

УДК 669.017

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И ОТЖИГЕ FORMATION OF NICKEL-MOLYBDENUM ALLOYS STRUCTURE AT PLATING AND ANNEALING

И. М. Ковенский, А. А. Неупокоева, И. А. Венедиктова, А. Г. Обухов

I. M. Kovenskii, A. A. Neupokoeva, I. A. Venedictova, A. G. Obukhov

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

Ключевые слова: **покрытия; электроосаждение; отжиг; защитные свойства; структура**
Key words: **coatings; plating; annealing; protective capabilities; structure**

Электролитическое осаждение металлических покрытий для повышения коррозионной стойкости узлов и деталей нефтегазопромыслового оборудования применяется достаточно давно. Однако для получения покрытий с улучшенными характеристиками в сложных эксплуатационных и природно-климатических условиях наиболее целесообразно использовать электролитические сплавы, свойства которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов [1].

В настоящей работе исследованы электролитические сплавы никель-молибдена, применение которых в промышленности в качестве защитных покрытий наиболее перспективно в ближайшем будущем.

Сплавы с содержанием молибдена 5, 12, 18, 25 и 30 % осаждали из пиррофосфатного электролита. В диапазоне режимов электроосаждения покрытий строились поляризационные кривые.

За интегральный параметр, учитывающий влияние режимов электроосаждения, принималось отношение $E/E_{пр}$, где $E_{пр}$ — перенапряжение, соответствующее предельной плотности тока ($i_{пр}$).

Условно режимы осаждения сплавов при $E < 0,33 E_{пр}$ относили к мягким, при $E > 0,66 E_{пр}$ — к жестким и при $E = (0,33 - 0,66)E_{пр}$ — к средним режимам.

Исследование тонкой структуры проводилось в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л методом тонких фольг. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-7 по стандартным методикам.

Электролитическое осаждение покрытий происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В сплавах, в отличие от чистых металлов, это проявляется не только в формировании дисперсной и дефектной структуры, но и в образовании таких термодинамически неравновесных фаз, как пересыщенные твердые растворы, интерметаллические соединения, отсутствующие на диаграмме состояния, аморфные фазы. Все это оказывает существенное влияние на свойства получаемых покрытий.

Состояние электролитических сплавов определяется химическим составом и режимами получения.

Рассмотрим влияние концентрации молибдена на структуру и фазовый состав сплавов, осажженных на средних режимах, соответствующих плотности тока $(0,33-0,66) i_{пр}$. Согласно равновесной диаграмме состояния [2], сплавы, содержащие менее 20 % молибдена, однофазны и представляют собой твердые растворы молибдена в никеле, при большей концентрации они двухфазны (табл. 1).

Таблица 1

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 $E > 0,66 E_{np}$	
			$E < 0,33E_{np}$	$E = (0,33-0,66)E_{np}$	$E > 0,66E_{np}$	$(550\text{ }^{\circ}\text{C}-10\text{ ч.})$	$(550\text{ }^{\circ}\text{C}-100\text{ ч.})$
1	5,0	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)
2	12,5	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)+MoNi ₄	Ni(Mo)	Ni(Mo)
3	18,0	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)+MoNi ₄	Ni(Mo)	Ni(Mo)
4	25	Ni(Mo)+ MoNi ₄	Ni(Mo)+ MoNi ₄	Ni(Mo)*	Ni(Mo)*	Ni(Mo)*	Ni(Mo)+MoNi ₄
5	30	Ni(Mo)+ MoNi ₄	Ni(Mo)+ MoNi ₄	Ni(Mo)**	Ni(Mo)**	Ni(Mo)*	Ni(Mo)+MoNi ₄

Ni(Mo)* пересыщенные твердые растворы молибдена в никеле

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

Рентгеноструктурный фазовый анализ свидетельствует, что сплавы Ni-5%Mo кристаллизуются с ГЦК-решеткой и представляют собой твердые растворы молибдена в никеле. На дифрактограмме покрытий четко различаются рефлексы, смещенные относительно спектра чистого никеля. С повышением содержания молибдена в сплаве до 12,5–18 % фазовый состав сплавов по-прежнему соответствует равновесному, параметр кристаллической решетки сплавов возрастает, размер зерна уменьшается (табл. 2). При дальнейшем увеличении содержания молибдена до 25 % на дифрактограмме осадка дополнительных рефлексов, кроме рефлексов никелевой матрицы, не наблюдается, хотя сплав Ni-25%Mo, согласно равновесной диаграмме состояния, должен быть двухфазным. Повышенное значение параметра кристаллической решетки свидетельствует, что данный сплав представляет собой пересыщенный твердый раствор на основе никеля.

Таблица 2

Влияние содержания молибдена на структурные характеристики электроосажденных сплавов Ni-Mo

Структурные характеристики осадка	Содержание Mo в сплавах (% масс), электроосажденных 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

Рефлексы на дифрактограммах сплавов, смещенные относительно спектра чистого никеля, с ростом концентрации молибдена расширяются (становятся диффузными), а их интенсивность уменьшается. Одновременно происходит диспергирование структуры покрытий. Поскольку молибден является эффективным аморфизатором, все эти признаки свидетельствуют о тенденции к переходу сплава в аморфное состояние при повышении концентрации молибдена в осадке. Сплавы Ni-30%Mo можно характеризовать как аморфные. На дифрактограмме таких сплавов присутствует только один диффузный пик, соответствующий наиболее интенсивной линии никеля, а электронограммы осадков имеют вид, характерный для аморфного состояния.

Для выяснения влияния условий электроосаждения на структуру и фазовый состав рассмотрим сплавы, содержащие до 20 % молибдена, которые в равновесном состоянии однофазны и представляют собой твердые растворы молибдена в никелевой матрице. При мягких и средних режимах электроосаждения фазовый состав сплавов соответствует равновесному (см. табл. 1). Осаждение при жестких режимах приводит к выделению неравновесных интерметаллических фаз MoNi₄ (кроме сплава Ni-5%Mo, вследствие низкого содержания молибдена), что подтверждается уменьшением параметра кристаллической решетки и появлением на рентгенограммах дополнительных рефлексов, по которым можно идентифицировать новую фазу. Установлено, что по мере перехода от мягкого режима к жесткому происходит измельчение структуры покрытий (табл. 3).

Влияние режима электроосаждения и отжига на параметр кристаллической решетки a и дисперсность d сплавов Ni-Mo

№ п/п	Mo, % масс	Режимы электроосаждения						Отжиг сплавов электроосажденных при $E > 0,66 E_{\text{пр}}$
		$E < 0,33 E_{\text{пр}}$		$E = (0,33-0,66)E_{\text{пр}}$		$E > 0,66 E_{\text{пр}}$		
		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 особенности. При электроосаждении на мягких режимах, согласно рентгеноструктурному анализу, фазовый состав двухфазных и однофазных сплавов соответствует равновесному (см. табл. 1). При средних режимах сплавы осаждаются в виде пересыщенных твердых растворов. На рентгенограммах таких сплавов отсутствуют рефлексы, 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.

Неравновесные системы характеризуются стремлением перейти в более устойчивое состояние, что в приемлемое время достигается отжигом, проводимым после электроосаждения. В последние годы интерес к термической обработке электроосажденных металлов и сплавов существенно возрос, поскольку процессы термического воздействия позволяют улучшить ряд характеристик покрытий [3]. Для исследования этих процессов экспериментальные образцы, полученные при различных условиях электроосаждения, отжигали в атмосфере аргона, варьируя температурно-временными параметрами.

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 (см. табл. 1). Отжиг сплавов при температурах $(0,4-0,5) T_{пл}$ сравнительно быстро вызывает растворение избыточных фаз и приводит к гомогенизации структуры. На это указывает увеличение параметров кристаллической решетки сплавов (см. табл. 3) и отсутствие на рентгенограммах рефлексов интерметаллической фазы $MoNi_4$.

При отжиге сплавов, содержащих более 18 % молибдена и кристаллизующихся в виде пересыщенных твердых растворов, происходит гетерогенизация структуры. Твердые растворы распадаются, о чем свидетельствует снижение параметра кристаллической решетки сплавов и образование интерметаллидов, регистрируемых рентгеноструктурным анализом. При отжиге сплавов Ni-30 % Mo, которые после электроосаждения на жестких режимах аморфны, происходит трансформация структуры, последователно через стадии, ведущие к уменьшению степени ее неравновесности, а именно: аморфное состояние — пересыщенный твердый раствор молибдена в никеле — двухфазное состояние $Ni(Mo) + MoNi_4$, соответствующее равновесной диаграмме.

Полученные данные свидетельствуют, что структура электролитических никель-молибденовых сплавов, формируемая в процессе осаждения и при отжиге, весьма разнообразна, поэтому 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.

Список литературы

1. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Электролитические сплавы. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 288 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем; под ред. Лякишева Н. П. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3.
3. Ковенский И. М. Отжиг электроосажденных металлов и сплавов. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1995. – 92 с.

Сведения об авторах

Ковенский Илья Моисеевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение и технология конструкционных материалов», Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)256909, e-mail: imkoven@tsogu.ru

Неупокоева Алена Александровна, ассистент кафедры «Материаловедение и технология конструкционных материалов», Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)256947, e-mail: newalena@mail.ru

Венедиктова Ирина Александровна, к. т. н., доцент кафедры «Прикладная механика», Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, тел. 8(9044)902847, e-mail: venediktova@tsogu.ru

Обухов Александр Геннадьевич, д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры «Бизнес-информатики и математики», Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, тел. 89220014998

Information about the authors

Kovenskiy I. M., Doctor of Engineering, professor, head of the chair «Science of materials and technology of construction materials», Tyumen State Oil and Gas University, phone: 8(3452)256909, e-mail: imkoven@tsogu.ru

Neupokoeva A. A., assistant of the chair «Science of materials and technology of construction materials», Tyumen State Oil and Gas University, phone: 8(3452)256947, e-mail: newalena@mail.ru

Venedictova I. A., Candidate of Science in Engineering, associate professor of the chair «Applied mechanics», Tyumen State Oil and Gas University, phone: 8(9044)902847, e-mail: venediktova@tsogu.ru

Obukhov A. G., Doctor of Physics and Mathematics, professor of the chair «Business-informatics and mathematics», Tyumen State Oil and Gas University, phone: 89220014998