



РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

2.6.17 – Материаловедение (по отраслям) (технические науки)

УДК 669.017

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.021



ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ХРОМО-НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЯНОГО ОБОРУДОВАНИЯ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫМИ

Алёна Александровна Кулемина¹, Илья Моисеевич Ковенский²,
Лариса Зиннуровна Чаугарова³, Виктор Евгеньевич Овсянников⁴,

^{1, 2, 3, 4} Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

¹ kuleminaaa@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-2076-166X

² kovenskijim@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-3241-8084

³ chaugarovalz@tyuiu.ru, ORCID 0000-0002-6376-2868

⁴ vik9800@mail.ru. ORCID0000-0002-8775-0781

Аннотация. Постановка задачи: представлены результаты исследований, посвященных решению одной из важнейших задач металловедения - защите нефтяного оборудования от коррозии и износа с использованием гальванических покрытий. Рассмотрены гальванические покрытия элементов погружных насосов хромо-никелевыми сплавами, и предложена замена их на никель-молибденовые. **Используемые методы:** были изготовлены образцы из деталей погружного насоса и контрольные образцы с электролитическими никель-молибденовыми покрытиями. Для получения покрытий использовали лабораторную установку, осаждение велось из сернокислых электролитов. Производился визуальный контроль деталей погружных насосов, определялся химический состав покрытий, микротвердость, пористость, шероховатость и прочность сцепления. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом. Изучение структурных особенностей проводили с помощью оптической и электронной микроскопии. **Новизна:** проведен сравнительный анализ традиционно используемых хромо-никелевых покрытий с никель-молибденовыми покрытиями. Предложены покрытия, обладающие улучшенными характеристиками. **Практическая значимость:** предложены оптимальные режимы получения никель-молибденовых покрытий для замены токсичных хромосодержащих покрытий. **Результат:** установлено, что причиной преждевременного выхода из строя явились коррозионные язвы вследствие недостаточной плотности покрытий детали цилиндр, а также нарушение геометрии детали типа плунжер в следствии нарушенной технологии механической обработки. Сопоставляя ранее полученные результаты, а также проведя дополнительные исследования было установлено, что никель-молибденовые покрытия, содержащие 12,5 и более % Мо можно применять в качестве защитных для деталей плунжерного насоса от коррозионных повреждений.

Ключевые слова: гальванические покрытия, свойства покрытий, коррозионная стойкость, эксплуатационные свойства, структура.

Для цитирования: Кулемина А. А., Ковенский И. М., Чаугарова Л. З., Овсянников В. Е. Перспективы замены хромо-никелевых гальванических покрытий используемых для защиты деталей нефтяного оборудования никель-молибденовыми // Ползуновский вестник. 2024. № 3. С. 141 – 146. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.021, EDN: <https://elibrary.ru/TEITCK>.

Original article

PROSPECTS FOR REPLACING CHROMIUM-NICKEL ELECTROPLATING COATINGS USED TO PROTECT PARTS NICKEL-MOLYBDENUM OIL EQUIPMENT

Alena A. Kulemina¹, Ilya M. Kovenskiy², Larisa Z. Chaugarova³,
Victor E. Ovsyannikov⁴

^{1, 2, 3, 4} Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

¹ kuleminaaa@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2076-166X>

² kovenskijim@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3241-8084>

³ chaugarovalz@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6376-2868>

⁴ vik9800@mail.ru., <https://orcid.org/0000-0002-8775-0781>

Abstract. Statement of the problem the results of research devoted to solving one of the most important problems of metallurgy - protection of oil equipment from corrosion and wear using electroplating coatings are presented. Galvanic coatings of elements of submersible pumps with chromium-nickel alloys are considered, and their replacement with nickel-molybdenum alloys is proposed. **Methods used:** samples were made from submersible pump parts and control samples with electrolytic nickel-molybdenum coatings. To obtain coatings, a laboratory setup was used; deposition was carried out from sulfuric acid electrolytes. Visual inspection of submersible pump parts was carried out, the chemical composition of coatings, micro hardness, porosity, roughness and adhesion strength were determined. The corrosion rate was determined by the gravimetric method. The structural features were studied using optical and electron microscopy. **Novelty:** a comparative analysis of traditionally used chromium-nickel coatings with nickel-molybdenum coatings was carried out. Coatings with improved characteristics have been proposed. **Practical significance:** optimal modes for producing nickel-molybdenum coatings to replace toxic chromium-containing coatings have been proposed. **Result:** it was established that the cause of premature failure was corrosion ulcers due to insufficient density of coatings on the cylinder part, as well as a violation of the geometry of the plunger-type part due to impaired machining technology. Comparing previously obtained results, as well as conducting additional research, it was established that nickel-molybdenum coatings containing 12.5% or more Mo can be used as protection for plunger pump parts from corrosion damage.

Keywords: electrolytic coatings, coating properties, resistance to corrosion, operational properties, structure.

For citation: Kulemina, A. A., Kovenskiy, I. M., Chaugarova, L. Z. & Ovsyannikov, V. E. (2024). Prospects for replacing chromium-nickel electroplating coatings used to protect parts nickel-molybdenum oil equipment. *Polzunovskiy vestnik*. (3), 141-146. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.03.021. EDN: <https://elibrary.ru/TEITCK>.

ВВЕДЕНИЕ

Определение причин повреждения нефтегазового оборудования, преждевременно вышедшего из строя, является одной из типовых задач в области материаловедения. Результаты проведенных исследований позволяют делать выводы о причинах повреждения и разрабатывать рекомендации, направленные на снижение аварийности и увеличения срока эксплуатации изделий. В данной работе проведены исследования, направленные на выявление причин повреждения деталей плунжерных насосов, имеющих износостойкое покрытие, а также проведен сравнительный анализ с покрытиями никель-молибденовыми сплавами для определения возможности замены более токсичных хромсодержащих покрытий.

МЕТОДЫ

В перечень исследований, проводимых в данной работе, вошли методы, позволяющие

определить причины преждевременного выхода из строя деталей плунжерного насоса, а также технологии, позволяющие оценить возможность замены используемых хромо-никелевых покрытий на никель-молибденовые. Были проведены макроструктурные исследования деталей плунжерного насоса. Определены твердость основного материала и микротвердость материала покрытий. Оценена пористость покрытий и прочность сцепления с основой. Определена шероховатость покрытий. Проведен химический анализ основного материала и материала покрытий, а также микроструктурные исследования деталей насоса. Проведен сравнительный анализ свойств имеющихся покрытий со свойствами покрытий никель-молибден.

РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью макроанализа было установлено, что на внутренней поверхности цилиндра имеются местные локализованные поврежде-

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ХРОМО-НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИСПОЛЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЯНОГО ОБОРУДОВАНИЯ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫМИ

ния. В целом внутренняя поверхность достаточно ровная без ярко выраженных признаков износа (рисунок 1). При осмотре наружной поверхности плунжера нет видимых повреждений. Наблюдаются остаточные следы механической обработки и участки сохранившегося покрытия.

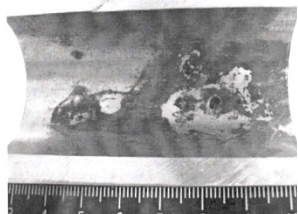


Рисунок 1 – Внутренняя поверхность «цилиндра»

Figure 1 – Inner surface of the «cylinder»

Твердость основного металла элементов «насос» и «плунжер» определялась методом Роквелла в соответствии с ГОСТ 9013-59. Твердость плунжера составила 89,6 HRB, а твердость цилиндра 98,3 HRB. Определение прочности сцепления покрытия с основным металлом проводилось по ГОСТ 9.302 методом опилки. В результате проведения данного исследования сколы и отслоения отсутствуют, сцепление оценено как удовлетворительное. При

Таблица 1 – Определение параметров шероховатости

Table 1 – Determination of roughness parameters

№	Состав покрытия	Параметры шероховатости		
		Ra	Rz	Rq
1	Покрытие цилиндра	1,35	9,3	1,87
2	Покрытие плунжера	0,38	2,9	0,5
3	Альтернативное покрытие (Ni-5%Mo)	0,11	0,9	0,14
4	Альтернативное покрытие (Ni-12,5%Mo)	0,23	2,6	0,32
5	Альтернативное покрытие (Ni-18%Mo)	0,18	1,4	0,24
6	Альтернативное покрытие (Ni-25%Mo)	0,11	1,8	0,19

Таблица 2 – Определение пористости покрытий

Table 2 - Determination of porosity of coatings

№	Состав покрытия	Площадь испытываемого образца, см ²	Количество сквозных пор, шт.	Пористость покрытия, шт/см ²
1	Покрытие цилиндра	25	10	0,4
2	Покрытие плунжера	58,5	73	1,25
3	Альтернативное покрытие (Ni-5%Mo)	25	32	1,28
4	Альтернативное покрытие (Ni-12,5%Mo)	25	31	1,24
5	Альтернативное покрытие (Ni-18%Mo)	25	34	1,36
6	Альтернативное покрытие (Ni-25%Mo)	25	10	0,40

Таблица 3 – Определение микротвёрдости покрытий

Table 3 - Determination of microhardness of coatings

№	Состав покрытия	Размер отпечатка, мкм	Нагрузка, Н	Микротвёрдость, HV
1	Покрытие цилиндра	20,9	1,962	850
2	Покрытие плунжера	21,2	1,962	840
3	Альтернативное покрытие (Ni-5%Mo)	21,2	1,962	840
4	Альтернативное покрытие (Ni-12,5%Mo)	20,9	1,962	850
5	Альтернативное покрытие (Ni-18%Mo)	20,2	1,962	910
6	Альтернативное покрытие (Ni-25%Mo)	18,1	1,962	1140

определении шероховатости поверхности покрытий были проведены измерения профиля поверхности по ГОСТ 2789 с помощью профилометра контактного Mitutoyo SJ-400, результаты приведены в таблице 1.

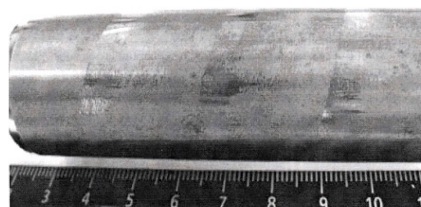


Рисунок 2 – Наружная поверхность «плунжера»

Figure 2 – Inner surface of the «cylinder»

Определение пористости покрытий проводили методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302. Результаты приведены в таблице 2.

Определение микротвёрдости покрытий проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3М методом восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450. Результаты замеров микротвёрдости приведены в таблице 3.

Определение химического состава покрытия проводили рентгенофлуоресцентным методом с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510A по ГОСТ 28033. Результаты химического анализа основного материала детали

«цилиндр» соответствуют марке стали 20 по ГОСТ 1050, а детали «плунжер» стали 40 по ГОСТ 1050. Результаты определения состава покрытий приведены в таблице 4.

Таблица 4. – Определение химического состава покрытий
Table 4. – Determination of the chemical composition of coatings

№ п/п	Образец	Массовая доля элементов, %							
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Si
1	Покрытие цилиндра	77,2	2,0	-	0,02	0,03	0,01	0,01	0,4
2	Покрытие плунжера	16,1	5,1	0,07	74,1	0,05	0,08	-	4,3

Металлографические исследования деталей плунжерного насоса проводили на продольных и касательных к поверхности микрошлифах. Микроструктура основного металла детали «цилиндр» феррито-перлитная, характерная для горячекатаной углеродистой стали с выраженной строчечностью. Толщина покрытия на поверхности цилиндра составляет от 0,06 до 0,75 мм. На неповрежденных участках покрытие с наружной стороны достаточно неровное (рисунок 3а), имеются поры и несплошности размером 10-50 мкм (рисунок 3б). При исследовании на косых шлифах отмечена слоистость покрытия (рисунок 3с). В зоне повреждения, на участке с отсутствующим покрытием наблюдается коррозионная язва с округлым дном. На границах с образовавшимся дефектом наблюдаются коррозионные повреждения под сохранившимся покрытием (рисунок 3д).

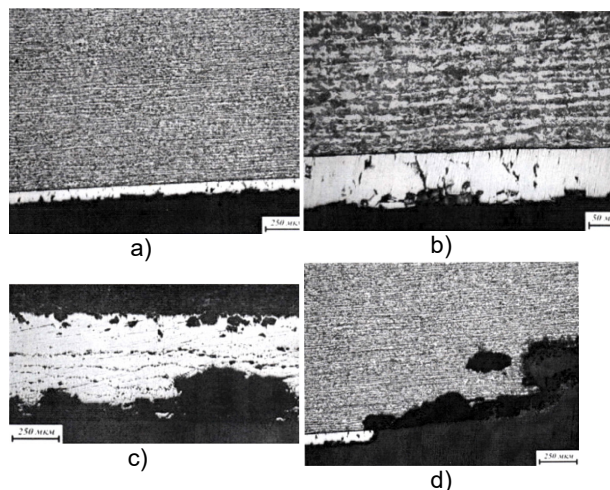


Рисунок 3 – Микроструктура детали «цилиндр»: а - вид покрытия на внутренней поверхности цилиндра; б – вид поврежденных покрытий на внутренней поверхности цилиндра; с – слоистость структуры покрытия на внутренней поверхности цилиндра; д – вид повреждения покрытия и основного металла цилиндра

Figure 3 – Microstructure of the “cylinder” part: a - type of coating on the inner surface of the cylinder; b – type of damage to the coating on the inner surface of the cylinder; c – layered structure of the coating on the inner surface of the cylinder; d – type of damage to the coating and base metal of the cylinder

Микроструктура основного металла детали «плунжер» феррито-перлитная, характерная для среднеуглеродистой стали после нормализации. На поверхности детали имеется покрытие толщиной 0,3-0,35 мм. Покрытие ровное, плотносцепленное с основным материалом, без признаков повреждения и отслаиваний. Разница в толщине покрытия обусловлена наличием следов механообработки. В наружных слоях покрытий наблюдаются единичные поры и неровности покрытия (рисунок 4).

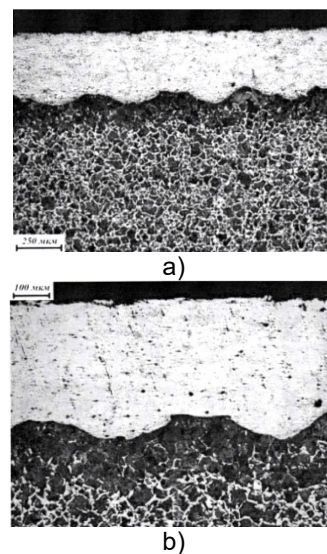


Рисунок 4 – Микроструктура детали «плунжер»: а – основной металл и покрытие плунжера; б – вид покрытия (прямое сечение)

Figure 4 – Microstructure of the “plunger” part: a – base metal and plunger coating; b – type of coating (straight section)

ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам проведенных исследований следует отметить, что деталь «цилиндр» имеет интенсивное коррозионное повреждение, связанное с агрессивностью рабочей среды и с локальной сквозной пористостью покрытия. Из-за доступа агрессивной среды к поверхности основного металла имела место быть так называемая подповерхностная коррозия. Наличие пор привело к расширению коррозионного фронта и дальней-

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ХРОМО-НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЯНОГО ОБОРУДОВАНИЯ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫМИ

шему разрушению покрытия. Рекомендацией для предотвращения подобного разрушения служит корректировка режимов электроосаждения, в том числе корректировка условий перемешивания электролита, а также повышение требований к контролю пористости покрытий.

Неравномерный износ покрытия детали «плунжер» на цилиндрической поверхности, очевидно связан с отклонением профиля поверхности от параллельности, относительно оси детали, что вероятнее всего вызвано нарушениями технологии изготовления покрытия либо погрешностью в режимах или технологии механической обработки детали. Рекомендуется скорректировать условия механообработки, повысить жесткость системы станок-

приспособление-инструмент-деталь, снизить инструментальную погрешность.

Изучив причины повреждения деталей плунжерного насоса был сделан вывод о значительном влиянии качества и состава покрытия на коррозионную стойкость детали. Для определения возможности замены хромоникелевых покрытий на никель-молибденовые были проведены испытания на коррозионную стойкость. Коррозионную стойкость определяли гравиметрическим методом при температуре 70 °С. В качестве агрессивных сред использовали 5 % HCl и 50 % NaOH. Время выдержки в термостате - 25 часов. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Определение скорости коррозии покрытий
Table 5 – Determination of the corrosion rate of coatings

№	Состав покрытия	Скорость коррозии, г/м ² ч	
		5% HCl	50% NaOH
1	Покрытие цилиндра	21,0	0,009
	Покрытие плунжера	76,3	0,009
2	Альтернативное покрытие (Ni-5%Mo)	78,98	0,014
3	Альтернативное покрытие (Ni-12,5%Mo)	12,34	0,009
4	Альтернативное покрытие (Ni-18%Mo)	11,18	0,001
5	Альтернативное покрытие (Ni-25%Mo)	4,25	0,001

В работе [1] установлено, что сплавы никеля с молибденом представляют собой плотные осадки без выраженных дефектов. Учитывая полученные результаты исследований материала покрытий «цилиндра» и «плунжера» и сравнивая их с данными полученными при исследовании никель – молибденовых покрытий, можно предположить, что покрытия, содержащие 12,5 % Mo и более могут заменить хромоникелевые покрытия для защиты деталей плунжерных насосов. Обладая такой же твердостью, меньшей пористостью и высокой коррозионной стойкостью, они могут быть рекомендованы в качестве защитных покрытий для деталей типа «цилиндр» и «плунжер».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги исследования причин повреждения деталей плунжерного насоса следует отметить, что причиной преждевременного выхода из строя стали коррозионные язвы вследствие недостаточной плотности покрытий детали цилиндра, а также нарушение геометрии детали типа плунжер в следствии нарушенной режимов или технологии механической обработки.

Сопоставляя ранее полученные результаты, а также проведя дополнительные исследования было установлено, что никель-молибденовые покрытия содержащие 12,5 % Mo и более можно применять в качестве защитных для защиты деталей плунжерного насоса от коррозионных повреждений и износа.

Рекомендуется повысить требования к методике контроля качества изготовления и к качеству точности механической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулемина А.А., Ковенский И.М. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромышленного оборудования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №1. С. 35–41. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41>
2. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders/ M.G. Pavlović [etc.] // Processing and Application of Ceramics. 2007. 1 [1–2]. P. 11–17
3. Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production/ J. Halim [etc.] // Hindawi Publishing Corporation //Journal of Nanomaterials. 2012, Article ID 845673, 9 pages doi:10.1155/2012/845673
4. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy / Nitin P. Wasekar [etc.] // Surface & Coatings Technology. 2019. 370. P. 298–310
5. Allahyarzadeh M.H., Roozbehani B., Ashrafi A. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive // Electrochimica Acta. 2011. 56. Pp.10210–10216
6. Плеханов, И. Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
7. Электролитическое легирование железа и никеля молибденом / В. В. Поветкин [и др] // Металлы, 1997. № 4. С. 41-43.

8. Kulemina, A. A. Kovenskiy I. M., Michiy S. S. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. 511 P. 012015 doi:10.1088/1757-899X/511/1/012015.

9. Kulemina, A. A., Kovenskiy I. M. Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties // Materials Today: Proceedings. 2019. 11. Pp. 311–316.

10. Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse current / Yu. M. Stryuchkova [etc.] // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Volume 857. Issue 1. Pp. 012046.

11. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге. / И. М. Ковенский [и др] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2015. №2. С. 97-100.

12. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 248 с.

13. Влияние условий получения покрытий на структуру и свойства электроосажденного никеля и сплавов на его основе / А.А. Кулемина [и др] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. № 3. С. 123-127.

Информация об авторах

А. А. Кулемина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии машиностроения» Тюменского индустриального университета.

И. М. Ковенский – доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение и технологии конструктивных мате-

риалов» Тюменского индустриального университета.

Л. З. Чаугарова – старший преподаватель кафедры «Материаловедение и технологии конструктивных материалов» Тюменского индустриального университета.

В. Е. Овсянников - доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии машиностроения» Тюменского индустриального университета.

Information about the authors

A.A. Kulemina, Assistant of Professor Department of Mechanical Engineering Technologies, Industrial University of Tyumen

I. M. Kovenskiy, DrSc (Eng.), Professor Department of Materials Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen

L. Z. Chaugarova, Senior Lecturer, Department of Materials Science and Technology of Structural Materials

Industrial University of Tyumen

V. E. Ovsyannikov, DrSc (Eng.), Professor Department of Mechanical Engineering Technologies, Industrial University of Tyumen

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 18 января 2024; одобрена после рецензирования 20 сентября 2024; принята к публикации 04 октября 2024.

The article was received by the editorial board on 18 Jan 2024; approved after editing on 20 Sep 2024; accepted for publication on 04 Oct 2024.