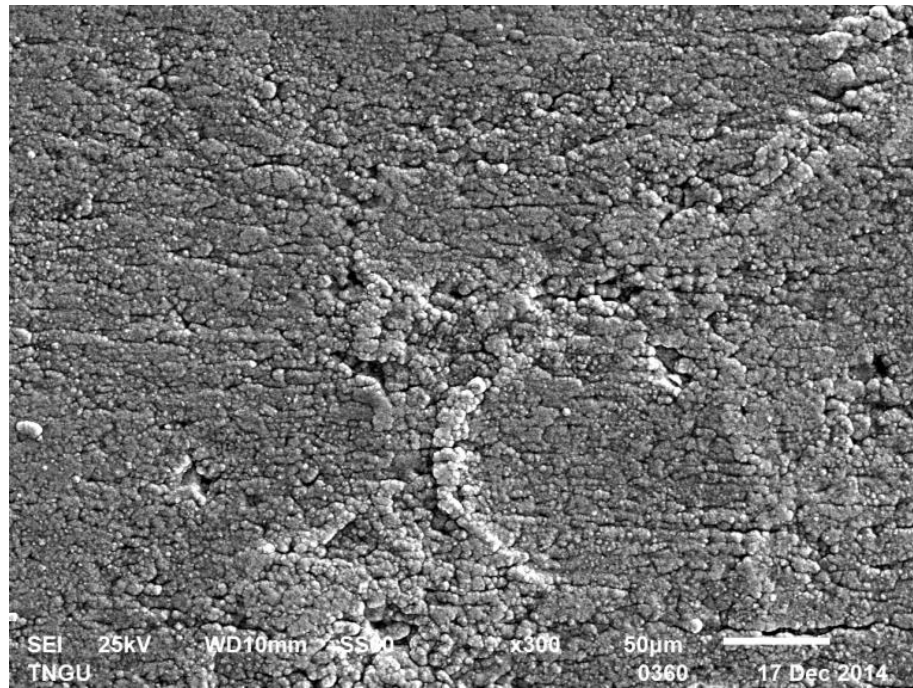
При оценке внутренних напряжений методом голографической интерферометрии было установлено, что покрытия кадмием и цинком формируются с внутренними напряжениями сжатия, а покрытия никелем и хромом – с внутренними напряжениями растяжения. Для устранения внутренних напряжений и стабилизации свойств покрытий применяли термическую обработку, в частности отжиг. Отжиг покрытий приводит к трансформации их структуры.



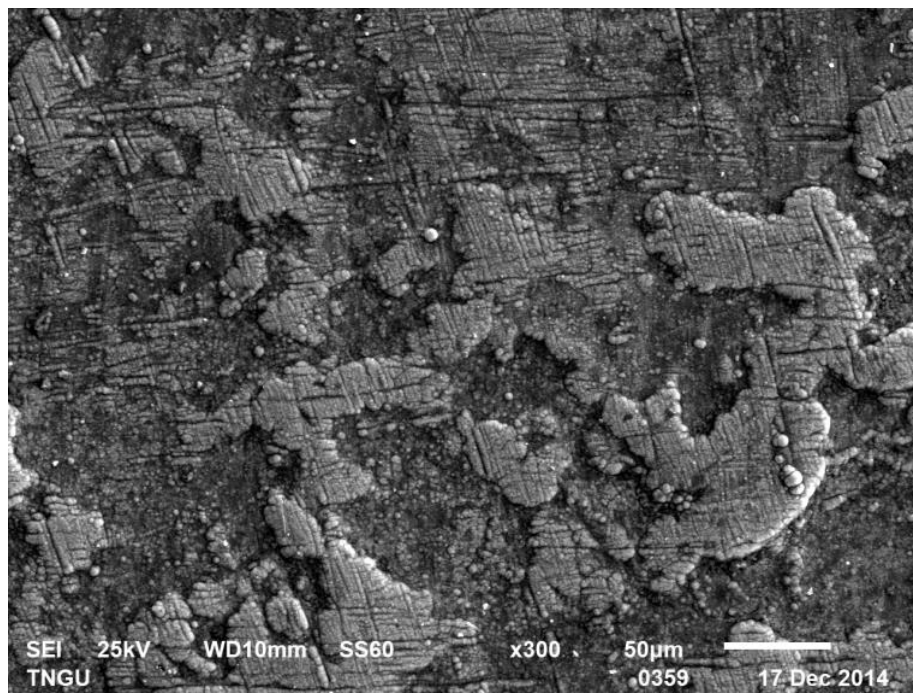
a)



b)



в)



г)

Рисунок 3.2 – Морфология поверхности покрытий:

а) кадмием; б) цинком; в) хромом; г) никелем;

При отжиге металлов с относительно высокой температурой плавления ( $K_n \sim 7-40$ ), которые после электрокристаллизации имеют ячеистую структуру, происходит трансформация ячеек в субзерна с существенной разориентировкой. Проводя аналогию со стадиями собирательной и вторичной рекристаллизации в деформированных металлах, дальнейший отжиг ведет к росту рекристаллизованных зерен.

Структурные изменения в металлах с комбинированным критерием внутренних напряжений  $K_n$  в интервале от 7 до 40, с субзеренной структурой, полученны при средних режимах, имеют следующие особенности: при сравнительно низких температурах отжига наблюдается полигонизация, конкурирующая с рекристаллизацией; при повышении температуры отжига полигонизация представляет собой начальную стадию рекристаллизации. Проводя аналогию со значительно деформированными металлами, можно полагать, что в первом случае субзерна имеют малоподвижные границы с малыми углами разориентировки, а перераспределение дислокаций происходит переползанием и поперечным скольжением, то есть образуется структура, не способствующая формированию центров рекристаллизации. Второй вариант предполагает, что новые субграницы имеют более высокие углы разориентировки, чем в первом, что обусловлено повышением роли консервативного скольжения дислокаций. Миграция таких границ приводит к превращению субзерен в центры рекристаллизации [63].

В электроосажденных покрытиях с относительно высокой температурой плавления, осажденных на мягких режимах и характеризующихся моноблочной структурой, при отжиге наблюдается классическое развитие процессов полигонизации, когда перераспределение дислокаций приводит к образованию разделенных малоугловыми границами субзерен, а затем, при рекристаллизации, формируются новые зерна с более совершенной структурой, чем исходные, окруженные высокоугловыми границами.

Что касается электроосажденных металлов с низкой температурой плавления, имеющих комбинированный критерий внутренних напряжений  $K_n$



от 1 до 5, гомологические температуры возврата и рекристаллизации которых ниже комнатных, то в них структурные изменения, характеризующие полигонизацию и рекристаллизацию, протекают непосредственно после получения в процессе естественного старения. В практически приемлемое время стабилизация структуры легкоплавких покрытий достигается отжигом при температурах  $0,1-0,2 T_{пл}$  в течение 1,0-1,5 ч. При отжиге исходная структура легкоплавких покрытий, вне зависимости от того была она субзеренной или монокристаллической, под действием рекристаллизации существенно изменяется. Образуются новые зерна, вследствие этого покрытия после отжига имеют повышенные значения прочностных свойств и повышенные защитные характеристики по сравнению с электроосажденным состоянием [65].

### 3.3 Свойства электроосажденных металлов

При анализе снимков поверхности исследуемых покрытий (рисунок 3.2) следует отметить, что покрытия сплошные, повторяющие морфологию поверхности подложки, имеют характерную структуру поверхностного слоя, поры не визуализируются. Можно считать, что толщина покрытий обеспечивает требуемую защиту от коррозии.

Предварительно проведенное коррозионное испытание методом наложения фильтровальной бумаги также показало отсутствие сквозных пор в покрытиях.

В работе проводилось измерение микротвёрдости покрытий. Результаты замеров приведены на рисунках 3.3 и 3.4.

Изучая поведение микротвёрдости металлов, имеющих низкую температуру плавления, можно полагать, что вследствие низкой гомологической температуры процессы возврата и полигонизации в данных металлах будут протекать уже при комнатной температуре в процессе электролиза.

Отжиг покрытий, проведенный в данной работе, ускоряет эти процессы и сопровождается снижением твердости. Зависимость микротвёрдости покрытий цинком и кадмием, полученных при различных режимах электроосаждения, от температуры отжига показана на рисунке 3.3.

Иная ситуация наблюдается в случае с покрытиями хромом и никелем. При классическом развитии процессы возврата и рекристаллизации должны сопровождаться снижением твердости, однако в случае покрытий никелем и хромом (рисунок 3.4) экспериментальные результаты определения микротвёрдости показывают, что отжиг покрытий с ячеистой структурой на ранних стадиях полигонизации сопровождается упрочнением, которое объясняется перераспределением подвижных дислокаций и закреплением их в более стабильных конфигурациях атомами примесных компонентов, входящих в состав промышленных электролитов [63, 92, 93, 95].

На более поздних стадиях полигонизации твердость снижается и при рекристаллизационном отжиге происходит разупрочнение покрытий.

Если отжигу подвергаются покрытия, имеющие после электроосаждения субзеренную структуру, то эффект упрочнения при полигонизации проявляется в меньшей степени, чем в покрытиях с ячеистой структурой, поскольку покрытия с субзеренной структурой отличаются от ячеистой пониженной плотностью дислокаций. Однако, как отмечалось выше, вследствие подавления рекристаллизации полигонизацией в покрытиях с субзеренной структурой, разупрочнение происходит при более высоких температурах отжига.

Наконец, в покрытиях с монокристаллической структурой, в соответствии с классическим развитием структурных превращений при отжиге, происходит снижение твердости на всех стадиях полигонизации и рекристаллизации [65].

Согласно [53] условия электроосаждения в значительной степени влияют на образование внутренних напряжений в электролитических покрытиях.

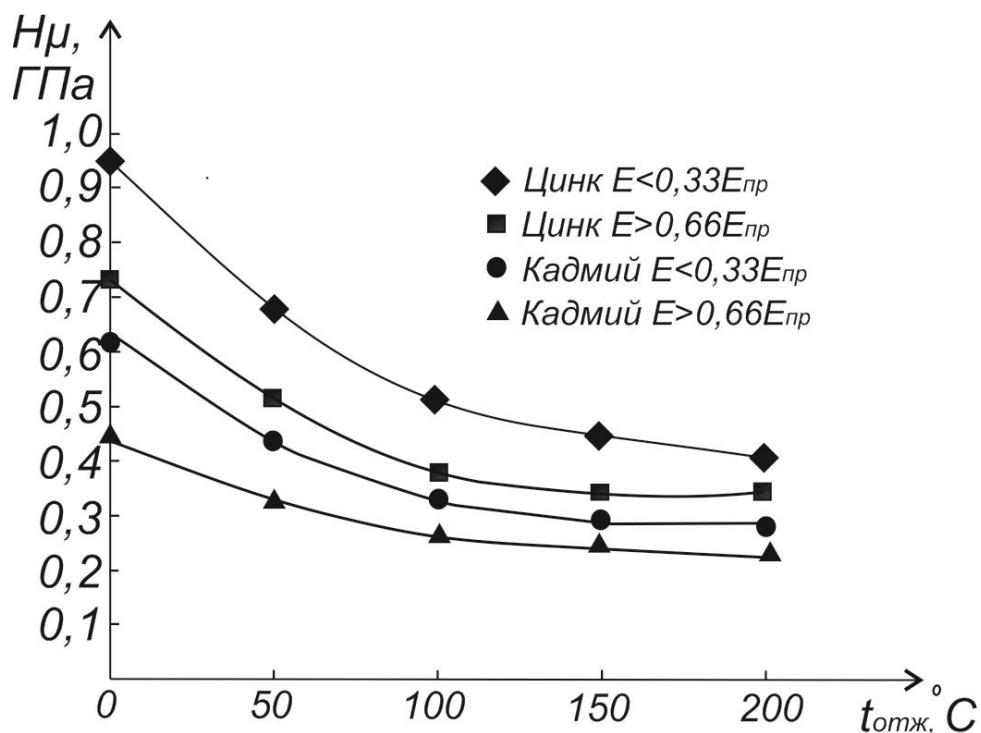


Рисунок 3.3 - Микротвердость покрытий цинком и кадмием в зависимости от температуры отжига

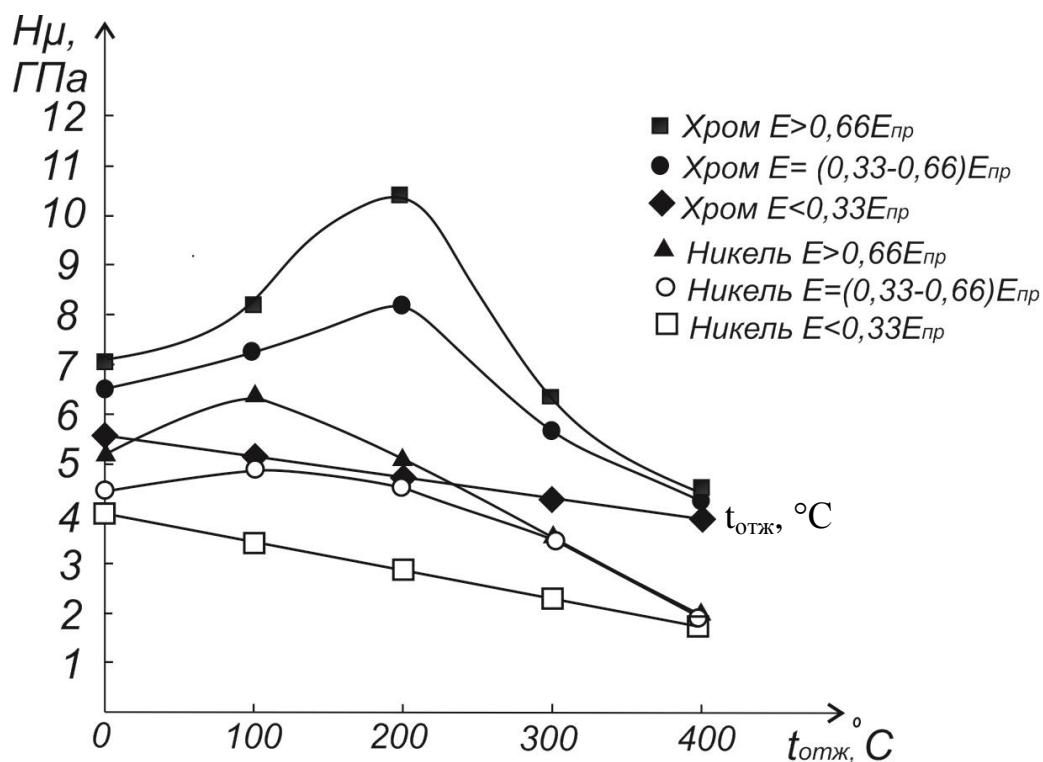


Рисунок 3.4 - Микротвердость покрытий никелем и хромом в зависимости от температуры отжига

На рисунке 3.5 приведена зависимость внутренних напряжений получаемых покрытий от условий электроосаждения.

При «ужесточении» условий электролиза наблюдается рост внутренних напряжений, причем для металлов, имеющих низкую температуру плавления (цинк и кадмий), наблюдается рост напряжений сжатия, а для металлов, имеющих высокую температуру плавления ( никель и хром) – рост напряжений растяжения.

Отжиг образцов приводит к снижению внутренних напряжений [24, 35, 65]. Полученные после термической обработки двухэкспозиционные интерферограммы приведены на рисунке 3.6. Из их анализа следует что при отжиге  $100^{\circ}\text{C}$  происходит уменьшение прогиба катода вследствие растягивающих внутренних напряжений, которые обусловлены миграцией точечных дефектов и аннигиляцией вакансий [20, 23, 53].

При  $300^{\circ}\text{C}$  прогиб контрольного образца уменьшается практически до нуля. То есть температура отжига, равная  $300^{\circ}\text{C}$ , ведет к полной релаксации внутренних напряжений и говорит о процессах миграции дислокаций и малоугловых границ в соответствие с их энергией активации [20, 23, 53].

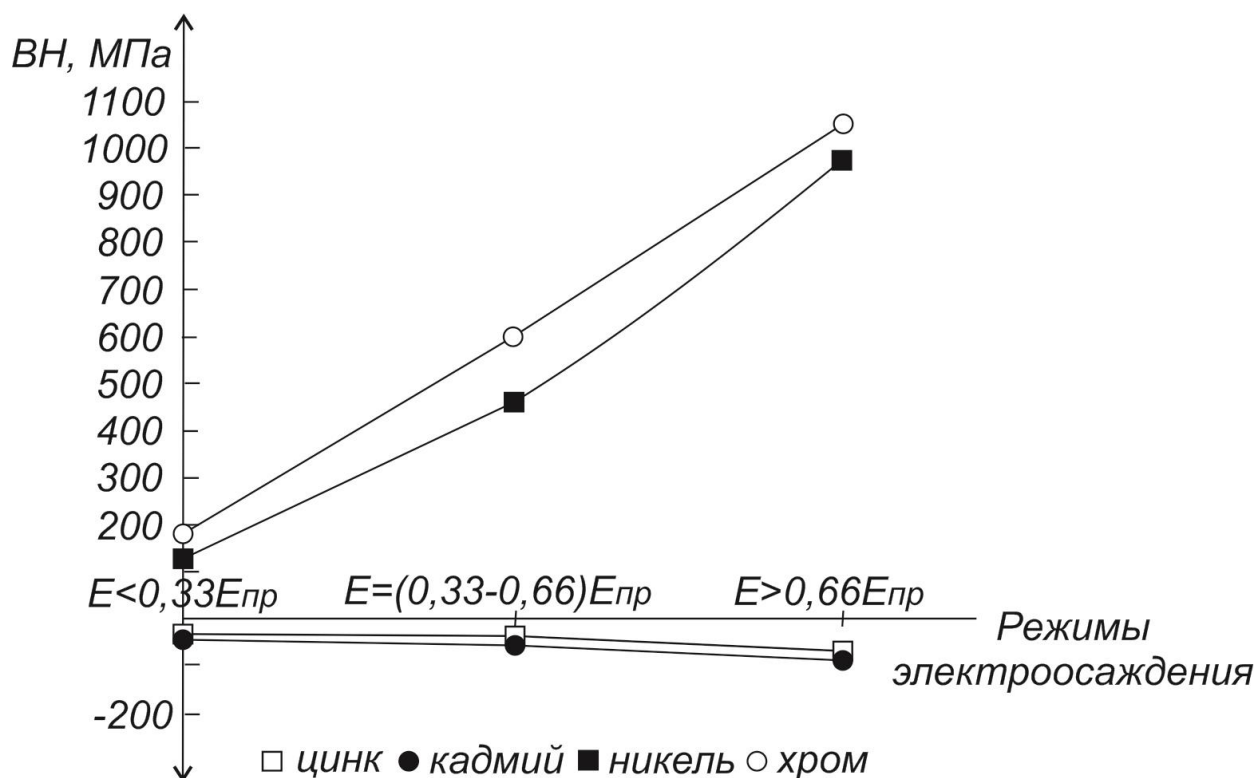


Рисунок 3.5 – Изменение внутренних напряжений (ВН), возникающих в покрытиях, в зависимости от условий электроосаждения

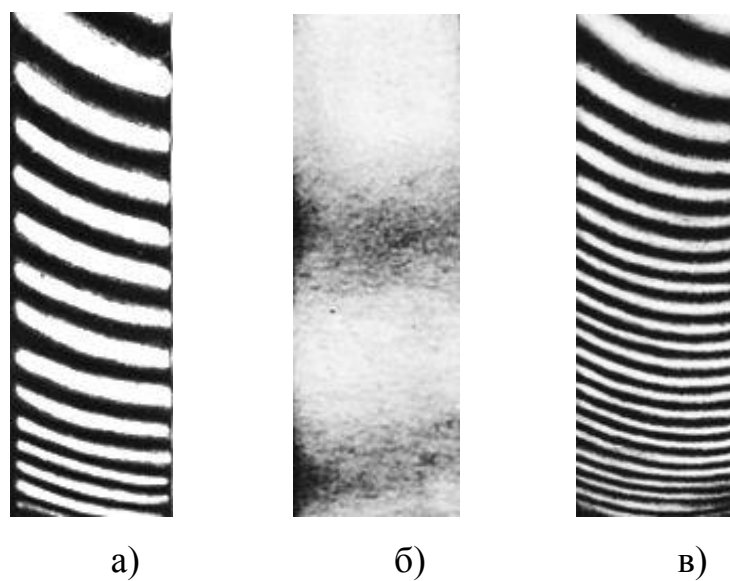


Рисунок 3.6 – Интерферограммы изгиба образца-катода с покрытием никелем, полученные после отжига при температуре 100 (а); 200 (б); 300(в)°С

При оценке эксплуатационных характеристик покрытий также уделялось внимание адгезии.

Для количественной оценки адгезионной прочности использовали метод отрыва конического штифта.

В процессе проведения исследований было предположено, что предварительная термическая обработка подложки оказывает влияние на прочность сцепления с покрытием. Результаты оценки прочности сцепления подложки с покрытием приведены на рисунках 3.7 и 3.8.

Повышение адгезионной прочности при отжиге достигается интенсификацией диффузионных процессов за счет создания в контактирующих материалах «основа-покрытие» избыточной концентрации вакансий в процессе предварительной термообработки основы и при электроосаждении покрытий [48].

В работах [48, 146] описывается действие так называемого «вакансионного насоса», когда атомы другого вещества как бы затягиваются внутрь кристаллической решетки потоком вакансий к границе раздела. Мощность такого насоса определяется концентрацией вакансий. Причем как в покрытии вследствие электрокристаллизации со значительным перенапряжением, так и в основном металле после закалки существует значительный избыток указанных дефектов по сравнению с равновесным состоянием.

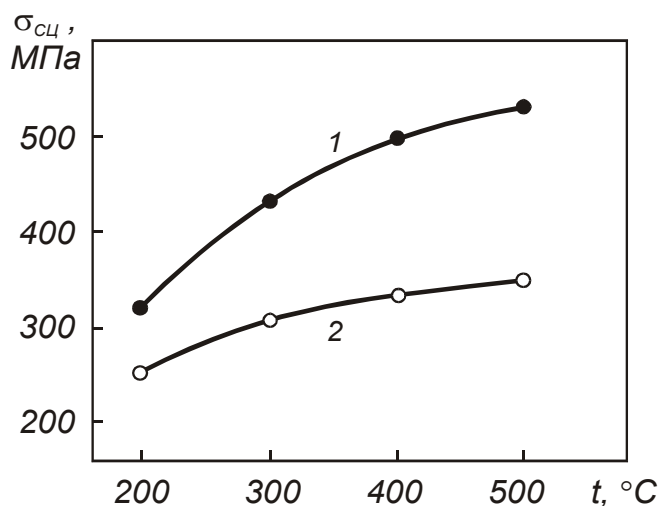


Рисунок 3.7 Прочность сцепления покрытий хромом с основой из стали 40X в зависимости от температуры отжига:

1 – Сталь 40X после закалки;

2 – Сталь 40X после закалки и отпуска при 300 °C

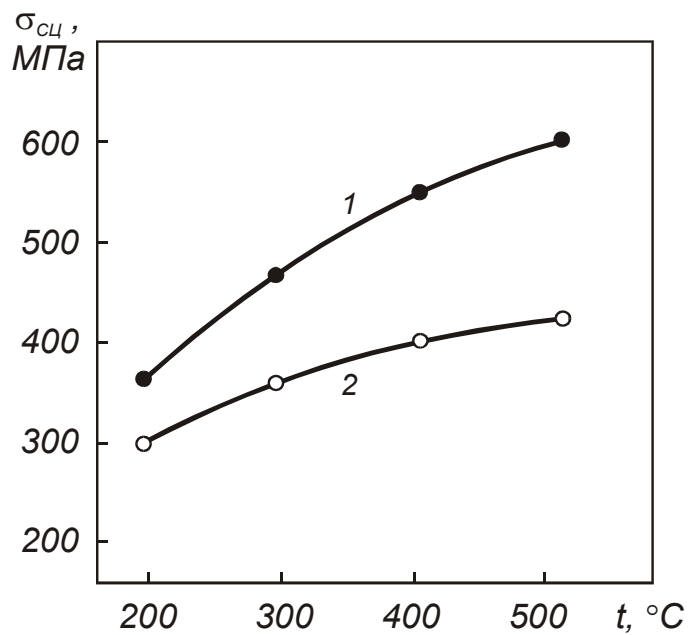


Рисунок 3.8 Прочность сцепления покрытий никелем с основой из стали 40X в зависимости от температуры отжига:

1 – Сталь 40X после закалки;

2 – Сталь 40X после закалки и отпуска при 300 °C

### 3.4 Коррозионная стойкость электролитических покрытий

Испытания на коррозионную стойкость проводили в коррозионных ячейках, наполненных попутно добываемыми водами месторождений, а также в контрольных средах, используя гравиметрический метод. Состав коррозионных сред приведен в таблице 3.3.

При анализе результатов эксперимента было установлено, что наибольшая скорость коррозии была у образцов, испытываемых на коррозионную стойкость на разделе сред (жидкость - паровоздушное пространство). Данные условия эксперимента были приняты для дальнейших исследований, как наиболее жесткие с точки зрения эксплуатации покрытий [120, 121].

Таблица 3.3 – Состав коррозионных сред

Среда (месторождение)	<i>pH</i>	Содержание ионов, мг/л							Суммарная минерализация	
		<i>Cl</i>	<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>Mg<sup>2+</sup></i>	<i>Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup></i>	<i>Fe<sub>общ</sub></i>	мг/л	мг-экв/л
Кальчинское	8,0 3	5751	3416	5,6	72	7,8	4918,92	0,08	14171	419,1
Еты-Пуровское	7	4468	549	8	276	12	2725	0	8038	258,8
Куюмбинское	4,2 6	18815 0	28,06	170	42000	8640	57244,7	1,32	296234	10413 ,8

Контрольные, согласно ГОСТ Р 9.905-2007

3% *NaCl* (*pH* 7);

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

Согласно ГОСТ 5272-68 [99] различают более 30 видов коррозии. Анализ поверхности образцов после испытания, позволяет классифицировать коррозию как сплошную (рисунок 3.9). При изучении морфологии поверхности образцов после проведения коррозионных испытаний коррозионных язв не обнаружено.

Для оценки коррозионной стойкости после проведения 30-ти дневных испытаний и контрольного взвешивания был произведен расчет скорости коррозии. В таблице 3.4 представлен фрагмент данного расчета.

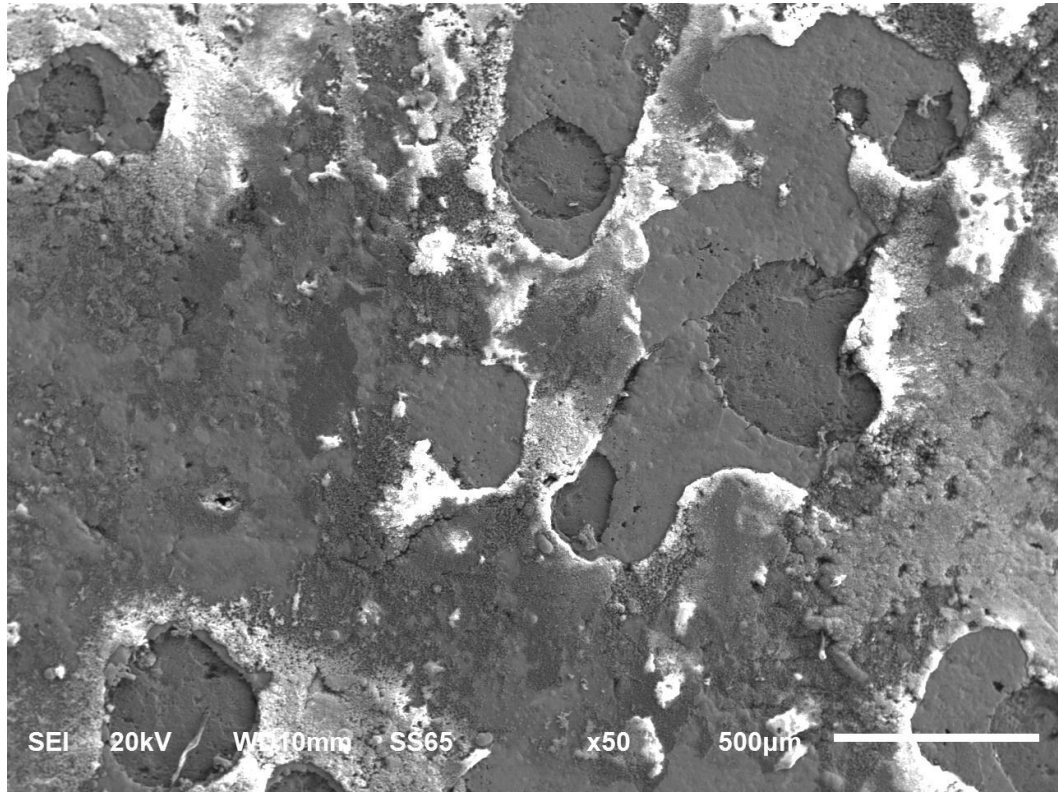


Таблица 3.4 – Расчет скорости коррозии электроосажденных покрытий на примере цинка

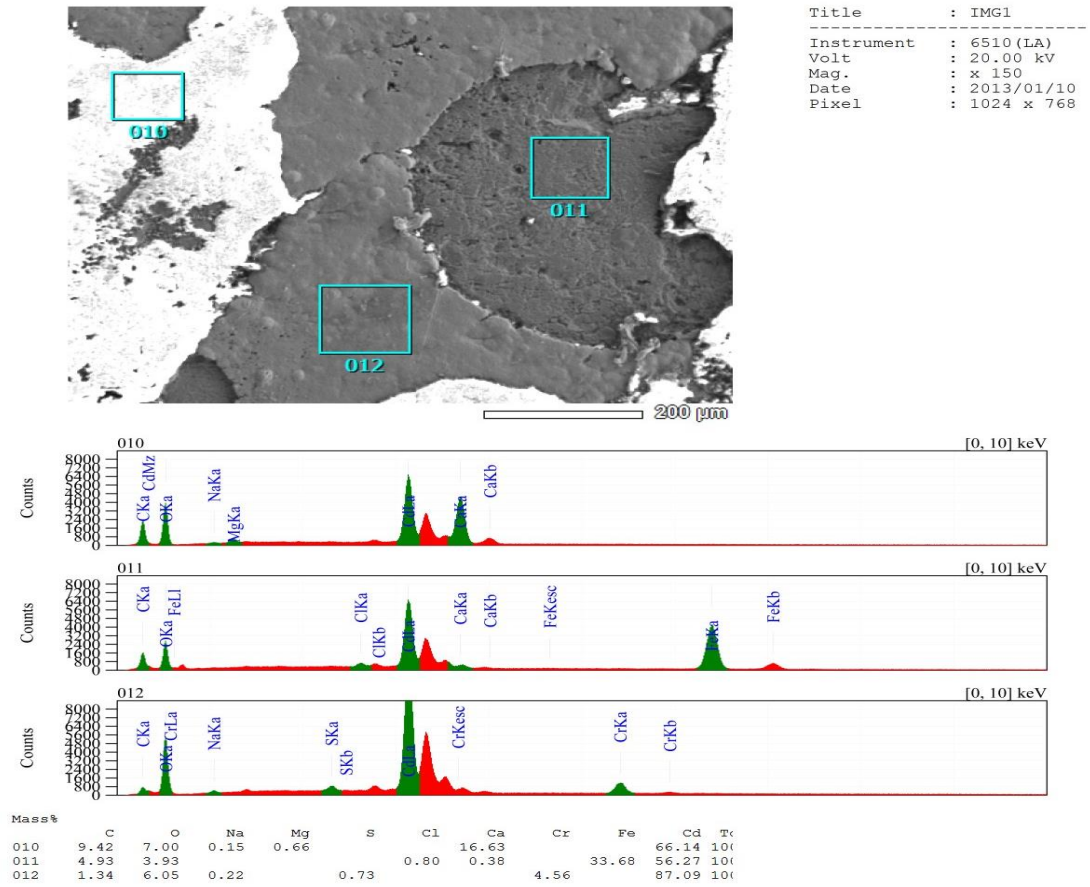
№ п/п	материал	среда	М, до испытания, гр	М, после испытания, гр	ΔМ, гр	ρ, г/см <sup>3</sup>	S, см <sup>2</sup>	V, см <sup>3</sup>	скорость, мм×год
1.	Zn, исх	3%NaCl	17,7438	17,7317	0,0121	7,133	50	0,001696341	0,004071218
2.	Zn, исх	кислотная	16,5069	15,9368	0,5701	7,133	50	0,079924296	0,191818309
3.	Zn, исх	Кальчинское м-е	18,8561	18,8442	0,0119	7,133	50	0,001668302	0,004003925
4.	Zn, исх	Еты-Пуровское м-е	19,5206	19,5087	0,0119	7,133	50	0,001668302	0,004003925
5.	Zn, исх	Куюмбинское м-е	19,0179	19,0008	0,0171	7,133	50	0,002397308	0,00575354
6.	Zn, 50	3%NaCl	19,5212	19,4802	0,0410	7,133	50	0,005747932	0,013795037
7.	Zn, 50	кислотная	19,8797	19,3074	0,5723	7,133	50	0,080232721	0,192558531
8.	Zn, 50	Кальчинское м-е	19,8197	19,8111	0,0086	7,133	50	0,001205664	0,002893593
9.	Zn, 50	Еты-Пуровское м-е	19,2602	19,2573	0,0029	7,133	50	0,000406561	0,000975747
10	Zn, 50	Куюмбинское м-е	19,4057	19,3920	0,0137	7,133	50	0,00192065	0,004609561
11	Zn, 100	3%NaCl	19,7020	19,6745	0,0275	7,133	50	0,00385532	0,009252769
12	Zn, 100	кислотная	19,5166	18,9565	0,5601	7,133	50	0,078522361	0,188453666
13	Zn, 100	Кальчинское м-е	19,7415	19,7371	0,0044	7,133	50	0,000616851	0,001480443

## Продолжение таблицы 3.4

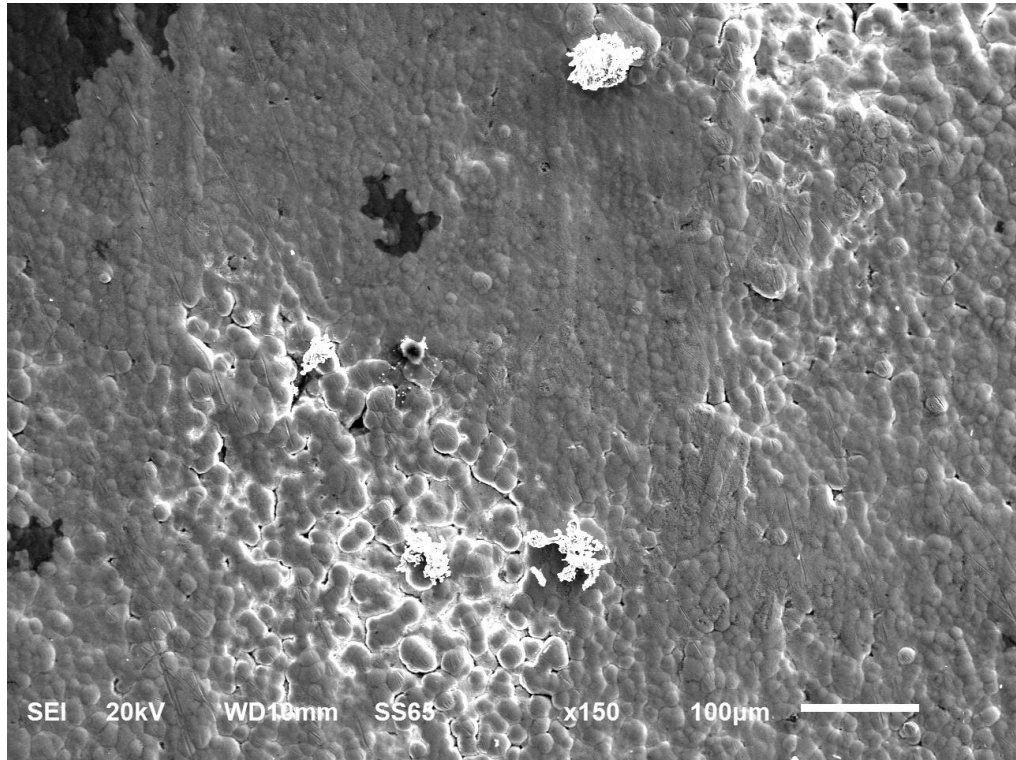
14	Zn, 100	Еты- Пуровское м-е	19,9920	19,9872	0,0048	7,133	50	0,000672929	0,001615029
15	Zn, 100	Куюмбинс кое м-е	19,4652	19,4494	0,0158	7,133	50	0,002215057	0,005316136
16	Zn, 200	3%NaCl	19,7354	19,4511	0,2843	7,133	50	0,039857003	0,095656806
17	Zn, 200	кислотная	19,9285	19,3551	0,5734	7,133	50	0,080386934	0,192928642
18	Zn, 200	Кальчинс кое м-е	19,7395	19,6329	0,1066	7,133	50	0,014944624	0,035867097
19	Zn, 200	Еты- Пуровское м-е	19,3420	19,3020	0,0400	7,133	50	0,005607739	0,013458573
20	Zn, 200	Куюмбинс кое м-е	19,5584	19,5212	0,0372	7,133	50	0,005215197	0,012516473
21	Zn, 300	3%NaCl	19,0103	18,6865	0,3238	7,133	50	0,045394645	0,108947147
22	Zn, 300	кислотная	18,0981	17,0967	1,0014	7,133	50	0,140389738	0,336935371
23	Zn, 300	Кальчинс кое м-е	19,4567	19,2097	0,2470	7,133	50	0,034627786	0,083106687
24	Zn, 300	Еты- Пуровское м-е	18,5141	18,2230	0,2911	7,133	50	0,040810318	0,097944764
25	Zn, 300	Куюмбинс кое м.	18,4571	18,4397	0,0174	7,133	50	0,002439366	0,005854479



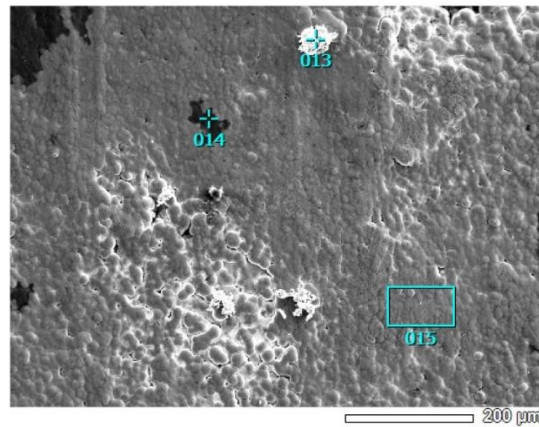
a)



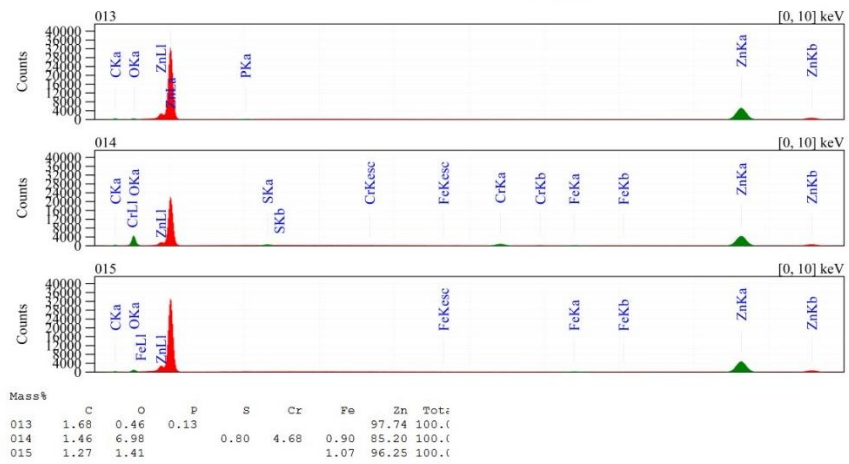
b)



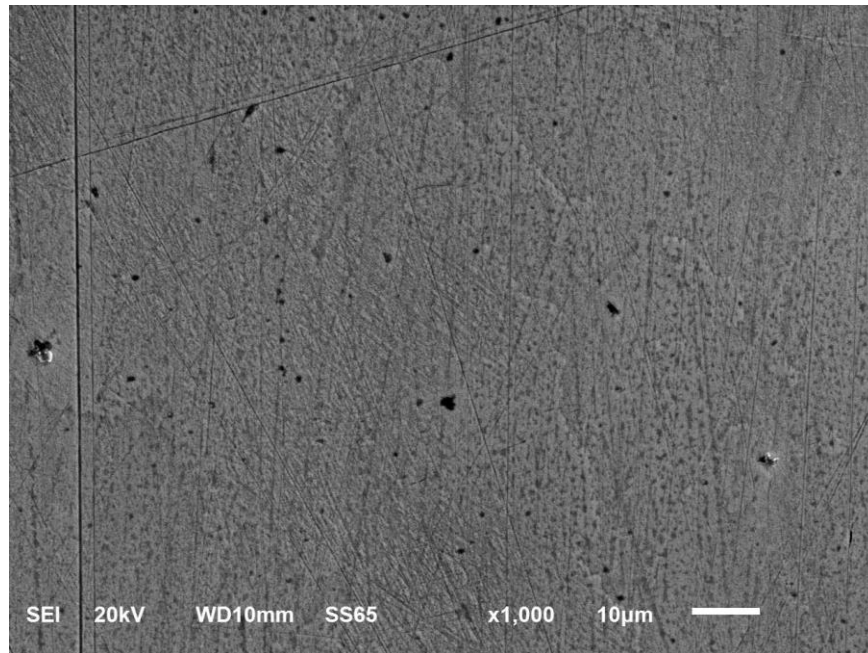
B)



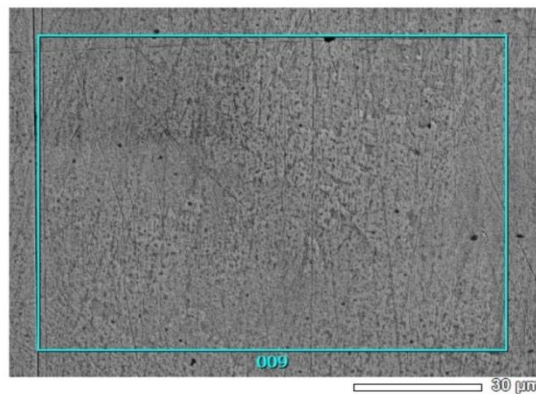
Title : IMG1  
 Instrument : 6510 (LA)  
 Volt : 20.00 kV  
 Mag. : x 150  
 Date : 2013/01/10  
 Pixel : 1024 x 768



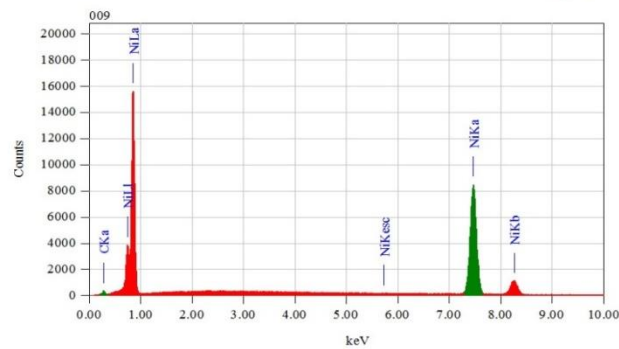
Γ)



д)



```
Title      : IMG1
-----
Instrument : 6510 (LA)
Volt       : 20.00 kV
Mag.      : x 1,000
Date      : 2013/01/10
Pixel     : 1024 x 768
```



```
Acquisition Parameter
Instrument : 6510 (LA)
Acc. Voltage : 20.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode   : T3
Real Time  : 30.00 sec
Live Time  : 24.56 sec
Dead Time  : 17 %
Counting Rate: 20427 cps
Energy Range : 0 - 20 keV
```

```
Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.0135
Element (keV) Mass% Counts Sigma Atom% Compound Mass% Cation
C K 0.277 1.09 1623.65 0.00 5.13
Ni K (Ref.) 7.471 98.91 126342.89 0.19 94.87
Total 100.00
```

е)

Рисунок 3.9 – Морфология поверхности покрытий после испытаний на коррозию и их элементный состав  
а,б – кадмий, в,г – цинк, д,е - никель

При оценке состояния поверхности покрытий после коррозионных испытаний следует отметить, что коррозия сплошная, о чем свидетельствуют данные, полученные с помощью растровой электронной микроскопии. Это позволило вести расчет скорости коррозии в зависимости от убыли веса образцов, учитывая, что корродировало только покрытие.

Результаты коррозионных испытаний приведены на рисунках 3.10 - 3.13. Анализируя изменение скорости коррозии металлических покрытий, полученных при различных режимах, а также на основании статистического факторного анализа было установлено, что режимы электроосаждения оказывают меньшее влияние на скорость коррозии металлических покрытий, по сравнению с другими факторами, в виду чего дальнейшие исследования приведены для покрытий, полученных на «средних» режимах, когда  $E=(0,33-0,6)E_{np}$ .

Влияние температуры отжига на коррозионные свойства получаемых покрытий представлено на рисунках 3.10-3.13.

При оценке изменения скорости коррозии кадмиевых покрытий (рисунок 3.10) в зависимости от температуры отжига и при использовании различных коррозионных сред наблюдается незначительное изменение скорости коррозии при температурах, соответствующих полигонизации, и существенное увеличение - при температурах близких к рекристаллизации. При температурах, превышающих гомологическую температуру рекристаллизации, наблюдается выделение водорода, растворенного в покрытии, и образование так называемой вторичной пористости, вследствие чего существенно снижаются защитные свойства покрытий.

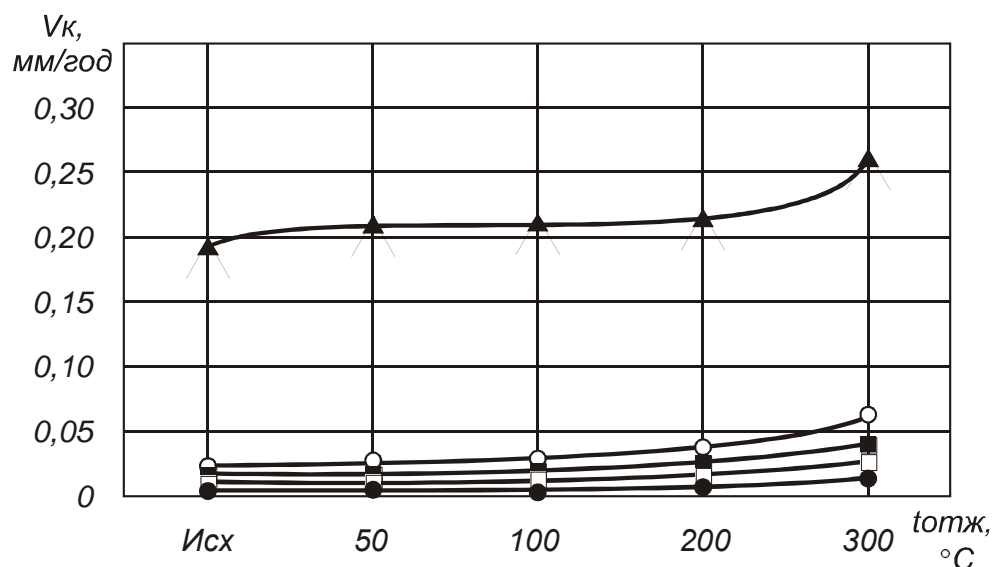


Рисунок 3.10 - Влияние температуры отжига ( $t_{отж}$ ) на скорость коррозии ( $V_k$ ) кадмиевых покрытий: ▲ – 3%  $NaCl + CH_3COOH$  (pH 4,97); ○ – 3 %  $NaCl$  (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

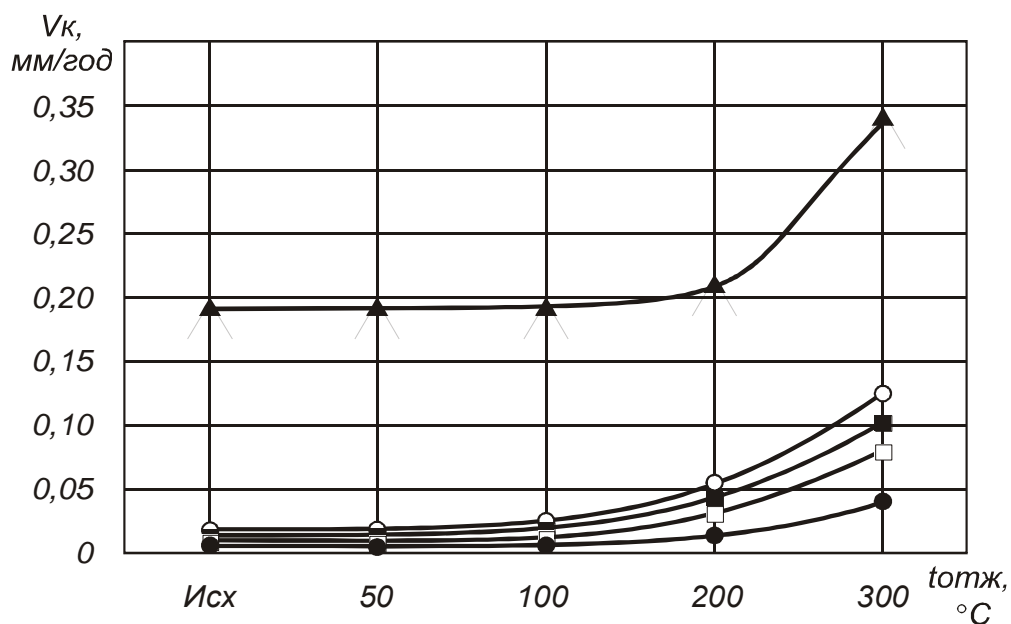


Рисунок 3.11 - Влияние температуры отжига ( $t_{отж}$ ) на скорость коррозии ( $V_k$ ) цинковых покрытий: ▲ – 3%  $NaCl + CH_3COOH$  (pH 4,97); ○ – 3 %  $NaCl$  (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

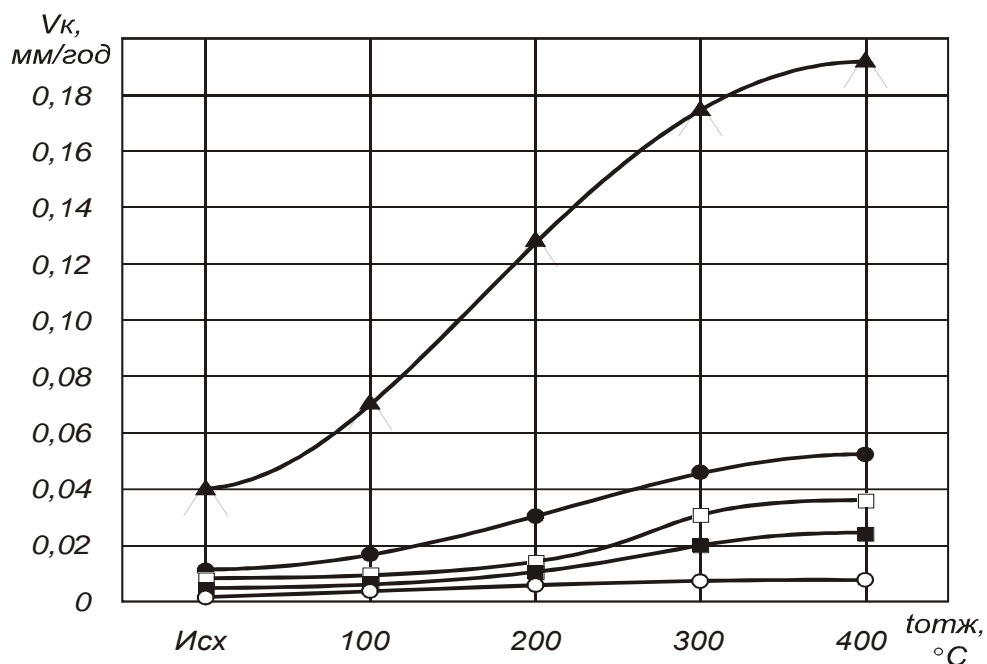


Рисунок 3.12 - Влияние температуры отжига ( $t_{отж}$ ) на скорость коррозии ( $V_k$ ) хромовых покрытий: ▲ – 3% NaCl + CH<sub>3</sub>COOH (pH 4,97); ○ – 3 % NaCl (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

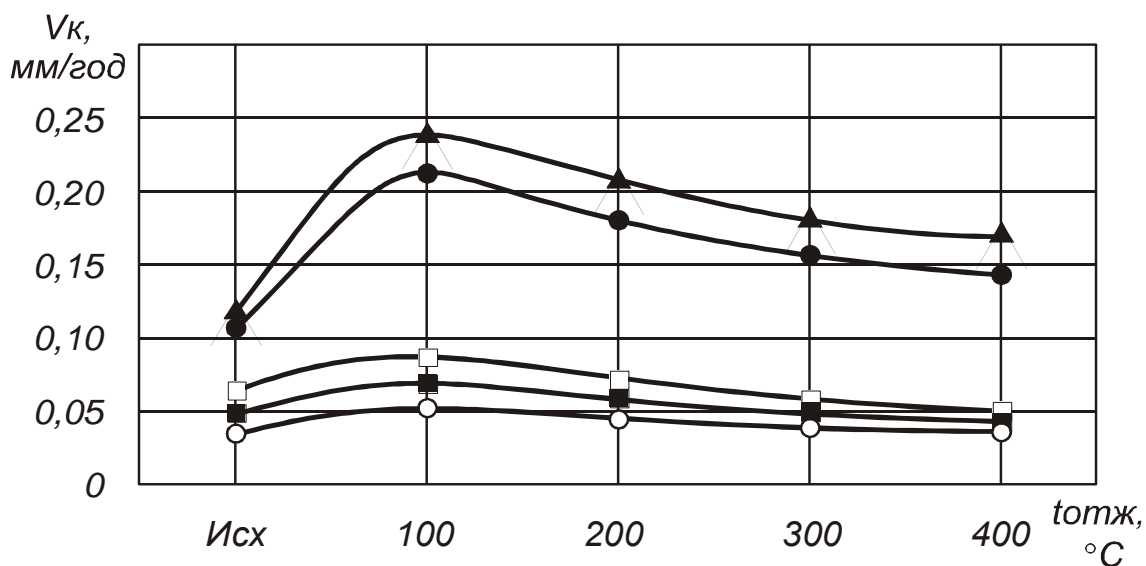


Рисунок 3.13 - Влияние температуры отжига ( $t_{отж}$ ) на скорость коррозии ( $V_k$ ) никелевых покрытий: ▲ – 3% NaCl + CH<sub>3</sub>COOH (pH 4,97); ○ – 3 % NaCl (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)



Согласно полученных данных скорость коррозии кадмиевых покрытий минимальна в среде Куюмбинского месторождения ( $pH_{4,26}$ ), при этом, наибольшая скорость коррозии наблюдается у «кислотной» среды имеющей  $pH_{4,97}$ . Из этого следует сделать вывод, что не только  $pH$  среды оказывает влияние на скорость коррозии, но и её минерализация. Так, воды Куюмбинского месторождения характеризуются высокой степенью минерализации (порядка 296 г/литр) и данное покрытие пассивируется в сильно минерализованной воде. Именно эта особенность кадмиевых покрытий позволила применять их для защиты от коррозии оборудования и судов, работающих в морской среде.

При анализе зависимостей изменения скорости коррозии цинковыми (рисунок 3.11) покрытиями наблюдается картина, аналогичная кадмиевым покрытиям. Однако для покрытий, подвергнутых отжигу при температурах, близких к температурам рекристаллизации, увеличение скорости коррозии несколько большее, чем у кадмиевых покрытий. Цинковые покрытия, как и кадмиевые, хорошо себя зарекомендовали при работе в морской среде, они также показали хороший результат в водах Куюмбинского месторождения, имеющего высокую степень минерализации.

Анализ зависимости скорости коррозии электроосажденного хрома (рисунок 3.12) от температуры отжига свидетельствует о том, что наибольшей устойчивостью данное покрытие обладает при работе с нейтральными и щелочными средами  $pH_{7-8,3}$ . Агрессивность кислых сред не однозначна. При  $pH_{4,26}$  попутно добываемые воды Куюмбинского месторождения менее агрессивны для хромовых покрытий, чем контрольная кислотная среда. Она оказывает более разрушающее воздействие на осадки, что может быть объяснено высокой минерализацией попутно добываемых вод и перенасыщением коррозионной среды солями. Скорость коррозии минимальна при отжиге покрытий от температуры, не превышающих  $\theta, IT_{nl}$ , когда протекают процессы возврата.

Особенностью зависимости скорости коррозии от температуры отжига никелевых покрытий (рисунок 3.13) является повышение скорости коррозии при достаточно низких температурах, соответствующих  $0,1T_{пл}$ , и повышение устойчивости к коррозии при более высоких температурах отжига, соответствующих процессам полигонизации, происходящим в покрытиях (рисунок 3.14, 3.15). Наибольшей устойчивостью никелевые покрытия обладают в нейтральных и щелочных средах и наименьшей - в кислых. Следует отметить, что в попутно добываемых водах Куюмбинского месторождения ( $pH4,26$ ) скорость коррозии никелевых покрытий сопоставима со скоростью коррозии в контрольной кислотной среде, а высокая минерализация не оказывает существенного влияния на снижение скорости коррозии.

При анализе изменения защитных свойств видно, что после дорекристаллизационного отжига покрытий скорость коррозии достигает максимальных значений. Это явление может быть объяснено увеличением активных центров коррозии после полигонизации, в первую очередь дефектов кристаллического строения: после термического освобождения водорода из вакансий активируются точечные дефекты, меняется конфигурация дислокационного строения в покрытиях с ячеистой и субзёрненной структурой, происходит образование разделенных малоугловыми границами субзёрен в покрытиях с монокристаллической структурой.

Рекристаллизационный отжиг приводит к образованию новых зерен с резко пониженной плотностью точечных и линейных дефектов, вследствие чего защитные свойства покрытий повышаются. При этом необходимо отметить, что улучшение коррозионной стойкости в покрытиях с субзёрненной структурой достигается при более высоких температурах отжига, чем в покрытиях с ячеистой структурой. Однако во всех случаях температура рекристаллизационного отжига ограничена пределом, выше которого развивается вторичная пористость, и ухудшаются как защитные, так и прочностные свойства.

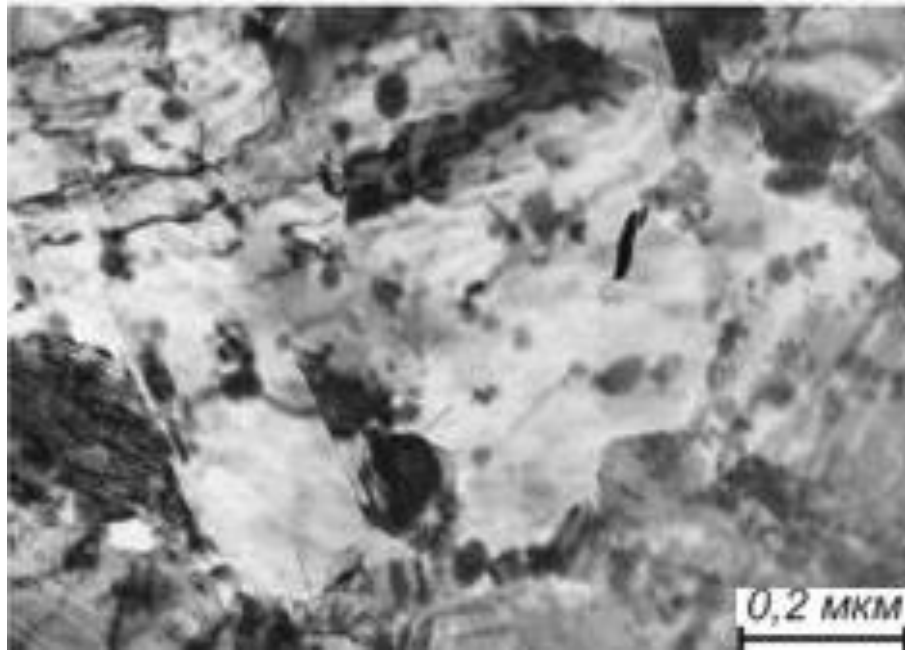


Рисунок 3.14 – Микроструктура покрытия никелем полученного при осаждении на средних режимах ( $E=(0,33-0,6)E_{np}$ ), после отжига 100°С

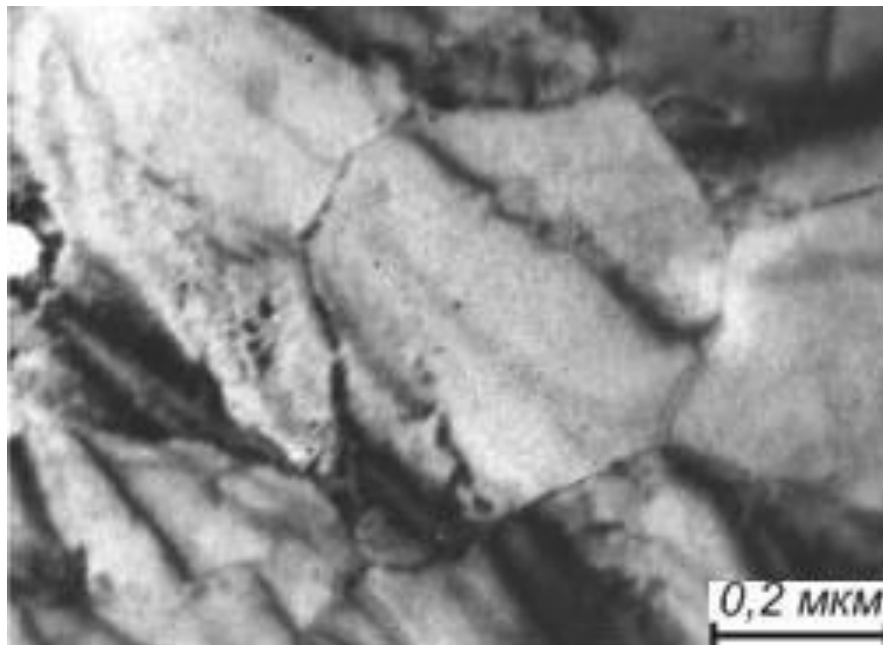


Рисунок 3.15 – Микроструктура покрытия никелем полученного при осаждении на средних режимах ( $E=(0,33-0,6) E_{np}$ ), после отжига 300°С

Таким образом, формируя различную структуру в процессе электроосаждения и последующего термического воздействия, можно получать металлические покрытия с улучшенными функциональными характеристиками для конкретных условий эксплуатации.

Результаты исследований показали, что наилучшее сочетание твердости и коррозионной стойкости при полной релаксации внутренних напряжений были получены при режимах, приведенных в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Рекомендуемые режимы получения покрытий для эксплуатации в природно-климатических условиях нефтяных месторождений

месторождение покрытие	Кальчинское	Еты-Пуровское	Куюмбинское
<i>Cr</i>	Температура– 20-25 °C Катодная плотность тока – 1-1,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг не выше 200 °C	Температура– 20-25 °C Катодная плотность тока – 1-1,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг не выше 200 °C	Не рекомендуется
<i>Ni</i>	Температура - 25-30 °C Катодная плотность тока – 1,5-2 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 300 - 400 °C	Температура - 25-30 °C Катодная плотность тока – 1,5-2 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 300 - 400 °C	Не рекомендуется
<i>Cd</i>	Температура - 50 °C Катодная плотность тока – 1,2-2,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100-150 °C	Температура - 50 °C Катодная плотность тока – 1,2-2,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100-150 °C	Температура - 50 °C Катодная плотность тока - 1,2-2,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100-150 °C
<i>Zn</i>	Температура - 50 °C Катодная плотность тока - 1,7-2 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100 °C	Температура - 50 °C Катодная плотность тока - 1,7-2 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100 °C	Температура– 50 °C Катодная плотность тока - 1,7-2 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 100 °C

После коррозионных испытаний был проведен статистический факторный анализ в программе *SPSS Statistics* с целью оценки влияния различных факторов на коррозионную стойкость.

В качестве переменных условий учитывались следующие параметры:

- материал покрытия;

- режимы электроосаждения;
- режимы термической обработки;
- состав коррозионной среды.

На основании критерия Кайзера было показано (таблица 3.6) влияние факторов на скорость коррозии.

Таблица 3.6 Результаты факторного анализа оценки влияния на скорость коррозии методом главных компонент

Модель		Нестандартизованные коэффициенты		Стандартизованные коэффициенты
		B	Стандартная ошибка	Бета
1	(Константа)	0,096	0,008	
	Материал покрытия	0,004	0,001	0,166
	Режимы осаждения	0,001	0,002	0,012
	Температура отжига	$2,656e^{-5}$	0,000	0,063
	Коррозионная среда	0,015	0,001	0,374

Главным фактором, влияющим на коррозионную стойкость покрытий, является состав среды, причем, в значительной степени влияет не только  $pH$ , но и её минерализация. Следующим фактором по степени влияния является материал покрытия, на третьем месте - термическая обработка и только на четвертом - режимы электроосаждения.

Значимость полученных коэффициентов оценивалась по методу максимального правдоподобия, который подтвердил гипотезу влияния факторов на скорость коррозии.

### 3.5 Выводы:

1. В исследуемых электроосажденных металлах ( $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ) в зависимости от величины перенапряжения  $E$  при электролизе может формироваться структура различного типа: при  $E > 0,66E_{np}$  – ячеистая структура; при  $E = (0,33-0,66)E_{np}$  – субзеренная; при  $E < 0,33E_{np}$  – моноблочная.

Средний размер зерна при этом варьируется от  $10^{-7}$  см у ячеистой структуры до  $10^{-4}$  см у моноклочной.

2. Отжиг электроосажденных металлов, как и в пластически деформированных, приводит к структурным изменениям, характеризующим протекание процессов полигонизации при  $T=0,1T_{пл}$  и последующей рекристаллизации при  $T=0,2T_{пл}$ , причем температурные параметры этих процессов у электроосажденных металлов ниже, чем у металлургических, вследствие большей дисперсности структуры (до  $10^{-7}$ ) и высокими внутренними напряжениями (достигающими 1000 МПа). Переход от ячеистой и субзеренной к моноклочной структуре происходит уже при температурах  $T=0,1 - 0,2T_{пл}$

3. Установлено, что в среде Куюмбинского месторождения наибольшими защитными свойствами обладают покрытия цинком и никелем после термической обработки, не превышающей  $0,2T_{пл}$ . При этом скорость коррозии не превышает 0,01 мм/год, тогда как у покрытий никелем, при этих же условиях, она может достигать 0,1 мм/год. Для Еты-Пуровского и Кальчинского месторождений можно рекомендовать покрытия любым из приведенных металлов, однако, наилучшее значение скорости коррозии (менее 0,01 мм/год) наблюдается у хромовых покрытий после отжига при температуре  $0,1T_{пл}$ . С учётом данных по твердости и адгезионной прочности покрытий наилучшее сочетание этих значений наблюдается у покрытий хромом, полученных на жестких режимах (при  $t=45-6$  °C,  $i_k= 50-70$  А/дм<sup>2</sup>) и прошедшие отжиг при температуре, не превышающей  $0,1T_{пл}$ .

## **4 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН**

Применение шестивалентного хрома для получения защитных покрытий в последнее время имеет большое ограничение. Многие европейские страны запретили либо ограничили его использование. В связи с этим актуальным становится вопрос о применении других материалов. Наибольший интерес у исследователей вызывает молибден, хорошо зарекомендовавший себя, как легирующая добавка в стали. Однако в чистом виде молибден не осаждается из водных растворов, и поэтому часто используются сплавы на основе железа или никеля. Существует достаточно большое количество работ, посвященных отработке технологии нанесения электролитических покрытий никель-молибден, имеются также данные о коррозионных свойствах и износостойкости данных покрытий [97, 143, 144, 145], однако сведений о структуре и свойствах после термической обработки покрытий *Ni-Mo* недостаточно.

Данная глава посвящена изучению структуры и свойств электроосажденных никель-молибденовых покрытий, оценке их поведения после электроосаждения и термической обработки, а также решению задачи по оценке работоспособности таких покрытий в условиях нефтяных месторождений.

### **4.1 Моделирование состава электролита для получения покрытий сплавами с заданным содержанием компонентов**

Сплавы с содержанием молибдена 5, 12, 18, 25 и 30 % осаждали из пирофосфатного электролита. Как и в случае с чистыми металлами, режимы электроосаждения подразделяли на условно мягкие, средние и жесткие [122, 123, 124].

Осаждение сплавов характеризуется образованием двойного электрического слоя. Данный слой можно представить аналогично плоскому конденсатору, расстояние между обкладками которого равняется эффективному радиусу иона, т.е. радиусу гидратированного иона. Такое представление о строении двойного электрического слоя было предложено Гельмгольцем и соответствует случаю, при котором электрод, имея значительный потенциал, находится в растворе концентрированного электролита.

Имея заданный состав электролита, режим электролиза характеризуется следующими показателями: кислотностью электролита, выражаемой в г/л или в единицах  $pH$ , температурой электролита ( $^{\circ}C$ ) и катодной плотностью тока ( $A/dm^2$ ).

Процесс электроосаждения на катоде являет собой сложную химическую реакцию, которая состоит из целого ряда последовательностей (перенос ионов к поверхности электрода, разряд иона, образование нового вещества и др.). Природа и число стадий зависят от характера реакции. Замедление одного или нескольких этапов является причиной поляризации электрода.

При электролизе водных растворов изменяется концентрация разряжающихся ионов вблизи электродов. Концентрация катионов у катода становится меньше, а у анода больше, чем в основном объеме, т.е. наблюдается обеднение катионами прикатодного пространства электролита и обогащение прианодного. Появление в растворе слоев с разной концентрацией ионов обуславливает возникновение концентрационной поляризации:

$$\Delta E_k = \frac{2,3 \cdot RT}{n \cdot F} \lg \frac{C_s}{C_o}, \quad (4.1)$$

где  $C_o$  и  $C_s$  – концентрация катионов в объеме раствора и около поверхности электрода при протекании электродного процесса.

Величина концентрационной поляризации зависит от плотности тока. При низкой плотности тока скорость диффузии ионов достаточна для пополнения прикатодного слоя, а концентрация ионов в нем не отличается от



их концентрации во всем объеме раствора. В этих условиях концентрационная поляризация отсутствует. При повышении плотности тока ионы на катоде разряжаются более интенсивно, а прикатодный слой уже не успевает пополняться ионами в результате диффузии. Дальнейшее повышение плотности тока может привести к тому, что концентрация ионов в прикатодном слое станет равной нулю, т.е. все поступающие туда ионы будут немедленно разряжаться на катоде. С данного момента дальнейшее повышение плотности тока перестанет оказывать влияние на скорость осаждения и на величину концентрационной поляризации.

Принимая  $C = C_0 \cdot (1 - i / i_{np})$ , выражение для концентрационной поляризации можно записать:

$$\Delta E_K = \frac{2,3 \cdot RT}{n \cdot F} \lg \left[ \frac{i_{np} - i}{i_{np}} \right], \quad (4.2)$$

где  $i$  - плотность применяемого для электролиза тока;

$i_{np}$  - предельная диффузионная плотность тока.

Среднюю толщину диффузионного слоя принимают равной 0,05 см. Тогда предельную диффузионную плотность тока в перемешиваемых электролитах при комнатной температуре определяют по приближенной формуле  $i_{np} = 0,025 \cdot n \cdot C$ , где  $C$  – концентрация разряжающихся ионов в растворе.

Факторы, ускоряющие перемещение ионов в электролите (перемешивание, нагрев раствора) и уменьшающие изменение их концентрации у электродов, способствуют уменьшению концентрационной поляризации и увеличению предельной плотности тока.

Скорость электроосаждения металлов может лимитироваться не только отдельными стадиями электролиза (переносом или разрядом ионов), но и процессом кристаллизации, т. е. построения кристаллической решетки. Снижение общей скорости электрохимической реакции, связанное с построением кристаллической решетки (диффузия атомов по поверхности,

образование зародышей, вхождение атомов в решетку), вызывает появление кристаллизационной поляризации.

В виду вышеизложенного оптимизация условий электроосаждения, необходимая для получения электролитических сплавов заданного состава, в практике гальваностегии обычно производится эмпирически и требует трудоемкого эксперимента. В данной работе использовался метод математической статистики для получения покрытий с определенным содержанием одного из компонентов [125].

Основными факторами, оказывающими влияние на концентрацию молибдена (легирующего элемента) в покрытиях сплавами никель-молибден, являются плотность тока при электролизе,  $pH$  среды и температура электролита [122, 126]. Данные факторы будем считать независимыми переменными:  $x_1$ - температура электролита,  $^{\circ}C$ ;  $x_2$  – плотность тока  $A/dm^2$ ;  $x_3$  –  $pH$  электролита. Оптимизация процесса проводилась методом полного факторного эксперимента  $2^3$ . За параметр оптимизации ( $y$ ) принято содержание молибдена в сплаве (таблица 4.1).

Исходя из проведенного полного факторного эксперимента  $2^3$  и пробных опытов, определили соотношение режимов электроосаждения для получения заданной концентрации молибдена в сплаве.

Таблица 4.1 – Матрица планирования и результаты определения химического состава сплава *Ni-Mo*

Факторы			опыт	Кодированные значения факторов			
$x_1$	$x_2$	$x_3$		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
50	4,5	4,5	1	-1	-1	-1	4,1
			2	-1	+1	+1	1,3
			3	-1	+1	-1	1,5
10	3,5	5,5	4	-1	-1	+1	4,9
			5	+1	-1	-1	4,5
60	5,0	7,0	6	+1	-1	+1	6,7
			7	+1	+1	-1	2,4
40	3,0	5,0	8	+1	+1	-1	3,9

Полученное уравнение регрессии описывает экспериментальные данные следующим образом:

$$Y=3,5625+0,712x_1-1,387x_2+0,537x_3 \quad (4.3)$$

В дальнейшем были проведены дополнительные опыты, благодаря которым стало возможным повысить концентрацию молибдена в покрытии до 30%.

Таким образом, проведение полного факторного эксперимента и дополнительных опытов позволило получить покрытия в высокой концентрацией молибдена.

Исходя из вышеизложенного, максимальную концентрацию молибдена в покрытии можно получить при  $t= 60-70$  °C,  $pH$  8,5,  $i_k = 5,5$  A/дм<sup>2</sup>.

## 4.2 Структура электролитических сплавов никель-молибден

Основные положения, отраженные в этой главе, были представлены в работах [100, 127-130, 147].

Условия формирования электролитических покрытий существенно отличаются от термодинамически равновесных. Если в чистых металлах это проявляется формированием дисперсной и дефектной структуры, то в сплавах может наблюдаться формирование структур, отсутствующих на равновесной диаграмме состояния: пересыщенных твердых растворов, интерметаллидных фаз, аморфного состояния. Данные обстоятельства оказывают значительное влияние на свойства формируемых электролитических покрытий [114, 131].

На формирование атомно-кристаллического состояния сплавов оказывает влияние как химический состав получаемых покрытий, так и режимы получения [132].

**Влияние содержания молибдена в сплаве** на его структуру и фазовый состав, рассмотрено на примере сплавов никель-молибден, полученных при средних режимах электролиза. Было установлено:

в соответствии с равновесной диаграммой состояния (рисунок 4.1) [133] сплавы с содержанием менее 20% молибдена имеют однофазную структуру и являются твердыми растворами молибдена в никеле; при увеличении концентрации молибдена структура становится двухфазной;

по данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.4) определено, что сплавы с содержанием молибдена не менее 5% осаждаются с ГЦК-решеткой и представляют собой твердые растворы молибдена в никеле; рефлексы, фиксируемые на дифрактограмме, свидетельствуют о смещении спектра относительно чистого никеля;

увеличение концентрации молибдена в сплаве до 12,5 – 18% существенного влияния на структурный и фазовый состав не оказывает, сплавы по-прежнему соответствуют равновесному состоянию, однако возрастает параметр кристаллической решетки, зерно измельчается (таблица 4.2);

повышение концентрации молибдена до 25 % приводит к изменению структурного состава сплава. Дифрактограмма полученного покрытия фиксирует только рефлексы никелевой матрицы, хотя сплав  $Ni-25\%Mo$ , в соответствии с равновесной диаграммой состояния, должен быть двухфазным. Повышенное значение параметра кристаллической решетки свидетельствует, что данный сплав представляет собой пересыщенный твердый раствор на основе никеля.

С увеличением концентрации молибдена в осадках интенсивность рефлексов на дифрактограммах, имеющих смещение относительно спектра чистого никеля, уменьшается, а сами рефлексы уширяются. Одновременно происходит диспергирование структуры покрытий. Все эти признаки свидетельствуют о тенденции к переходу сплава в аморфное состояние при повышении концентрации молибдена в осадке. Действительно, сплавы  $Ni-30\%Mo$  можно характеризовать как аморфные. На дифрактограмме (рисунок 4.2) таких сплавов присутствует только один диффузный пик, соответствующий наиболее интенсивной линии никеля, а электронограммы осадков имеют вид, характерный для аморфного состояния.

На рисунке 4.3 представлены микроструктуры чистого никеля и сплавов на его основе, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. С увеличением содержания легирующего элемента до 12,5 % (в результате повышения молибдат-ионов в растворе) покрытия становятся нетекстурированными, измельчается структура и повышается дефектность. Границы зерен искривлены и не имеют четких очертаний на снимках. По границам кристаллитов фиксируются неметаллические включения. В виду того, что молибден не полностью входит в кристаллическую решетку никеля, можно полагать, что часть его находится в покрытии в виде шестивалентного молибдена. Соответственно, повышенное содержание ионов молибдена в электролите приводит к большему количеству частиц, внедренных в покрытие. Оксиды и гидроксиды осажденных металлов располагаются изолированно в

виде частиц или в виде тонких оболочек по границам зерен. Аналогичные результаты были отмечены в работе [127].

Формирование на катоде высокодисперсных полублестящих осадков, которые представляют собой зерна без преимущественной ориентации и имеющие размер не более 0,05 мкм, происходит при содержании молибдена до 18 %. Электролитические покрытия сплавами никель-молибден, содержащие 25% молибдена, при исследовании с помощью просвечивающей электронной микроскопии дают электронограммы, имеющие вид, типичный для материалов с аморфным строением. Таким образом, электронной микроскопией были подтверждены данные рентгеноструктурного анализа, которые свидетельствуют о том, что диспергирование кристаллической структуры сплава *Ni-Mo* приводит к аморфному состоянию.

Таблица 4.2 – Фазовый состав сплавов *Ni-Mo* после электроосаждения и отжига

№ п/п	Содержание Mo в сплаве, % масс	Фазовый состав по диаграмме равновесия	Режимы электроосаждения			Режимы отжига сплавов электроосажденных при $E > 0,66 E_{np}$	
			$E < 0,33E_{np}$	$E = (0,33 - 0,66)E_{np}$	$E > 0,66E_{np}$	(550 °C – 10 ч.)	(550 °C – 100ч.)
1	5,0	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
2	12,5	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
3	18,0	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
4	25	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)**</i>	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>
5	30	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>	<i>Ni(Mo)**</i>	<i>Ni(Mo)**</i>	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)+MoNi<sub>4</sub></i>

*Ni(Mo)*\* пересыщенные твердые растворы молибдена в никеле

*Ni(Mo)\*\** аморфное состояние сплавов никель-молибден

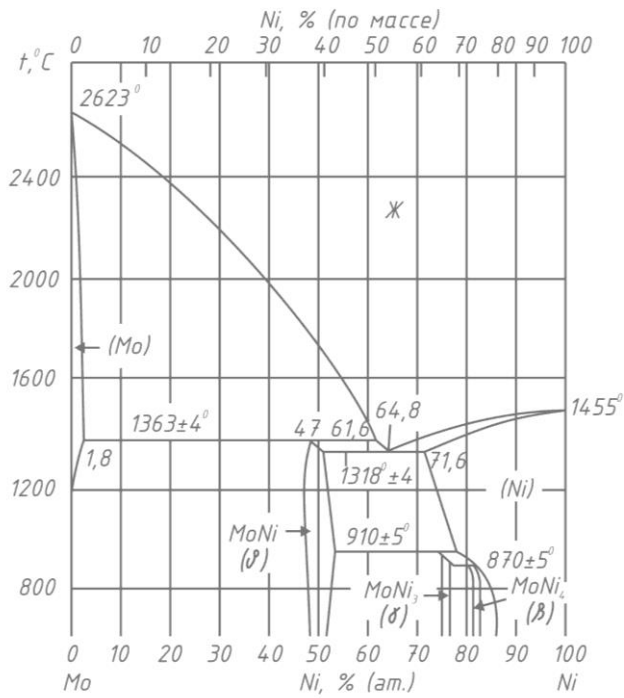


Рисунок 4.1 – Равновесная диаграмма состояния сплавов молибден-никель [133]

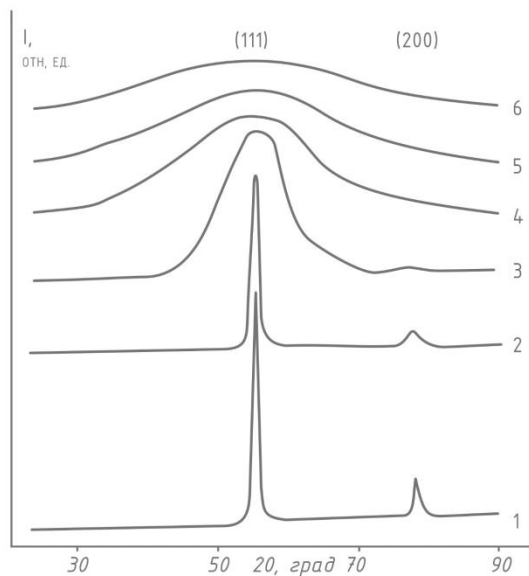


Рисунок 4.2 – Фрагмент дифрактограмм сплавов *Ni-Mo* (обработка программным продуктом Drwin)

Содержание молибдена в сплаве:

1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 12,5 %; 4 – 18 %; 5 – 25 %; 6 – 30 %

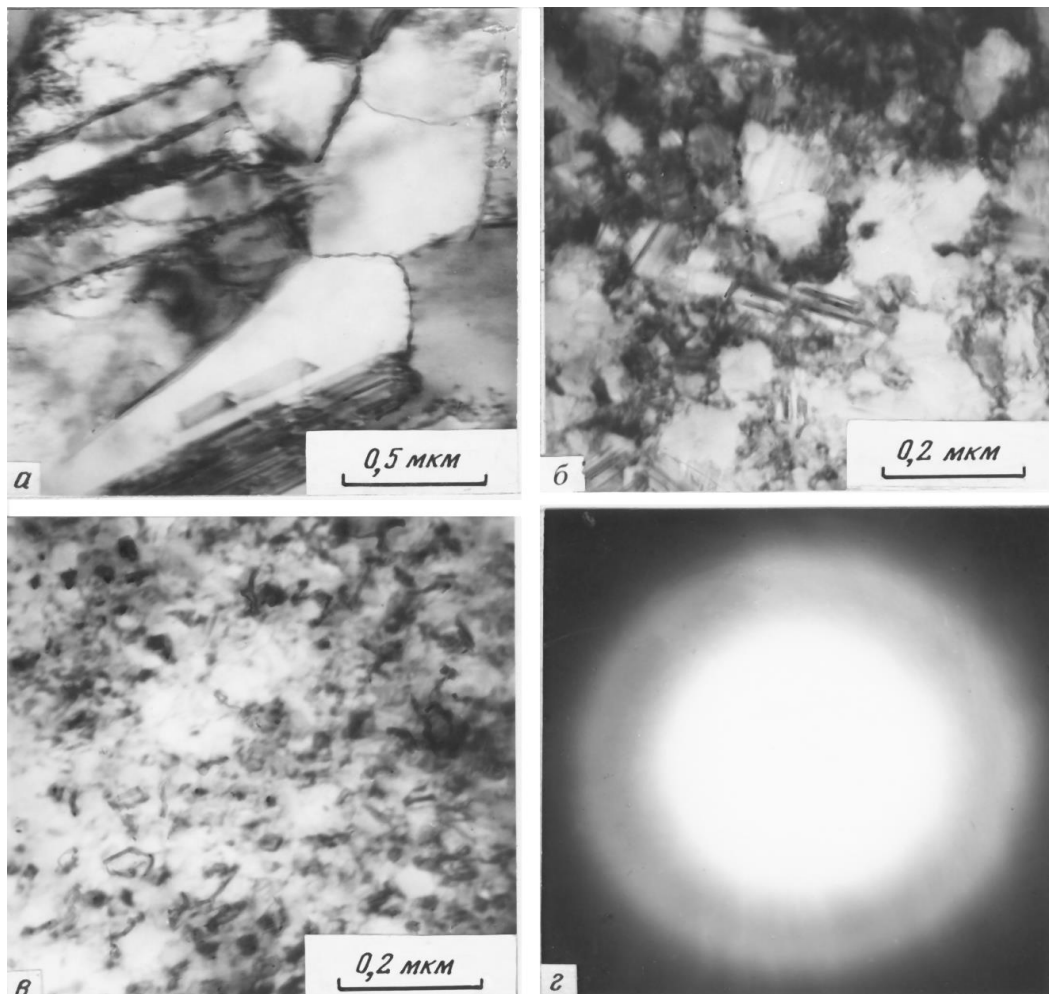


Рисунок 4.3 -Микроструктуры чистого никеля (а), сплавов *Ni-Mo* 12,5 % (б) и 18% (в) и электронограмма сплава *Ni-25% Mo*



Таблица 4.3 – Влияние содержания молибдена на структурные характеристики электроосаждённых сплавов *Ni-Mo*

Структурные характеристики осадка	Содержание <i>Mo</i> в сплавах (% масс), электроосаждённых при $E=(0,33-0,66)E_{np}$				
	5,0	12,5	18,0	25,0	30,0
Параметр кристаллической решетки $a$ , нм	0,3520	0,3556	0,3590	0,3615	Аморфная структура
Размер зерна $d$ , нм	50,0	36,0	12,0	10,0	Аморфная структура

**Влияние режимов электрокристаллизации** на структуру и фазовый состав сплавов рассмотрим вначале для покрытий, содержащих до 20% молибдена. В равновесном состоянии такие покрытия имеют однофазную структуру, представляющую собой твердый раствор молибдена в никеле. При электроосаждении такого сплава на мягких и средних режимах фазовый состав идентичен равновесному (таблица 4.2). При электроосаждении на жестких режимах в сплавах (кроме сплава *Ni-5%Mo*) наблюдается выделение неравновесных интерметаллидных фаз  $MoNi_4$ . Это подтверждается появлением на дифрактограммах дополнительных рефлексов, свидетельствующих о появлении новой фазы, и уменьшением параметра кристаллической решетки. Установлено также, что по мере перехода от мягкого режима к жесткому происходит измельчение структуры получаемых покрытий (таблица 4.3).

Таблица 4.4 – Влияние режима электроосаждения и отжига на параметр кристаллической решетки  $a$  и дисперсность  $d$  сплавов *Ni-Mo*

№ п/п	<i>Mo</i> , % масс	Режимы электроосаждения						Отжиг сплавов электроосажденных при $E > 0,66 E_{np}$
		$E < 0,33 E_{np}$		$E = (0,33-0,66)E_{np}$		$E > 0,66 E_{np}$		
		$a$ , нм	$d$ , нм	$a$ , нм	$d$ , нм	$a$ , нм	$d$ , нм	
1	5,0	0,3522	82	0,3520	50	0,3518	42	0,3531
2	12,5	0,3558	65	0,3556	36	0,3532	28	0,3561
3	18,0	0,3595	52	0,3590	12	0,3540	10	0,3598
4	25,0	0,3610	41	0,3615	10	аморф	аморф	0,3611
5	30,0	0,3611	35	аморф	аморф	аморф	аморф	0,3612

В отличие от однофазных сплавов никеля, формирование структуры в двухфазных сплавах с содержанием молибдена 25-30% имеет некоторые особенности. При электроосаждении на мягких режимах, согласно рентгеноструктурного анализа, фазовый состав двухфазных сплавов, как и однофазных, соответствует равновесному (таблица 4.4). При средних режимах сплавы осаждаются в виде пересыщенных твердых растворов. На рентгенограммах таких сплавов отсутствуют рефлексy, соответствующие интерметаллической фазе. Дальнейшее повышение режимов осаждения до значений, близких к предельным, приводит к аморфизации покрытий, причем в сплавах с большим содержанием молибдена (30%) аморфное состояние достигается при меньших значениях плотности тока.

Анализ показывает, что отклонение условий электроосаждения от термодинамически равновесных оказывает на структуру никель-молибденовых сплавов такое же влияние, как и увеличение концентрации молибдена, а именно, степень неравновесности формируемой структуры сплава возрастает от структурной к фазовой.

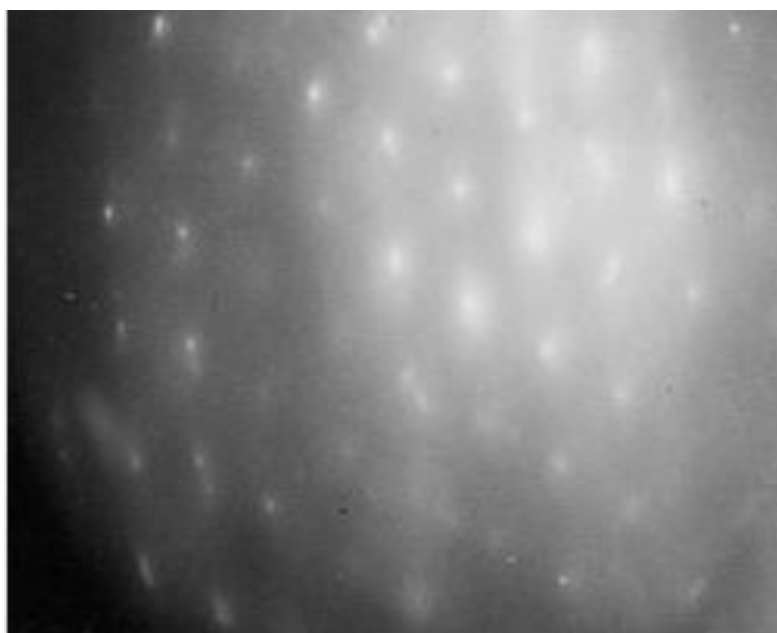
Переход сплава в равновесное состояние достигается отжигом, проводимым непосредственно после электроосаждения. В последние годы интерес к термической обработке электроосажденных металлов и сплавов существенно возрос, поскольку процессы термического воздействия позволяют улучшить ряд характеристик покрытий. Для исследования этих процессов экспериментальные образцы, полученные при различных условиях электроосаждения, отжигали в вакууме, варьируя температурно-временные параметры.

Одна из форм неравновесности исследуемых электролитических сплавов, содержащих до 18% молибдена и осажденных при жестких режимах, проявляется в образовании избыточных интерметаллических фаз, тогда как в равновесном состоянии такие сплавы однофазны (таблица 4.2). Проведение отжига сплавов при температурах  $(0,4 - 0,5)T_{nl}$  сравнительно быстро приводит к гомогенизации структуры, вызывая растворение избыточных фаз. На это

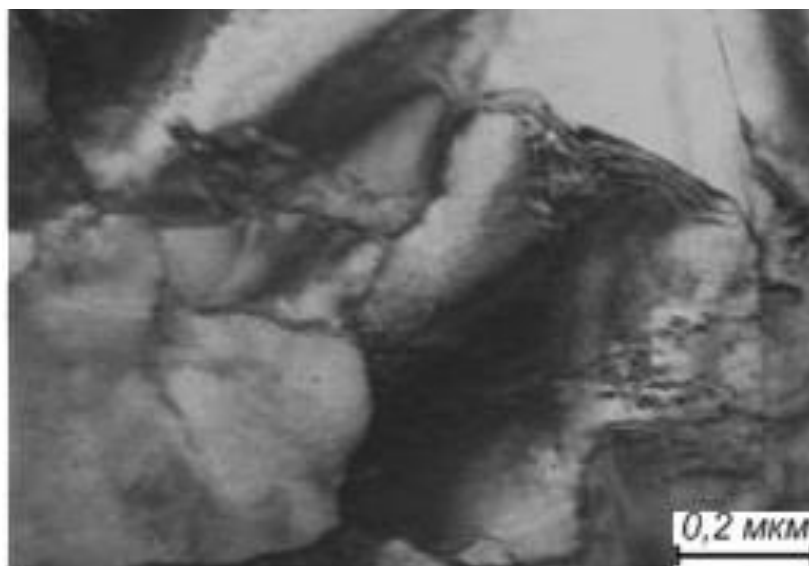
указывают увеличение параметров кристаллической решетки сплавов (таблица 4.4) и отсутствие на рентгенограммах рефлексов интерметаллической фазы  $MoNi_4$ .

При отжиге сплавов, содержащих более 18% молибдена и кристаллизующихся в виде пересыщенных твердых растворов, напротив, происходит гетерогенизация структуры. Твердые растворы распадаются, о чем свидетельствуют снижение параметра кристаллической решетки сплавов и образование интерметаллидов, регистрируемых рентгеноструктурным анализом. Наконец, при отжиге сплавов  $Ni-30\% Mo$ , которые после электроосаждения на жестких режимах аморфны, происходит трансформация структуры в такой последовательности: аморфное состояние – пересыщенный твердый раствор молибдена в никелевой матрице – двухфазное состояние  $Ni(Mo) + MoNi_4$ , соответствующее равновесной диаграмме состояния (рисунок 4.1).

В процессе термической обработки происходят структурные изменения в сплаве, а в результате отжига при температуре свыше  $500^\circ C$  структура сплава вновь становится кристаллической, о чем свидетельствует электронограмма данного сплава (рисунок 4.4).



а)



б)

Рисунок 4.4 –Электроннограмма (а) и микроструктура (б) и сплава  $Ni-30\%Mo$  после отжига при  $600^{\circ}C$  в течении 10 часов

### 4.3 Свойства электролитических сплавов никель-молибден

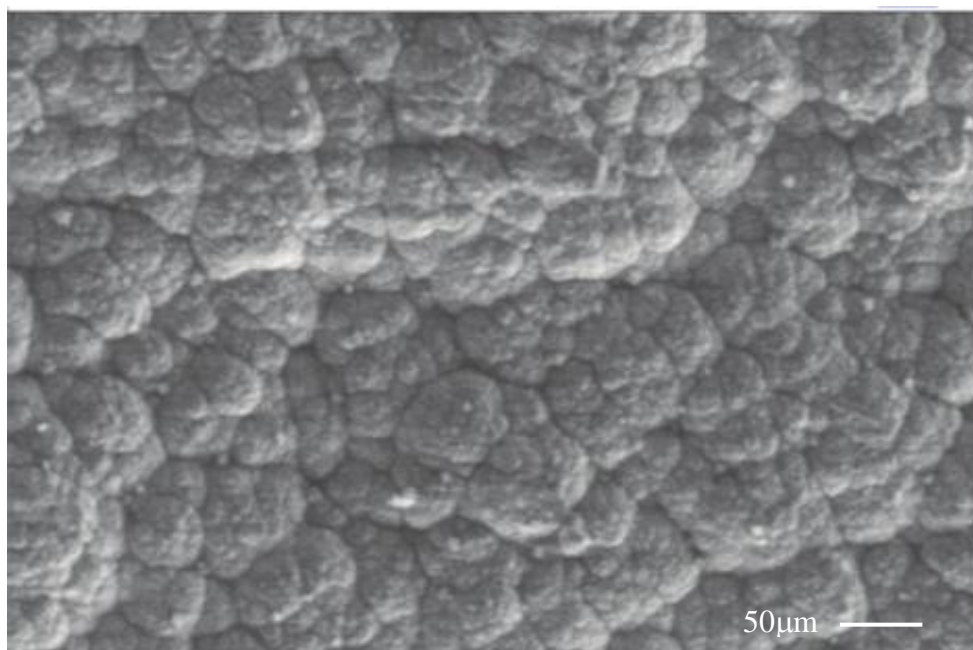
В работе проведена оценка характеристик электролитических покрытий, которые оказывают влияние на эксплуатационные свойства. Толщина получаемых покрытий, как и в случае с однокомпонентными покрытиями, выбиралась, исходя из требований промышленности к защите от коррозии и составила 9-12 мкм. Покрытия имели плотное строение без видимых дефектов на поверхности (рисунок 4.5), о чем свидетельствует растровая электронная микроскопия.

При электроосаждении сплавов в покрытиях могут возникать внутренние напряжения разных знаков. В зависимости от содержания молибдена происходит изменение знака внутренних напряжений (зависимость представлена на рисунке 4.6).

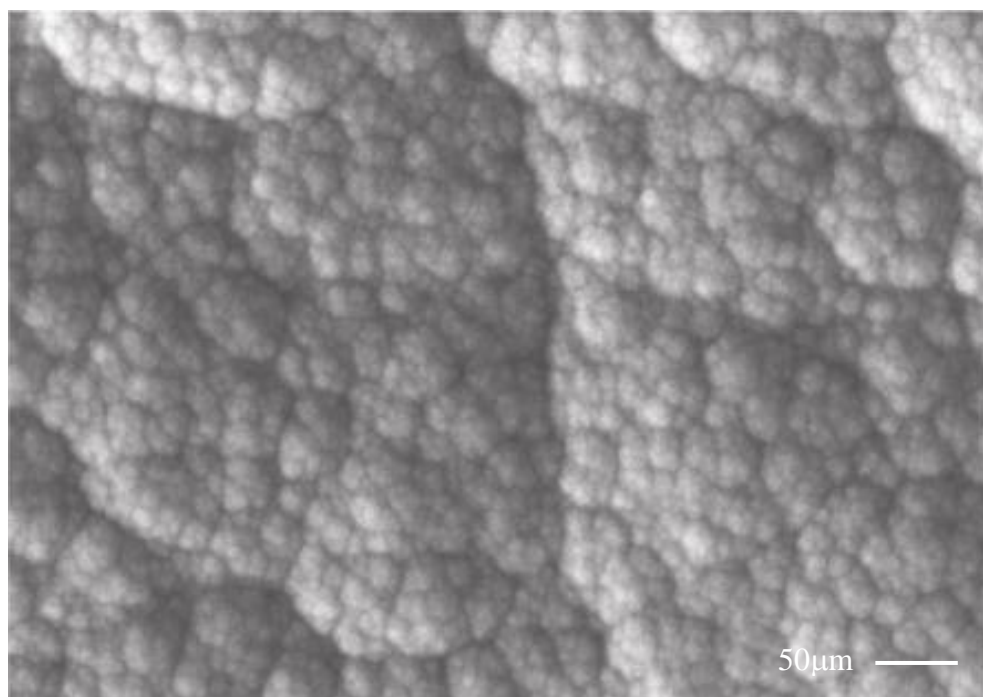
При концентрации *Mo* до 12,5 % наблюдается рост внутренних напряжений, который объясняется образованием пересыщенного твердого раствора. При увеличении концентрации молибдена в сплаве формируется аморфно-кристаллическая, а затем аморфная структура, что приводит к изменению знака внутренних напряжений в покрытии. Последнее связано с наличием свободных объемов в структуре, обуславливающих внутренние напряжения сжатия в сплавах никель-молибден.

Дисперсность структуры приводит к изменению микротвердости электролитических сплавов. На рисунке 4.7 показано изменение микротвердости ( $H\mu$ ) и дисперсности ( $d$ ) сплавов никель – молибден в зависимости от степени легирования.

Полученные нами данные о микротвёрдости и дисперсности покрытий сплавами никеля с молибденом согласуются с результатами других исследователей [144].



а



б

Рисунок 4.5 – Морфология поверхности электролитических сплавов  
никель-молибден:  
а – содержание молибдена 12,5%; б – содержание молибдена 25%

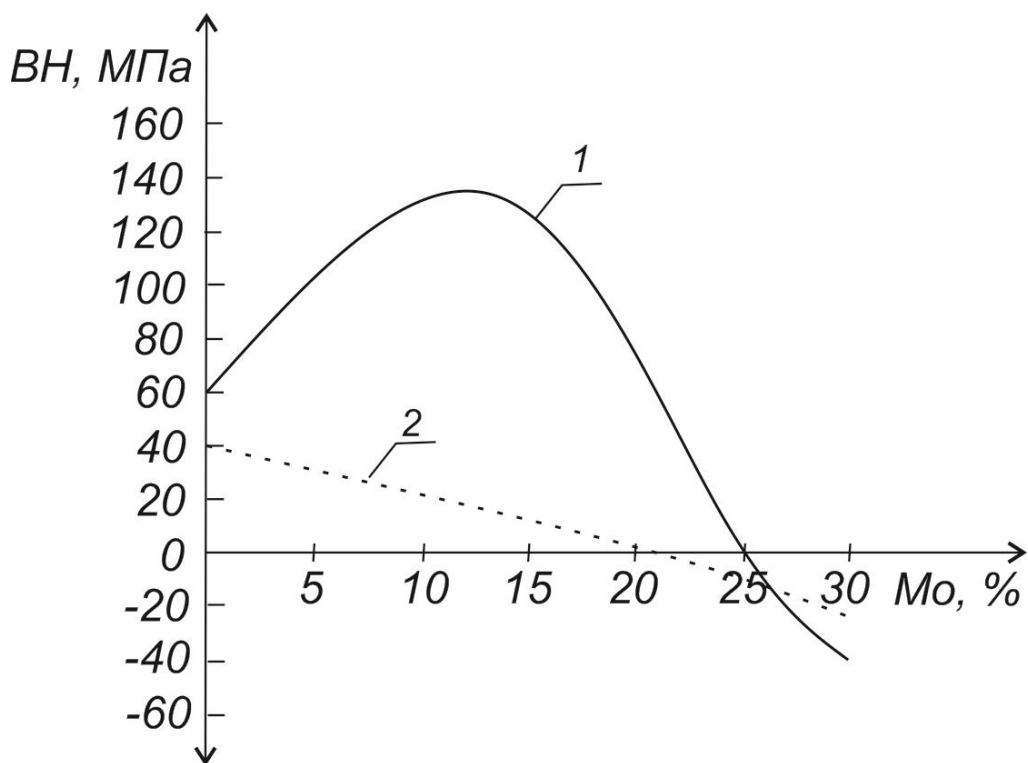


Рисунок 4.6 – Зависимость внутренних напряжений (ВН) покрытий сплавами *Ni-Mo* от содержания молибдена:

1 – после электроосаждения; 2 – после отжига 400 °C

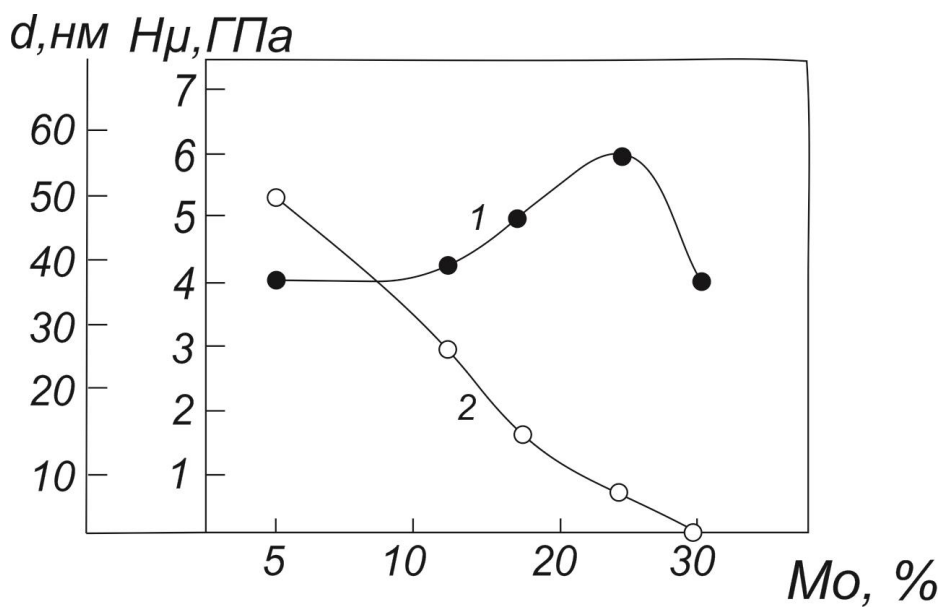


Рисунок 4.7 - Зависимость микротвердости ( $H\mu$ ) и дисперсности ( $d$ ) сплавов

никель-молибден от содержания легирующего элемента:

1 – микротвердость; 2 – дисперсность

Твердость электроосажденных сплавов системы никель- молибден возрастает при увеличении содержания легирующего элемента (рисунок 4.7). При концентрации молибдена 25% значение микротвёрдости достигает максимального значения. Затем при переходе в аморфное состояние микротвёрдость несколько снижается [119, 123].

Микротвёрдость электролитических сплавов при отжиге изменяется не линейно (рисунок 4.8). При низкотемпературном отжиге, не превышающем  $200^{\circ}\text{C}$ , аморфные покрытия сохраняют микротвердость на исходном уровне. При нагреве до более высоких температур ( $300^{\circ}\text{C}$ ) твердость достигает максимального значения. Дальнейший нагрев ведет к снижению микротвердости.

Такое поведение твердости может быть объяснено образованием скоплений атомов в соосаждённых элементах и последующим развитием метастабильных фаз внутри аморфной матрицы, а снижение микротвердости после нагрева связано с процессами рекристаллизации и растворением избыточных фаз.

Результаты испытаний на коррозионную стойкость приведены на рисунках 4.9 и 4.10.

Снижение скорости коррозии, даже при относительно небольшом увеличении концентрации молибдена в сплаве, обуславливается большей устойчивостью *Mo* в средах, имеющих  $pH < 7$ . С повышением содержания молибдена до 30% происходит аморфизация покрытий, скорость коррозии минимальна из-за малой концентрации активных центров коррозии в структуре аморфного материала покрытия.

Возрастание скорости коррозии после отжига при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  объясняется прохождением начальных стадий рекристаллизации в покрытиях и повышением числа активных центров коррозии.



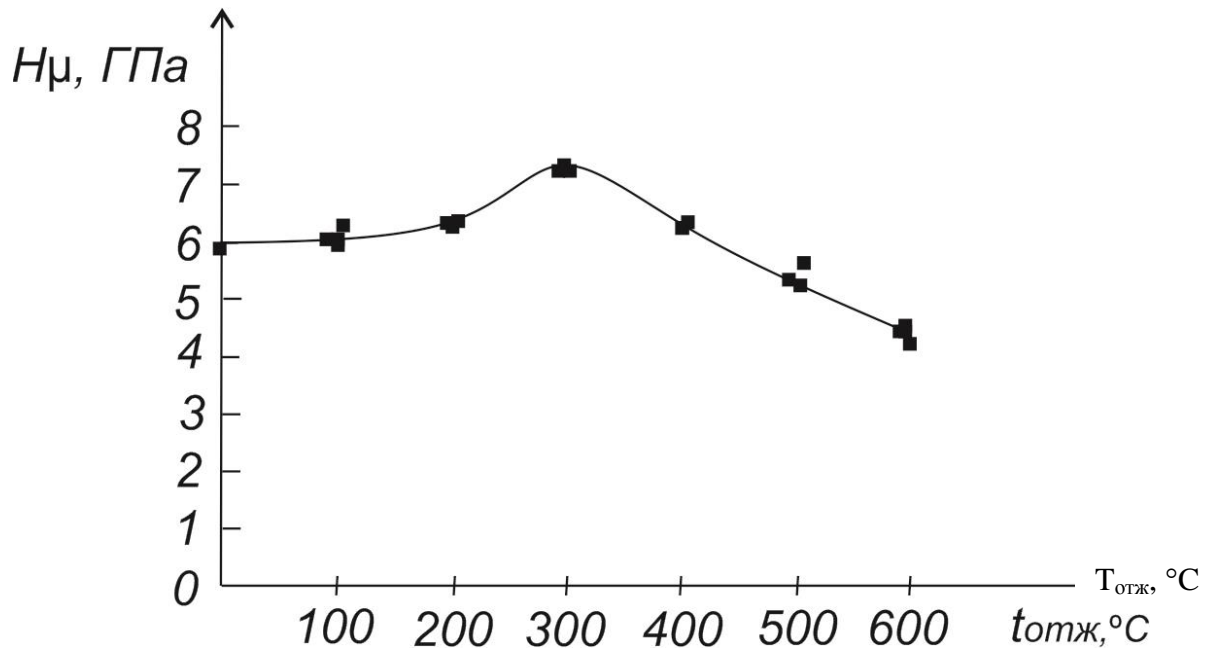


Рисунок 4.8 – Зависимость микротвердости ( $H\mu$ ) сплава  $Ni-25\%Mo$  от температуры отжига ( $t_{отж}$ )

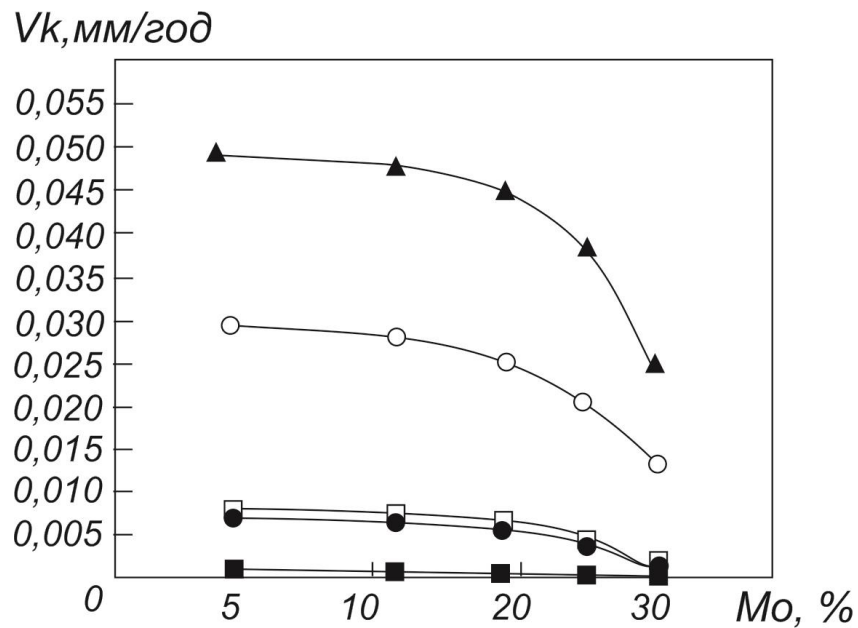


Рисунок 4.9 - Влияние содержания молибдена в сплаве на скорость коррозии ( $V_k$ ): ■ – 3%  $NaCl + CH_3COOH$  ( $pH$  4,97); ○ – 3%  $NaCl$  ( $pH$  7); ▲ – Кальчинское месторождение ( $pH$  8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение ( $pH$  7); ● – Куюмбинское месторождение ( $pH$  4,26)

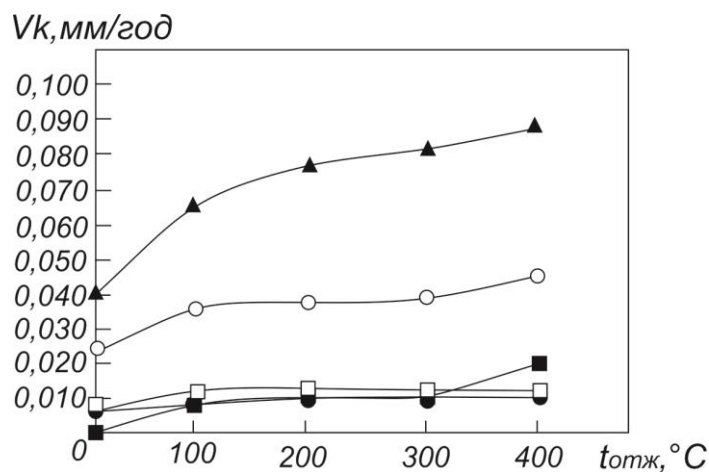


Рисунок 4.10 - Влияние температуры отжига ( $t_{отж}$ ) на скорость коррозии сплава никель- 25% молибдена: ■ – 3%  $NaCl + CH_3COOH$  ( $pH$  4,97); ○ – 3 %  $NaCl$  ( $pH$  7); ▲ – Кальчинское месторождение ( $pH$  8,03); □ –Еты-Пуровское месторождение ( $pH$  7); ● –Куюмбинское месторождение ( $pH$  4,26)

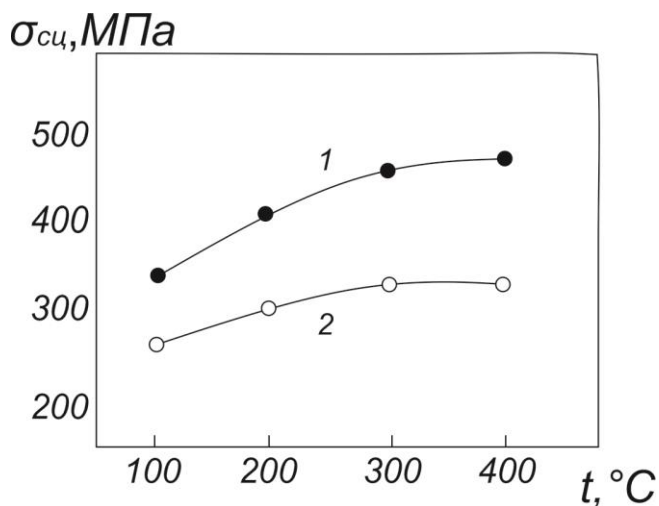


Рисунок 4.11 - Прочность сцепления ( $\sigma_{сц}$ ) с подложкой покрытий сплавами никель- молибден от температуры отжига:

1 - сплав  $Ni-25\%Mo$ , 2 – сплав  $Ni-30\%Mo$

Необходимо отметить, что отжиг после электроосаждения не оказывает отрицательного влияния на прочность сцепления покрытий с подложкой (рисунок 4.11).

Проанализировав полученные данные о структуре и свойствах сплавов никель-молибден, можно рекомендовать режимы электроосаждения покрытий, для эксплуатации на месторождениях, приведенные в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Рекомендуемые режимы получения электролитических сплавов для эксплуатации в природно-климатических условиях нефтяных месторождений

месторождение содержание Мо	Кальчинское	Еты-Пуровское	Куюмбинское
30,0	Температура– 60-70 °С, рН 8,5, катодная плотность тока – 5-5,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 200 °С	Температура– 60-70 °С, рН 8,5, катодная плотность тока – 5-5,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 200 °С	Температура– 60-70 °С, рН 8,5, катодная плотность тока – 5-5,5 А /дм <sup>2</sup> Отжиг 200 °С

Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура электролитических никель-молибденовых сплавов, формируемая в процессе осаждения и при отжиге, весьма разнообразна, и, следовательно, ее восприимчивость к влиянию природно-климатической среды различных регионов на коррозионную стойкость покрытий может существенно отличаться. Это обстоятельство необходимо учитывать при оптимизации технологических параметров электроосаждения и термообработки покрытий в зависимости от конкретных условий эксплуатации.

#### 4.4 Выводы

1. При электролитическом легировании никеля молибденом происходит изменение фазового состава по мере повышения содержания молибдена от кристаллического к аморфно-кристаллическому и далее к аморфному.

2. Установлено, что отклонение условий электроосаждения от термодинамически равновесных оказывает на структуру никель-молибденовых сплавов такое же влияние, как и увеличение (свыше 18%) концентрации молибдена, а именно, степень неравновесности формируемой структуры сплава возрастает от структурной к фазовой.

3. Проведение отжига покрытий в течении 10 часов при температуре 550 °С приводит к переходу аморфных покрытий в аморфно-кристаллическое состояние, а дальнейшее увеличение времени отжига – к переходу в кристаллическое состояние.

4. Внутренние напряжения, возникающие в покрытиях, полученных при электроосаждении на «жестких» режимах, характеризуются высокими (до 140 МПа) напряжениями растяжения, которые образуются в результате формирования двухфазной структуры при концентрации молибдена свыше 12,5%) и переменной знака внутренних напряжений при формировании аморфно-кристаллической (до 25% *Mo*) и аморфной структуры (до 30% *Mo*).

5. Установлено, что наибольшими защитными свойствами (скорость коррозии не превышает 0,005 мм/год), обладают покрытия с содержанием молибдена 30% и формируемые с аморфным строением. При этом рекомендуемая температура отжига для снятия внутренних напряжений не должна превышать 200 °С. Наиболее эффективны данные покрытия при защите оборудования в среде Куюмбинского месторождения, обладающего высокой степенью минерализации и кислотным *pH*.

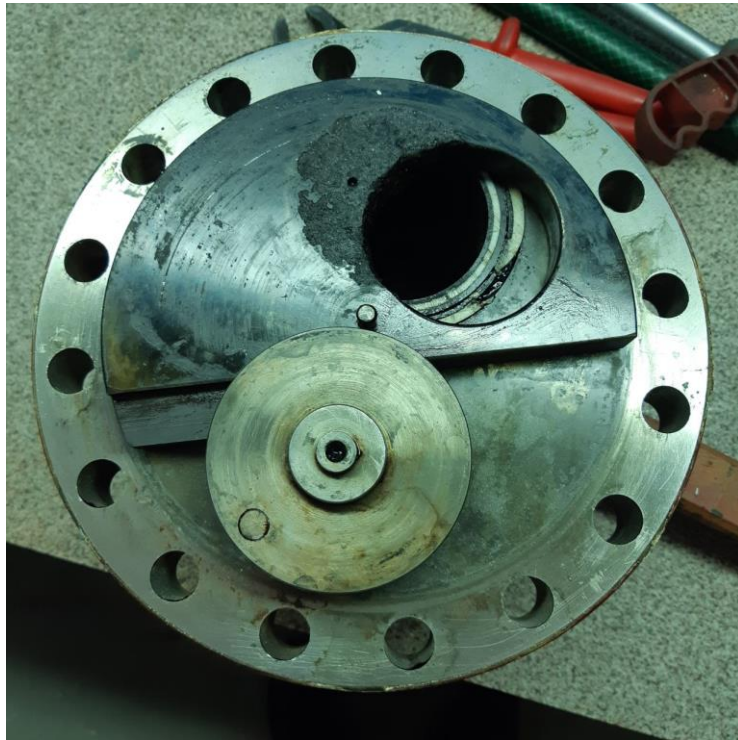
## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы были исследованы влияние режимов электроосаждения и отжига на структуру и свойства электролитических покрытий, адаптированных к эксплуатации в природно-климатических условиях нефтегазовых месторождений Западной и Восточной Сибири.

### 5.1 Опытно-промышленные испытания покрытий

Для оценки эксплуатационных свойств полученных покрытий были проведены опытнo-промышленные испытания в условиях Кальчинского месторождения. Покрытие хромом по рекомендуемой нами технологии наносили на внутреннюю часть цилиндра плунжерного насоса, входящего в установку дозирования реагентов. Выбор хромовых покрытий для данной установки был обусловлен особенностями работы насоса, при которых к материалу предъявляются требования не только по коррозионной стойкости, но и по износостойкости. После эксплуатации данного изделия в условиях месторождения были проведены контрольные замеры толщины стенки цилиндра методами ультразвуковой толщинометрии, и произведён визуально-измерительный контроль. Следов коррозии не выявлено, изделие продолжает эксплуатироваться.

Параллельно с испытаниями плунжерных насосов с покрытиями проходили опытнo-промышленные испытания дисковой запорной арматуры на Усть-Тегусском месторождении (разработка Тюменского индустриального университета совместно с индустриальным партнером АО «Нефтепромаш») [84, 134, 135].



a)



б)



в)

Рисунок 5.1 – Внешний вид дисковой задвижки после эксплуатации на Усть-Тегусском месторождении а) внутренняя поверхность; б) запорный диск; в) наружная поверхность задвижки.

Опросный лист и отзыв о работе дисковых задвижек приведены в приложении А.

При анализе результатов опытно-промышленных испытаний запорной арматуры были выявлены как проблемы конструктивного характера (приложение А), так и наличие коррозионных повреждений (рисунок 5.1)

В связи с этим была проведена доводка конструкции, и в технологию изготовления дисковой задвижки включены операции нанесения электролитических покрытий и последующей термической обработки для более эффективной защиты от коррозии.

Были сформулированы рекомендации по корректировке существующих технологических режимов электроосаждения и отжига электролитических покрытий для повышения коррозионной стойкости деталей нефтепромыслового оборудования (приложение Б).

В существующую технологию изготовления дисковой задвижки были внесены операции электролитического нанесения хрома с его последующей термической обработкой (отжига при  $200^{\circ}\text{C}$ ). По предварительным расчетам, это позволит повысить коррозионную стойкость задвижки в 1,6 раз. Кроме того, применение хромовых покрытий благоприятно скажется и на износостойкости фонтанной арматуры, будет способствовать увеличению ресурса бесперебойной работы, сократит межремонтные периоды и увеличит срок эксплуатации.

## **5.2 Использование полученных результатов в учебном процессе**

Исследования, проведенные в диссертационной работе, были взяты за основу при разработке курса лекций и лабораторных работ по дисциплине «Функциональные покрытия», входящей в программу подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов». Также данные исследований используются в лабораторных практикумах, включенных в программу подготовки магистров в Тюменском индустриальном



университете. Опыт, накопленный в результате проведения исследований, лег в основу Учебного пособия «Методы структурного анализа нефтегазового оборудования и конструкций», имеющего гриф УМО (учебно-методического объединения) вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию, и рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров «Нефтегазовое дело». Акт использования результатов диссертационного исследования в учебном процессе приведен в Приложении В.

### **5.3 Применение результатов исследования в научной работе**

Разработанная в рамках диссертационной работы установка для определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях (Свидетельство РФ № 26848) нашла применение при проведении хозяйственных и бюджетных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в Научно-исследовательском институте надежности и безопасности материалов и конструкций Тюменского индустриального университета.

### **5.4 Выводы**

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Показано, что в зависимости от величины перенапряжения при электроосаждении металлами с различной температурой плавления формируются различные типы структур – моноблочная, субзеренная или ячеистая.

2. Электроосаждение покрытий сопровождается образованием внутренних напряжений, которые варьируются от 100 до 1100 МПа для металлов с относительно высокими температурами плавления (*Ni*, *Cr*), от 20 до 60 МПа для металлов с относительно низкими температурами плавления (*Zn*, *Cd*), оказывая негативное влияние на защитные характеристики. Проведение

отжига при температурах, не превышающих  $0,2T_{пл}$ , приводит к релаксации внутренних напряжений и повышению коррозионной стойкости.

3. Определяющим фактором, влияющим на скорость коррозии нефтепромыслового оборудования в попутнодобываемых водах нефтяных месторождений, является  $pH$  среды и её минерализация. Установлено, что наименьшая скорость коррозии ( $V_k \leq 0,005$  мм/год) в попутнодобываемых водах с  $pH 4,6$  и суммарной минерализацией 296,234 г/л (Куюмбинское месторождение) наблюдается у покрытий цинком и кадмием. В покрытиях никелем и хромом коррозионная стойкость в этих условиях имеет наихудшее значение ( $V_k \geq 0,05$  мм/год). Наименьшая скорость коррозии в покрытиях никелем и хромом наблюдается в средах с нейтральным  $pH 7$  или щелочным  $pH 8,03$  и невысокой степенью минерализации 80-141 г/л (Кальчинское и Еты-Пуровское месторождения). Значения скорости коррозии у цинка и кадмия в этих условиях максимальны.

4. В электролитических сплавах никель-молибден с повышением содержания молибдена до 30% образуется аморфная структура, что в свою очередь снижает скорость коррозии до 0,005 мм/год. Релаксация внутренних напряжений образующихся в процессе электроосаждения, достигается отжигом от температуры не выше 200-250°C.

5. Проведение опытно-промышленных испытаний покрытий на Кальчинском месторождении позволило рекомендовать к внедрению установленные нами режимы электроосаждения и отжига покрытий при производстве деталей нефтепромыслового оборудования. Полученные данные используются в образовательном процессе. Разработанная установка для определения внутренних напряжений используется при проведении научно-исследовательских работ.

## 5.5 Рекомендации и перспективы дальнейшей работы

Исследования, проведенные в диссертационной работе, позволили получить новые данные о структуре и свойствах гальванических покрытий в процессе их электроосаждения и отжига. На основании результатов, полученных при выполнении работы, применение исследуемых покрытий может быть перспективно для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии. Учитывая природно-климатические особенности месторождений Западной и Восточной Сибири, можно использовать наиболее эффективное сочетание типа покрытия и его термической обработки для обеспечения наилучших защитных свойств.

Дальнейшее развитие данной работы может быть связано с изучением поведения электролитических покрытий в более жестких природно-климатических условиях. Наиболее перспективным представляется изучение коррозионных свойств электролитических покрытий в условиях, когда водонефтяная эмульсия насыщена газами, в частности содержит сероводород, в том числе на месторождениях Башкирии и Татарстана.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири / В.Д. Макаренко, С.И. Грачев, Н.Н. Прохоров и др. / под ред. В.Д. Макаренко. – Киев:1996. – 549 с.
2. Гуменюк, А. В. Увеличение срока службы нефтепромыслового оборудования за счет применения новых технических решений и современных антикоррозионных защитных покрытий / А.В. Гуменюк // Нефть. Газ. Новации, 2016. - № 5. - С. 64-67.
3. Камалетдинов, Р. С. Обзор существующих методов борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования / Р.С. Камалетдинов // Инженерная практика. – 2010. - № 6. – С. 16-24.
4. Мамонтов, Е. А. О механизме образования дефектов структуры электролитической меди, полученной при нестационарных условиях электролиза / Е.А. Мамонтов, В.М. Козлов, Л.А. Курбатова // Электрохимия. - 1976. -Т. 12. -№ 4.- С. 508-512.
5. Козлов, В. М. О роли выделяющегося водорода в образовании структурных несовершенств при электрокристаллизации никеля / В.М. Козлов // Электрохимия. - 1982. - Т. 18. - № 10. - С. 1353-1358.
6. *Girin, O. B. Crystallographic texture formation in metals being electrodeposited at the external force influence / O.B. Girin // American Journal of Materials Science, 2014. - 4 (3). - Pp. 150-158.*
7. *Paunovic, M. Fundamentals of electrochemical deposition / M. Paunovic, M. Schlesinger, A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2006. – 368p.*
8. *Isaev, V. A. Electrochemical Phase Formation / V.A. Isaev. – Ekaterinburg: Russian Academy of Sciences (Ural Dept), 2007. – 128 p.*
9. Поветкин, В. В. О текстуре электроосажденного сплава железо-никель / В.В. Поветкин, А.И. Жихарев, М.С. Захаров // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 41 – С. 1689-1691.
10. Поветкин, В. В. Закономерности образования структуры

электролитических сплавов: 02.00.04 : дис. ... доктора техн. наук / В.В. Поветкин. - Тюмень, 1996. - 230 с.

11. *Budevski, E. B. Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition/ E.B. Budevski, G.T. Staikov, W.J. Lorenz. - Weinheim, WILEY-VCH Verlag Gmbh, 2008. – 410 p.*

12. *Raeissi, K. Texture and surface morphology in zinc electrodeposits / K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar //Journal of Applied Electrochemistry, 2004. -34 (12). - Pp. 1249-1258. doi: 10.1007/s10800-004-1699-8.*

13. Ваграмян, А. Т. Физико-механические свойства электролитических осадков / А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 206 с.

14. Некоторые закономерности текстурообразования в электроосажденных сплавах металлов подгруппы железа: отчет о НИР / ТИИ; рук. В.В. Поветкин. – Москва, 1978. – 10 с. Деп. в ВИНТИ 5.10.78. - № 3168-78.

15. Кочергин, С. М. Образование текстур при электрокристаллизации металлов / С.М. Кочергин, А.В. Леонтьев – М.: Металлургия, 1974. – 184 с.

16. Полукаров, Ю. М. Потеря устойчивости плоского фронта роста осадков меди при осаждении на пульсирующем токе с анодной составляющей / Ю.М. Полукаров, Ю.А. Попков, В.В. Гринина, З.Е. Шешенина // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 9. - С. 1218-1224.

17. Пангаров, Н. А. Ориентация кристаллитов при электроосаждении металлов / Н.А. Пангаров // Рост кристаллов. – М.: Наука, 1974. – Т. 10. - С. 71-97.

18. Гамбург, Ю. Д. Структура и свойства меди, осажденной из сернокислого электролита в присутствии о-фенантролина / Ю.Д. Гамбург // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 12. – С. 1865-1869.

19. Полукаров, Ю. М. Дефектность кристаллической решетки металлов, определяемая условиями электролиза / Ю.М. Полукаров // Электродные процессы и методы их изучения. – Киев: Наука. Думка, 1979. – С.116-119.

20. Ковенский, И. М. Оценка концентрации точечных дефектов в

электроосажденных металлах / И.М. Ковенкий // Физика металлов и металловедение, 1993. – Т.75, № 5. – С. 157-158.

21.Ковенский, И. М. Влияние вакансий на внутренние напряжения в электроосажденных металлах / И.М. Ковенский, Н. В. Подборнов // Изв. АН СССР. Металлы, 1993. - №5. – С. 189-192.

22.Ковенский, И. М. Методы исследования электролитических покрытий/ И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: Наука, 1994. – 234 с.

23.Ковенский, И. М. Влияние межузельных атомов на внутренние напряжения в электроосажденных легкоплавких металлах / И.М. Ковенский, Н.В. Подборнов // Изв. АН СССР. Металлы, 1993. -№6. – С. 153-156.

24.Ковенский, И. М. Изменение некоторых свойств электролитических осадков цинка и свинца в процессе отжига / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Защита металлов, 1987. – Т. 23, №4. - С. 682-683.

25.*Merchant, H.D., Defect structure and crystallographic texture of polycrystalline electrodeposits / H.D. Merchant, O.B. Girin // Materials Research Society Symposium - Proceedings , 1997. - Volume 451. - Pp. 433-444.*

26.Мамонтов, Е. А. Образование тонкой структуры при электрокристаллизации металлов / Е.А. Мамонтов, В.М. Козлов, Л.А. Курбатова // Поверхность, 1982. - № 10. - С. 128-133.

27.Поветкин, В. В. Образование дислокаций в электролитических осадках / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский // Физика металлов и металловедение, 1981. - Т. 17. - № 11. - С. 1680-1686.

28.Гамбург, Ю. Д. Структура и свойства электрохимически осажденных металлов / Ю.Д. Гамбург // Итоги науки и техники. Электрохимия. – Изд-во ВИНТИ, 1989. – Т. 30. – С. 118-169.

29.*Amezhnov, A. V. Effect of Chemical Composition and Microstructure Parameters on Carbon and Low-Alloy Steel Corrosion Resistance Under Oil Industry Pipeline Operation Conditions / A. V. Amezhnov, I. G. Rodionova, A. I. Batsalev, D. L. D'yakonov, N. G. Shaposhnikov, T. E. Shatskii, M. E. Marzoeva, // Metallurgist. - January 2019. - Volume 62. - Issue 9–10. – Pp. 1030–1038.*

30. *Jinlong Lv The effect of surface enriched chromium and grain refinement by ball milling on corrosion resistance of 316L stainless steel /Lv Jinlong, Yang Meng , Hideo Miura , Liang Tongxiang // Materials Research Bulletin 91 (2017) 91–97*

31. Горбунова, К. М. Электроосаждение сплавов / К.М. Горбунова, Ю.М. Полукаров // Итоги науки и техники. Электрохимия.–М.: ВИНТИ,1969. – Т. 11.-С. 59-113.

32. Мамонтов, Е. А. Образование тонкой структуры при электрокристаллизации металлов / Е.А. Мамонтов, В.М. Козлов, Л.А. Курбатова // Поверхность. Физика, химия, механика, 1982. - № 10. - С. 128-133.

33. *Ashiru, O. Improvement in electroplating of tin-zinc alloy coating / Ashiru, O.// NACE - International Corrosion Conference Series, 2010, 16p Corrosion 2010; 84326.*

34. Поветкин В. В. Электронно-микроскопическое исследование структуры электроосажденных железо-никелевых сплавов / В.В. Поветкин, Ю.И. Устиновщиков, М.С. Захаров // Физика и химия обраб. материалов, 1976. - № 6. - С. 116-119.

35. Ковенский, И. М. Термическая обработка электроосажденных металлов и сплавов / И.М. Ковенский. – М.: Наука и технологии, 2016. – 184 с.

36. Ковенский, И. М. Нанокристаллические и аморфные электролитические сплавы железо-фосфор / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин, Е.В. Корешкова, В.И. Плеханов // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов – М.: МГИУ, 2008. - С. 360-365.

37. Ковенский, И. М. Металловедение покрытий: учебник для вузов / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.

38. Васеда, И. Обзор существующей информации о структуре аморфных металлических сплавов/ И. Васеда // Быстрозакаленные металлы. –М. : Металлургия, 1983. - С. 399-407.

39. *Srivastava, R.D. Investigation of Tin Zinc Alloy Deposition from a*

*Pyrophosphate Solution./ R. D. Srivastava, R. C. Mukerjee // Metalloberflaeche Angew Elektrochem, 1976. - 30 (9). - Pp. 408-410.*

40.Ковенский, И. М. Электролитические сплавы / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 288 с.

41.Поветкин, В. В. Электронно-микроскопическое исследование структуры электролитических никель-фосфорных покрытий / В.В. Поветкин, Ю.И. Устиновщиков // Изв. АН СССР. Металлы, 1985. - № 3. - С. 187-189.

42.*Huang, X. Process optimization of Ni-Mo alloy coating prepared by pulse electro deposition / X. Huang, X. Jie, C. Liu, L Zhang, Y. Mai // Jinshu Rechuli / Heat Treatment of Metals, Volume 43, Issue 11, 25 November 2018, Pages 101-105.*

43.*Lin, C. S. Electrodeposition of nickel-phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency / C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, C. T. Chien, P. L. Lin, W. C. Chung // Journal of the Electrochemical Society, (2006. - 153 (6). - Pp. C387-C392. doi: 10.1149/1.2186798.*

44.*Yuan, X. Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits / X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang // Surface and Coatings Technology, 2007. – 202 (2). - Pp. 294-300. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.040.*

45.*Knyazev, A. V. Magnetic properties of electrodeposited amorphous nickel–phosphorus alloys / A. V. Knyazev, L. A. Fishgoit, P. A. Chernavskii, V. A. Safonov, S. E. Filippova // Russian Journal of Electrochemistry, 2017. - 53 (3). -Pp. 270-274. doi: 10.1134/S1023193517030090.*

46.Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. – Москва : Машиностроение, 1975. - 236 с.

47.*Uhlmann, E. Surface pretreatment before electroplating / Uhlmann, E., Jaczkowski, R. // ZWF Zeitschrift fuer Wirtschaftlichen Fabrikbetrieb. - Volume 113, Issue 3, March 2018, Pages 133-136.*

48.Плеханов, В. И. Влияние термической обработки на прочность сцепления электроосажденных покрытий с металлической основой: диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.01. - Тюмень, 2002. - 128 с.



49. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: "Радио и связь", 1988. - 124 с.
50. Кудинов В.В. Плазменные покрытия / В.В. Кудинов. - М.: Наука, 1977. - 184 с.
51. Дружинин, Л. К. Получение покрытий высокотемпературным распылением / Л.К. Дружинин, В.В. Кудинов // В кн.: Получение покрытий высокотемпературным напылением. М.: Атомиздат, 1973. - С. 7-59.
52. Поветкин, В. В. Структура электролитических покрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. – М.: Металлургия, 1989. - 136 с.
53. Поперека, М. Я. Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов / М.Я. Поперека. – Новосибирск: Зап.-Сиб. книж. изд-во, 1966. – 335 с.
54. Гамбург, Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов : монография / Ю.Д. Гамбург, Д. Зангари. – эл. изд. – Москва : Лаборатория знаний, 2015. – 441 с. – ISBN 978-5-9963-2901-4. // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/66303> (дата обращения: 14.09.2017). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
55. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия: справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. – М.: Техносфера, 2006 – 216 с.
56. *Gamburg, Y. D. Theory and practice of metal electrodeposition / Y. D. Gamburg, G. Zangari. - New York: Springer Science, 2011. – 438 p.*
57. Салахов, Р. К. Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях / Р.К. Салахова, В.В. Семенычев, Е.В. Тюриков, А.Б. Тихообразов // Авиационные материалы и технологии, 2014. -№ S3. - С. 42-46.
58. Киреев, С. Ю. Многослойное гальваническое покрытие повышенной коррозионной стойкости / С.Ю. Киреев, С.Н. Киреева. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки, 2015. - №4 (12). - С. 77-83.

59.Ильюшенко, Л. Ф. Электролитически осажденные магнитные пленки / Л.Ф. Ильюшенко. – Минск: Наука и техника, 1972. – 264 с.

60.Ковенский, И. М. О природе внутренних напряжений в электролитических покрытиях / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Журнал прикладной химии, 1989.–Т. 62.–№ 2. – С. 37-44.

61.*Lelevic, A. Electrodeposition of Ni-P alloy coatings: A review / Lelevic, A., Walsh, F. C. // Surface and Coatings Technology, Volume 369. - 15 July 2019. – P. 198-220.*

62.*Ao, N., The effect of residual stress and gradient nanostructure on the fretting fatigue behavior of plasma electrolytic oxidation coated Ti–6Al–4V alloy / N. Ao, D. Liu, X. Zhang, K., Fan, H. Shi, Z. Liu, C. Liu //Journal of Alloys and Compounds, Volume 811, 30 November 2019. - 152017.*

63.Ковенский , И. М. Структурные и фазовые превращения при отжиге электроосажденных металлов и сплавов 05.16.01 : автореф. Дис. ... доктора техн. наук / И.М. Ковенский. – Тюмень, 1995. – 90с.

64.Ковенский, И. М. Формирование структуры и свойств металлических покрытий, адаптированных к различным условиям эксплуатации. / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева // Известия вузов. Нефть и газ, 2013. - №5 – С. 103-106.

65.Ковенский, И. М.Отжиг электроосажденных металлов и сплавов / И.М. Ковенский. - Тюмень : Тюмен. гос. нефтегазовый ун-т, 1995. - 92 с.

66.*Schlesinger, M. Modern electroplating, 4th edn / M. Schlesinger, M. Raunovic. - Wiley, New York, 2000. - 848 pp.*

67.Музипов, Х. Н. Антикоррозионная защита нефтяного оборудования / Х.Н. Музипов. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 92 с. – Текст: непосредственный.

68.*Shreepathi, Subrahmanya Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism / Subrahmanya Shreepathi, Priyansh Bajaj b, B. P. Mallik // Electrochimica Acta 55 (2010) 5129–5134.*

69.Райчевски, Г. М. Коррозионно-электрохимическое поведение

гальванических покрытий / Г.М. Райчевски // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М. : ВИНТИ, 1989. – Т. 15. - С. 3-82.

70. Radhamani, A. V. *Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review* / A. V. Radhamani, H. C. Lau, S. Ramakrishna // *Journal of Composite Materials* 29 July 2019. - doi:10.1177/0021998319857807.

71. Паршутин, В. Гальванические покрытия на основе железа для стали и способы повышения их коррозионной стойкости / В. Паршутин, Н. Шолтоян, В. Соколов, Л. Соколова // Актуальные научные исследования в современном мире, 2017. - № 4-7 (24). С. 42-49.

72. Aliyu, A. Srivastava, C *Microstructure and corrosion performance of AlFeCoNiCu high entropy alloy coatings by addition of graphene oxide* / A. Aliyu, C. Srivastava // *Materialia*, Volume 8, December 2019, Номер статьи 100459 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.03.011>.

73. Ye, Q. *Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating* / Ye Q., Feng K., Li Z., Lu F., Li R., Huang J., Wu, Y. // *Applied Surface Science*, Volume 396, 28 February 2017, Pages 1420-1426.

74. Girin, O.B., *Understanding the corrosion resistance and reflectivity of electrodeposited zinc coatings obtained on pipes via a combined characteristic of their texture and surface morphology* / O.B. Girin, S.I. Zhdanov // *Science and Technology Conference and Exhibition 2017, MS and T 2017* Volume 2, 2017, Pages 1078-1082.

75. Girin, O.B. *Influence of texture of zinc electrocoatings on their corrosion resistance* / O.B. Girin, S.A. Panasenko // *Protection of Metals*, 1989. - 25(3),- Pp. 480-482.

76. Gerasimov, M.V. *New multilayer coatings for protection of metal products against corrosion and wear* / M.V. Gerasimov, V.A. Nikolaev // *Metallurg Issue 3*, March 1994, Page 37.

77. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия

климатических факторов внешней среды : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.12.69 N 1394 : введен впервые: дата введения 1971-01-01 / разработан М.Л. Оржаховский (руководитель разработки), З.С. Боголюбова, Г.В. Козлова и др. – М. : Стандартиформ, 2010.

78.ГОСТ 9.039-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы: Государственный стандарт Союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 14.10.74 N 2327: введен впервые: дата введения: 1976-01-01 / разработан Государственным комитетом СССР по стандартам. - М.: Издательство стандартов, 1991.

79.*Milchev, A. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth / A. Milchev. - Springer, 2002. – 265p.*

80.*Zhang, Z., Direct preparation of nanostructured Ni coatings on aluminium alloy 6061 by cathode plasma electrolytic deposition / Z. Zhang, W. Rong, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, K. Huang, B. Zhang, Y. He // Surface and Coatings Technology, Volume 370, 25 July 2019, Pages 130-135.*

81.Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.

82.*Huang, P.-C. Corrosion resistance of the Ni-Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters / P.-C. Huang, K.-H. Hou, G.-L. Wang, M.-L. Chen, J.-R. Wang // International Journal of Electrochemical Science, 2015 . – 10 (6). - Pp. 4972-4984.*

83.*Li, B. Methods for improving gas tightness and corrosion resistance of hard chrome coating / B. Li // Plating and Finishing, 2014. – 36 (1). - Pp. 26-28.*

84.Проскуркин, Е. В. Влияние способа цинкования на физико-механические, электрохимические и защитные свойства цинковых покрытий / Е.В. Проскуркин, Д.А. Сухомлин // Коррозия: материалы, защита, 2006. - № 5.-

С. 34-42.

85. Park, H. *The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings* / H. Park, J. A. Szpunar // *Corrosion Science*, 1998. – 40 (4-5). - Pp. 525-545. doi: 10.1016/S0010-938X(97)00148-0

86. Захаров, М. С. Влияние условий электроосаждения из трилонатного электролита на микротвердость и коррозионную стойкость покрытий сплавами кадмия с железом / М.С. Захаров, Е.П. Леконцева, О.М. Захарова, С.А. Гунцова // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование*, 2008. - №3. - С. 115-123.

87. Dzedzina, R. *Effect of additive on the internal stress in galvanic coatings* / R. Dzedzina, M. Hagarová // *International Journal of Electrochemical Science*, Volume 8, Issue 6, June 2013, Pages 8291-8298.

88. Киреев, С. Ю. Повышение надежности изделий машиностроения и приборостроения, эксплуатируемых в жестких условиях, путем нанесения гальванических покрытий сплавами кадмия / С.Ю. Киреев // *Коррозия: материалы, защита*, 2014. - №11. - С. 35-38.

89. Иванова, Н. П., Электроосаждение коррозионно-стойких никелевых покрытий в импульсном режиме электролиза / Н.П. Иванова, М.С. Капица, И.М. Жарский // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*, 1998. - №2. - С. 21-24.

90. Дресвянников, А. Ф. Методы исследования процессов электроосаждения металлов : [справ. изд.] / А.Ф. Дресвянников, Я.В. Ившин. - Казань : Казанский гос. ун-т, 2006. - 192 с.

91. Гинберг, А. М. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике / А.М. Гинберг, Ю.В. Граневский, Н.Я. Федотова, В.С. Калмуцкий. – М.: Машиностроение, 1972. – 128с.

92. Вайнер, Я. В. Технология электрохимических покрытий / Я.В. Вайнер, М.А. Дасоян. – Л.: Машиностроение, 1972. – 464 с.

93. Ямпольский, А. М. Гальванические покрытия / А.М. Ямпольский. Л.:

Машиностроение, 1978. - 168 с.

94. Вячеславов, П. М. Контроль электролитов и покрытий / П.М. Вячеславов, Н.М. Шмелева. – 2 -е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, 1985. – 96 с.

95. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник: в 2 т./ под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. - Т. 1. 240 с.; Т. 2. 248 с.

96. Plieth, W. *Electrochemistry for Materials Science* / W. Plieth - Elsevier Science, 2008. – 420p. doi: 10.1016/B978-0-444-52792-9.X5001-5.

97. Allahyarzadeh, M.H. *Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive* / M. H. Allahyarzadeh, B. Roozbehani, A. Ashrafi // *Electrochimica Acta*, 2011. – 56 (27). - Pp. 10210-10216. doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.011.

98. Трушкина, Т. В. Коррозионная стойкость МДО покрытий в агрессивных средах / Т.В. Трушкина, А.Е. Михеев, А.В. Гирн // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева, 2014. - №1 (53). - С. 179-184.

99. ГОСТ 5272-68 Коррозия металлов. Термины: издание официальное : утвержден и введен: межгосударственный стандарт : в действие Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР 28 июня 1968 г: взамен ГОСТ 5272-50: дата введения 1969-01-01/ М. : ИПК Издательство стандартов, 1999.

100. Кулемина, А. А. Влияние условий получения покрытия на структуру и свойства электроосажденного никеля и сплавов на его основе / А.А. Кулемина, А.В. Афонаскин, И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. - № 3. - С. 123-127.

101. ГОСТ 9.308-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний государственный стандарт Союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие: Постановлением

Государственного комитета СССР по стандартам от 28 ноября 1985 г. N 3761 введен вместо ГОСТ 9.012-73: дата введения 1987-01-01. – Москва : Из-во стандартов, 1990.

102. ГОСТ 9.907-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 сентября 2007 г. N 247-ст: введен впервые: дата введения 2007-19-09 / разработан ООО «Протектор». – М. : Стандартиформ, 2007.

103. ГОСТ 311-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений : государственный стандарт Союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17.02.86 N 255 : введен впервые: дата введения 1988-07-01 / разработан Э.Б. Давидавичюс, канд. хим. наук; М.Ф. Вальская (руководители темы); Э.Б. Рамошкене, канд. хим. наук; Л.Т.Белоусова. Москва: Из-во стандартов, 1990.

104. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников: государственный стандарт Союза ССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.01.76 г. N 68: введен впервые: дата введения 1977-01-01 / разработан Р.М. Матвеевский, д-р техн. наук (руководитель темы); Е.С. Беркович, канд. техн. наук; Р.Н. Рыньков, канд. техн. наук. – М. : Из-во стандартов, 1993.

105. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля : Государственный стандарт Союза ССР : : издание официальное : утвержден и введен: Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.06.88 № 2507 : взамен ГОСТ 9.302-79 : дата введения 1990-

01-01 / разработан Д.Г. Коваленко (руководитель темы); А.Л. Рубин, канд. техн. наук; Э.Б. Давидавичюс, канд. хим. наук; Г.С. Фомин, канд. хим. наук; Н.С. Стеклова. - М.: Из-во стандартов, 1990.

106. Коваленко В.С. Металлографические реактивы / В.С. Коваленко.- М.: Metallurgy, 1981 – 120 с.

107. Зибуц, Ю. А. Оценка микротвердости упрочняющих покрытий / Ю.А. Зибуц, Л.А. Матвиенко, А.И. Каминская // Заводская лаборатория, 1991.- №3.-С.40-41.

108. Каданер, Л. И. Равномерность гальванических покрытий / Л.И. Каданер. – Харьков: Из-во Харьковского унив-та, 1961. – 434 с.

109. Образец для механических и структурных испытаний [Текст]: пат. №124803 РФ: МПК: G01N3/00 / И.М. Ковенский, К.В. Кусков, А.А. Неупокоева; обладатель ГОУ ВПО ТюмГНГУ; № 2012130491/28 заявл. 17.07.2012; опубл. 10.02.2013.

110. Плеханов, И. Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий / И.Ф. Плеханов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

111. Установка для определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях [Текст]: свидетельство на полезную модель № 26848 / И.М. Ковенский, Е.В. Корешкова, А.А. Неупокоева; обладатель ГОУ ВПО ТюмГНГУ; № 2002121425 заявл. 12.08.2002; опубл. 20.12.2002.

112. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. - М.: Metallurgy, 1970 г. – 366 с.

113. Степанов, М. Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: справочник / М.Н. Степанов. – М. : Машиностроение, 1985. - 231 с.

114. Ковенский, И. М. Изменения структуры и свойств металлических электроосажденных покрытий в процессе эксплуатации. / И.М. Ковенский, А.Н. Венедиктов, И.А. Венедиктова, А.А. Неупокоева, А.Г. Обухов // Известия



вузов. Нефть и газ. 2012 - №2 - С. 101-107.

115. Ковенский, И. М. Формирование структуры и свойств металлических покрытий, адаптированных к различным условиям эксплуатации. / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева. // Известия вузов. Нефть и газ. 2013. - №5 - С. 103-106.

116. *I.M. Kovenskiy, A.A. Kulemina. Influence of the Conditions of Electrode Position and Heat Treatment on the Structure and Properties of Metallic Coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - 127(1). – 012041.*

117. *A.A. Kulemina, I.M. Kovenskiy, S.S. Michiy. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2019. - 511(1). - 12015.*

118. *A. Kulemina, I. Kovenskiy. Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties // Materials Today: Proceedings. - 2019. - 11. - P. 311–316.*

119. Буров, Л. М. Особенности формирования структуры электроосажденных сплавов Ni-Mo в зависимости от условий электролиза / Л.М. Буров // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. Днепропетровск: Днепропетр. ун-т, 1981. – С. 116-123.

120. Дорофеева, А.Г. Защита деталей нефтепромыслового оборудования кадмиевыми гальваническими покрытиями / А. Г. Дорофеева, А. А. Неупокоева //Техника и технологии машиностроения: материалы IVмеждународ. Студ. Науч.-практ. конф. - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. - С. 64-66.

121. Дорофеева, А. Г. Защита деталей нефтепромыслового оборудования гальваническими покрытиями кадмия и цинка / А.Г. Дорофеева, А.А. Неупокоева // Новые технологии - нефтегазовому региону: материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Тюмень, 2015. - С. 157-160.

122. Поветкин В. В. Структура и свойства никель-молибденовых гальванопокрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский // Защита металлов, 1984. - Т. 20. - № 3. - С. 479-481.

123. Поветкин, В. В., Электролитическое легирование железа и никеля молибденом / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, Н.Л. Венедиктов [и др.]. // *Металлы*, 1997. - № 4. - С. 41-43.

124. *Stryuchkova, Yu.M. Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse current / Yu. M. Stryuchkova, N. B. Rybin, D. V. Suvorov, G. P. Gololobov, A. B. Tolstoguzov, D. Yu. Tarabrin, M. A. Serpova, V. A. Korotchenko, E. V. Slivkin // Journal of Physics: Conference Series Volume 857, Issue 1, 1 June 2017, Номер статьи 012046.*

125. *De Lima-Neto, P. Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings / P. De Lima-Neto, A. N. Correia, G. L. Vaz, P. N. S. Casciano // Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. – 21 (10). - Pp. 1968-1976.*

126. *Beltowska-Lehman, E. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings / E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, M. Kot // Surface and Coatings Technology, 2012. - 211. - Pp. 67-71. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.10.011.*

127. Ковенский, И. М. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге. / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева, И.А. Венедиктова, А.Г. Обухов // *Известия вузов. Нефть и газ*. 2015. - №2 - С. 97-100.

128. *I.M. Kovenskiy, A.A. Kulemina. Structure of electrolytic nickel-molybdenum alloys after deposition and heat treatment // AIP Conference Proceedings. - 2017. - 1886. - 020101.*

129. *A.A. Kulemina, I.M. Kovenskiy. Influence of alloying and heat treatment on the corrosion properties of electrolytic alloys on the basis of nickel // AIP Conference Proceedings. - 2018. - Vol. 2015. - 020051.*

130. Кулемина, А.А. Применение никель-молибденовых сплавов для защиты нефтепромыслового оборудования / А.А. Кулемина // *Новые технологии - нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции*. – Тюмень, 2016. - С. 242-243.

131. *Popczyk, M. Structure and corrosion resistance of nickel-molybdenum alloy coatings / M. Popczyk, M. Zacharz, P. Osak, G. Dercz, B. Łosiewicz // Acta Physica Polonica A, Volume 130, Issue 4, October 2016, Pages 1072-1074.*

132. *Łosiewicz, B. DC current electrodeposition of high Mo content Ni-Mo alloy coatings from alkaline solutions / B. Łosiewicz, M. Popczyk, G. Dercz // Solid State Phenomena, 2015. – 228. - Pp. 116-124 doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.228.116.*

133. Диаграммы состояния двойных металлических систем, в 3 томах / ред. Н.П. Лякишев. – М. : Машиностроение, 2001.

134. Задвижка [текст] / Пат. на пол. мод. № RU155588U1 / В.В. Долгушин, Д.К. Набиев, С.В. Никитин, А.Е. Макаrchук, В.Н. Буюевич, Д.А. Медведев / патентообладатель ТюмГНГУ, АО «Нефтепромаш»; заявка 2014144804/06; опул. 10.10.15. – бюл. №28.

135. Ковалёк, Н. С. Анализ электрохимических способов нанесения покрытия на детали запорной и регулирующей аппаратуры / Н.С. Ковалёк // Новое слово в науке: перспективы развития, 2015. - №4 (6). - С. 146-147.

136. *Dini, J. W. Electrodeposition : the materials science of coatings and substrates /by Jack W. Dini. - Published in the United States of America by Noyes Publications Fairview Avenue, Westwood, New Jersey 07675, 1992. – 378 p.*

137. Кулемина, А. А. Влияние условий электроосаждения и отжига на структуру и свойства металлических покрытий. / И.М. Ковенский, А.А. Кулемина, В.В. Поветкин // Вестник Курганской ГСХА. 2015. - №4(16) - С.48-51.

138. *Raub, Ch. J., Pfeiffer, W., Vetter, M. Electrodeposited Tin Zinc Alloys.- Galvanotechnik, 1979, 70 (1), pp. 7-16*

139. *Girin, O. Phase transformations in the metallic materials being electrodeposited and their application for the development of advanced technologies for anticorrosive protection of canned-food steel sheet / O. Girin // Materials Science Forum, 2007. - 561-565 (PART 3), - pp. 2369-2372.*

140. *Sidky, P. S. Review of inorganic coatings and coating processes for*

*reducing wear and corrosion / P. S. Sidky, M. G. Hocking, // British Corrosion Journal, 1999. – 34 (3), - pp. 171-183. doi: 10.1179/000705999101500815.*

141. Севостьянова, И. В. Технология получения коррозионностойкого гальванического покрытия на основе цинка / И.В. Севостьянова, А.В. Старунов, В.И. Балакай // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика, 2015. -Т. 3. - № 8-2 (19-2). - С. 366-370.

142. Балакай, В. И. Механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита / В.И. Балакай, В.В. Иванов, А.В. Арзуманова, А.В. Старунов. // Наука и современность, 2016. - № 1 (7). - С. 188-194.

143. *Pavlović, M.G. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders/ M.G. Pavlović, B.M. Jović, V.D. Jović, U. Lačnjevac, V.M. Maksimović // Processing and Application of Ceramics 1 [1–2] (2007) 11–17*

144. *Halim, J. Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production/ J. Halim, R. Abdel-Karim, S.El-Raghy, M. Nabil, and A.Waheed// Hindawi Publishing Corporation //Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 845673, 9 pages doi:10.1155/2012/845673*

145. *Wasekar, Nitin P. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy / Nitin P. Wasekar, Sagar Verulkar , M.V.N. Vamsi, G. Sundararajan // Surface & Coatings Technology 370 (2019) 298–310*

146. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. - М.: Металлургия. 1978. 248 с.

147. Кулемина, А. А. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2021. - Т.19. - №1. - С. 35-41.

148. Целуйкин, В. Н. Об электрохимическом осаждении и свойствах композиционных покрытий на основе никеля / В.Н. Целуйкин, А.В. Яковлев // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. - Т.56. - №2. - С.197-201.

149. Целуйкин, В. Н. Об электрохимическом осаждении композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродными нанотрубками, из щелочного электролита / В.Н. Целуйкин, А.А. Стрилец, Яковлев А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020. - Т.56. - №6. - С. 636-639.

150. Ялымова, Т.Ю. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ / Т.Ю.Ялымова, Соловьева Н.Д. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2020. - Т. - 28. - №1. - С. 28-33.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**ОТЗЫВ О РАБОТЕ ДИСКОВЫХ ЗАДВИЖЕК**



**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РН-УВАТНЕФТЕГАЗ»**  
(ООО «РН-Уватнефтегаз»)

Почтовый адрес: ул. Ленина, д. 67, г. Тюмень, Тюменская обл., 625000  
Юридический адрес: ул. Иртышская, д. 19, с. Уват, Тюменская обл., 626170  
Телефон: (3452) 38 99 99, факс: (3452) 38 21 62, e-mail: rn-uvatng@uvng.rosneft.ru  
ОКПО 55452077, ОГРН 1027201295395, ИНН/КПП 7225003194/997250001

от 13.09.19 № 03/03-ИОХ-0269

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

И. О. ректора ФГБОУ ВО  
«Тюменский индустриальный  
университет»  
В.В. Ефремовой

*Отзыв о работе дисковых задвижек*

Уважаемая Вероника Васильевна!

В марте 2016 года в адрес ООО «РН-Уватнефтегаз» были поставлены на опытную эксплуатацию пять дисковых задвижек ЗДР 65x21Л, разработанные ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет». Они были установлены на фонтанную арматуру скважин Усть-Тегусского месторождения, находящегося в Уватском районе. Демонтаж был произведен в июле 2019 года.

В процессе опытно-промышленных испытаний подтвердились отличительные преимущества задвижки ЗДР 65x21Л:

- рычажный механизм вращения шибера имеет уникальную и надежную конструкцию, которая обеспечивает высокую прочность, малые весогабаритные показатели, удобную эксплуатацию и простоту в обслуживании;
- открытие или закрытие стволового прохода осуществляется одним поворотом рукоятки на 180 градусов, с невысоким требованием к усилию.

За время эксплуатации отказов оборудования не зафиксировано, все элементы конструкции отработали в штатном режиме. Оборудование соответствует заявленным характеристикам.

Данное оборудование может применяться в обвязке добывающего фонда скважин, обвязке скважин для поддержания пластового давления. В связи с



Система энергетического менеджмента,  
сертифицированная DQS




Интегрированная система управления,  
сертифицированная DQS

сертифицированная в соответствии с ISO 14001  
OHSAS 18001

малогабаритными показателями, эффективно применять при подготовке временных линий для проведения ремонтов трубопроводов разного назначения.

В связи с вышеизложенным, Управление добычи нефти выражает свою заинтересованность в эксплуатации дисковых задвижек ЗДР 65х21Л на объектах ООО «РН-Уватнефтегаз».

С уважением,  
начальник Управления добычи нефти



А.М. Василишин

Исп. Остренко И.А.  
8(3452)389-999, доб. 1835



Система энергетического менеджмента,  
сертифицированная DQS



Интегрированная система управления,  
сертифицированная DQS

сертифицированная в соответствии с

ISO 14001  
OHSAS 18001



Опросный лист по изделию  
«Задвижка дисковая ЗДР 65х21 ХЛ»

Вопрос	Ответ	Примечание
Климатическая зона работы задвижки (город или населенный пункт)?	Усть-Тегусское месторождение, Уватский район. Климат рассматриваемого района резко континентальный. Зима суровая, холодная, продолжительная, с сильными ветрами и метелями. Снеговой покров сохраняется до начала мая месяца. Летний период времени сравнительно короткий, но довольно теплый. Переходные весенние и осенние сезоны времени короткие.	
Вид трубопровода, на котором устанавливалась задвижка (фонтанная арматура, манифольд, нефтепровод, газопровод, водопровод и т.д.)?	Фонтанная арматура	
Рабочие условия: давление, температура перекачиваемой среды, вид среды)?	<p>Давление 20 кгс/см<sup>2</sup>, Т-45<sup>0</sup>С.</p> <p>Пластовая жидкость (нефть+газ+вода).</p> <p>Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, находящихся в жидком состоянии, пластовой воды с содержанием солей и попутного газа.</p> <p>Пластовая вода представляет собой сложный раствор, в составе которого неорганические соли, газы, растворимые в воде неорганические вещества.</p> <p>Движение добываемой продукции по трубопроводным системам осложняется присутствием в потоке жидкости твердых частиц – механических примесей и выпадающих из раствора парафинов и асфальтенов.</p>	
Время эксплуатации задвижки?	Установка март 2016г, демонтаж июль 2019	
Количество оборотов в месяц/квартал/год?	10/30/120	
Были ли проблемы с открытием/закрытием задвижки (Указать какие)?	При закрытие хода рукоятки не хватает ( примерно 1 см) до полного закрытия. При опрессовке происходят пропуски. Для того, чтобы полностью закрыть, необходимо	Надо увеличить ход рукоятки для обеспечения цикла полного закрытия.

	перекинуть ключ и дожать.	
Были ли подтекания рабочей жидкости (Указать при каких условиях)?	Подтеков не было	
Было ли замерзание задвижки и/или рабочего органа (при какой температуре окружающей среды)?	По данной задвижке случаев замерзания не зафиксировано т.к. она была установлена на манифольде. При монтаже задвижки для работы на затрубной линии (патрубок эхолотирования) были зафиксированы случаи замерзания.	
Были ли потери ключей для открывания/закрывания задвижки?	Нет	Предложение: Необходимо разработать фиксирующее устройство для обеспечения возможности демонтажа рукоятки только с помощью ключей). Это позволит избежать случаев утери рукоятки, особенно при перемещении оборудования.
Причины замены задвижки (Плановая замена, разрушения, другие нарекания)?	Плановые работы по переобвязке устья скважины	
Достаточно ли стандартного ключа при открытии/закрытии задвижки?	Существующей длины достаточно.	В связи с невысоким требуемым усилием, можно рассмотреть снижение длины на 10 (десять) сантиметров
Справляется ли один человек с открытием/закрытием задвижки?	Да	
Устраивают ли строительные размеры задвижки?	Да	
Были ли случаи экстренного ремонта/полевого ремонта (что именно ремонтировалось)?	Нет	
Нужно ли поставлять ЗИПы к задвижке?	Тавотницы сменные.	Предложение: Необходимо рассмотреть комплектацию узла для смазки колпачком с герметизирующим устройством
Укажите отрицательные стороны задвижки	<p>- При монтаже задвижки для работы на затрубной линии (патрубок эхолотирования) были зафиксированы случаи замерзания.</p> <p>- При постановке на затруб (патрубок эхолотирования) для</p>	

	отбивки уровней, имелись случаи пропуски по шиберу после двух месяцев работы. Поэтому задвижки были демонтированы и установлены на манифольд (для снижения количества операций по открытию/закрытию).
Укажите положительные стороны задвижки	Полное закрытие производится <u>почти</u> за один поворот рукоятки. Необходимо доработать и обеспечить герметичное закрытие за <u>один</u> цикл.
Ваши пожелания по доработке задвижки	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Увеличить ход рукоятки для обеспечения герметичного закрытия за один цикл.</li> <li>- Доработать конструкцию для минимизации случаев замерзания герметизирующего устройства.</li> </ul>

Начальник отдела добычи нефти

Управления добычи нефти

ООО «РН-Уватнефтегаз»



И.А. Остренко

01.08.2019г.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б.**  
**АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ**  
**НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

# АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы

Настоящий акт составлен в том, что результаты работы «Особенности структурных и фазовых превращений, протекающих при получении и отжиге электролитических покрытий, для обеспечения их защитных свойств»

выполненной в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тюменский индустриальный университет» (до 07.04.2016 – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет») в Институте промышленных технологий и инжиниринга на кафедре «Материаловедение и технологии конструкционных материалов».

переданы для внедрения ПАО «Тюменские моторостроители», г. Тюмень

в виде рекомендаций по назначению технологических режимов электроосаждения и отжига электролитических покрытий хромом, никелем, кадмием и цинком для повышения коррозионной стойкости деталей оборудования нефтепромышленного

Исполнители Кулемина А.А., аспирант

Апробация: проведены ОПИ на Кальчинском месторождении, получено Свидетельство на полезную модель №26848. Установка для определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях / И.М. Ковенский, Е.В. Корешкова, А.А. Неупокоева (Кулемина). - опубликовано 2002. – бюл. №35.

Опытно-промышленные испытания показали повышение коррозионной стойкости покрытий в 1,6 раза по сравнению с существующей технологией

От ФГБОУ ВО  
«Тюменский индустриальный  
университет»:  
Проректор  
по научной и инновационной  
деятельности



И.В. Евтин

От ПАО «Тюменские  
моторостроители»

Главный металлург




С.В. Малыш

**ПРИЛОЖЕНИЕ В.**  
**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ**  
**ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В УЧЕБНОМ**  
**ПРОЦЕССЕ**



УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по  
образовательной деятельности

  
С.А. Закк

« 29 » 11 2019 г.

## АКТ

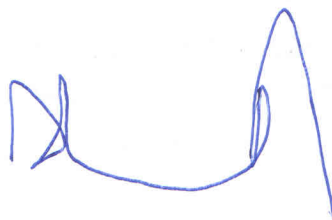
### Использования результатов диссертационной работы аспиранта Кулеминой А.А. в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы Кулеминой Алёной Александровной был проведен комплекс исследований, посвященных изучению структуры и свойств электролитических покрытий.

Исследования, проведенные в диссертационной работе легли в основу курса «Функциональные покрытия», и используются в лабораторных практикумах, включенных в программу подготовки бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технология материалов» в Тюменском индустриальном университете.

Опыт, накопленный в результате проведения исследований, лег в основу Учебного пособия «Методы структурного анализа нефтегазового оборудования и конструкций», допущенного Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров «Нефтегазовое дело».

Директор института  
промышленных технологий  
и инжиниринга, к.т.н., доцент



А.Н. Халин