

**Влияние молибдена на структуру и свойства электроосажденных
сплавов железа и никеля**

И. М. Ковенский, Е. В. Корешкова, А. А. Кулемина, Л. З. Чаугарова*

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия

**e-mail: chaugarovalz@tyuiu.ru*

Аннотация. В работе рассмотрены электроосажденные покрытия сплавами на основе железа и никеля, легированные молибденом. Исследования, проведенные методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурный анализ, а также определение твердости и скорости коррозии исследуемых покрытий позволили определить закономерности влияния структуры на свойства электроосажденных сплавов непосредственно после получения, а также после термической обработки. Коррозионные испытания, проводимые как в средах попутно добываемых вод нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири, так и в стандартных средах, позволили определить условия получения и термической обработки, при которых эффективность защиты покрытиями максимальна. Благодаря сравнению со стандартными средами установлено влияние не только pH среды, но и степени ее минерализации. Данная работа может представлять интерес для исследователей, занимающихся изучением структуры и свойств электроосажденных покрытий, а также специалистов в области противокоррозионной защиты и технологий гальванических производств.

Ключевые слова: электролитические покрытия; термическая обработка; свойства покрытий; эксплуатационные свойства; коррозионная стойкость

**Effect of molybdenum on the structure and properties of electrodeposited
alloys of iron and nickel**

**Ilya M. Kovenskiy, Elena V. Koreshkova, Alena A. Kulemina,
Larisa Z. Chaugarova***

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

**e-mail: chaugarovalz@tyuiu.ru*

Abstract. The article considered electrodeposited coatings made of iron- and nickel-based alloys doped with molybdenum. The studies carried out by optical

and electron microscopy, X-ray structural analysis, as well as the determination of hardness and corrosion rate of the coatings under study allowed us to determine the laws of the influence of the structure on the properties of electrodeposited alloys immediately after obtaining, as well as after thermal treatment. Corrosion tests carried out both in the media of produced water of oil fields of Western and Eastern Siberia and in standard media allowed to determine the conditions for obtaining and thermal treatment of coatings, in which the effectiveness of protection with coatings is at maximum. Due to comparison with standard media, the influence of not only the pH of the medium but also the degree of its mineralization has been established. This article may be of interest to researchers studying the structure and properties of electrodeposited coatings, as well as to specialists in the field of corrosion protection and technologists of galvanic production.

Key words: electrolytic coatings; heat treatment; coating properties; operational properties; resistance to corrosion

Введение

Электролитические покрытия железом для восстановления деталей машин используются довольно давно. Данные покрытия нашли широкое распространение, ввиду того что позволяют получать слои толщиной до нескольких миллиметров. Однако электроосажденное железо при высокой твердости имеет незначительную коррозионную стойкость. Применение электролитических сплавов на основе железа позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики получаемых покрытий и расширить спектр их использования. Также широкое распространение получили покрытия никелем, электролиты которого имеют хорошую рассеивающую способность и позволяют получать покрытия значительной толщины.

Железо и никель относятся к одной группе химических элементов, и при их легировании отмечаются некоторые закономерности формирования структуры и свойств получаемых покрытий. Особый интерес вызывает термообработка электролитических сплавов.

Работа посвящена электролитическим покрытиям сплавами на основе железа и никеля, легированных молибденом, который является эффективным аморфизатором, влияющим на структуру и, как следствие, изменение свойств электроосажденных сплавов.

Объект и методы исследования

Объектом исследования являются электролитические покрытия сплавами железо — молибден и никель — молибден. Эти покрытия могут быть использованы в качестве защитных и защитно-декоративных. Условия электроосаждения и составы электролитов представлены в таблице 1. Получаемые покрытия, имеющие толщину 20–30 мкм, подвергались термообработке при различных температурах в защитной среде (в качестве защитной среды использовали аргон).

Электроосаждение покрытий проводили на стандартном оборудовании при режимах электролиза, соответствующих режимам от мягких (до 0,33 Е/Епр) до жестких (свыше 0,66 Е/Епр), где Е/Епр — отношение перенапряжения на катоде при протекании процесса электролиза к перенапряжению на предельной плотности тока ($i_{пр}$) [1–15].

Таблица 1

Покрывтия и условия получения

Сплав	Fe — Mo	Ni — Mo
Содержание легирующего элемента, мас. %	2 — 30	5 — 30
Состав электролита, г/л	FeSO ₄ — 150 Na ₂ MoO ₄ — 1–10 KCl — 20 C ₆ H ₈ O ₇ — 5	NiSO ₄ — 150 Na ₂ MoO ₄ — 1–10 KCl — 20 C ₆ H ₈ O ₇ — 5
Температура электролита t, °C	20–60	20–60
Плотность тока i _к , А/дм ²	2–15	2–15
pH	2–2,5	2–2,5

Определение микротвердости проводили по методу восстановленного отпечатка на приборе ПМТ-3М. Скорость коррозии определяли по убыли веса в стандартных средах, а также в попутно добываемых водах нефтяных месторождений. Составы попутно добываемых вод месторождений Западной и Восточной Сибири приведены в таблице 2.

Структурные исследования проводили с использованием программно-аппаратного комплекса *Olympus GX51F*. Для оценки тонкой структуры и морфологии поверхности применяли просвечивающий микроскоп *Philips CM-12* и растровый электронный микроскоп *JEOL JSM-6510A*. Дифрактометрический анализ проводили на рентгеновском программно-аппаратном комплексе ДРОН-7.

Таблица 2

Состав попутно добываемых вод

Содержание ионов, мг/л	Коррозионная среда (месторождение)		
	Кальчинское	Еты-Пуровское	Куямбинское
Cl ⁻	5 751	4 468	188 150
HCO ₃ ⁻	3 416	549	28,06
SO ₄ ²⁻	5,6	8	170
Ca ²⁺	72	276	42 000
Mg ²⁺	7,8	12	8 640
Na ⁺ +K ⁺	4 918,92	2 725	57 244,7
Fe _{общ}	0,08	0	1,32
Суммарная минерализация			
мг/л	14 171	8038	296 234
мг-экв/л	419,1	258,8	10 413,8
pH	8,03	7	4,26

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили, используя программы *SPSS Statistics*, *Excel*.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ покрытий сплавами железа — молибден показал, что с увеличением количества молибдена в осадке до 18 % происходит постепенное возрастание параметра объемно-центрированной кубической решетки (табл. 3), что свидетельствует о наличии твердых растворов замещения молибдена в железе. На дифрактограммах наблюдаются только размытые линии твердых растворов. Отсутствие рефлексов на ди-

фрактограммах сплавов с содержанием молибдена более 25 %, свидетельствует о рентгеноаморфности получаемых покрытий.

Таблица 3

Влияние содержания молибдена на структурные характеристики электроосажденных сплавов Fe-Mo и Ni-Mo

Содержание молибдена в покрытиях, %	α , нм		d , мкм	
	Fe — Mo	Ni — Mo	Fe — Mo	Ni — Mo
5	0,2881	0,3520	35,0	50,0
12,5	0,2892	0,3556	10,5	36,0
18	0,2894	0,3590	5,0	12,0
25	—	0,3615	—	10,0
30	—	—	—	—

Аналогичные явления происходят в электролитических сплавах никеля с молибденом. Сплавы, содержащие не более 5 % молибдена, представляют собой твердые растворы молибдена в никеле. С увеличением концентрации молибдена до 25 % на дифрактограмме наблюдаются уширение пиков и их размытость, в то время как на классической диаграмме состояния такой сплав является двухфазным и содержит помимо твердого раствора интерметаллид MoNi_4 . Увеличение концентрации сплава до 30 % приводит к его аморфизации. На дифрактограмме сплава отсутствуют рефлексы, которые свидетельствовали бы о его кристаллическом строении.

Микроструктура сплавов железо — молибден и никель — молибден представлена на рисунках 1 и 2.

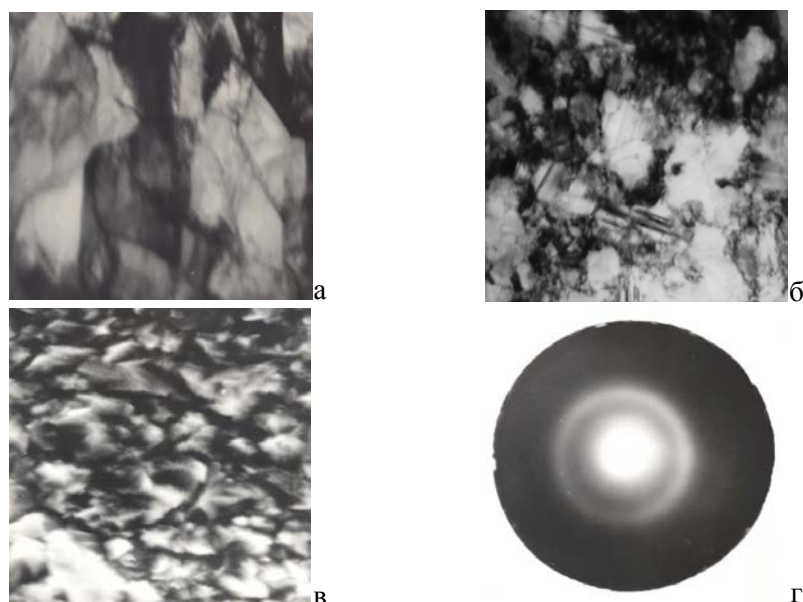


Рис. 1. Микроструктуры сплавов Fe — 5 % Mo (а); Fe — 12,5 % Mo (б); Fe — 18 % Mo (в) ($\times 20\,000$) и электронограмма сплава Fe — 25 % Mo (г)

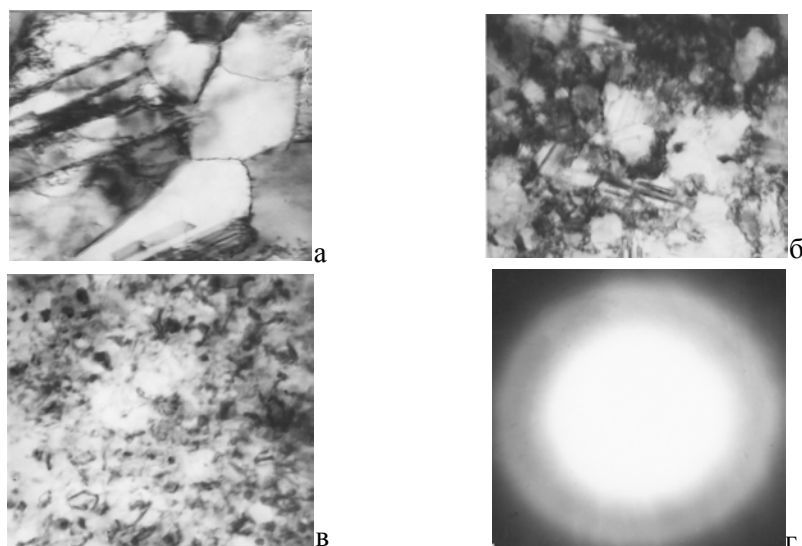


Рис. 2. Микроструктуры чистого никеля (а), сплавов Ni — Mo 12,5 % (б) и 18 % (в) и электронограмма сплава Ni — 25 % Mo (г)

При увеличении содержания молибдена в электролитических сплавах происходит диспергирование структуры, сопровождается изменением микротвердости. На рисунках 3 и 4 показано изменение микротвердости ($H\mu$) и дисперсности (d) сплавов железо — молибден и никель — молибден в зависимости от степени легирования.

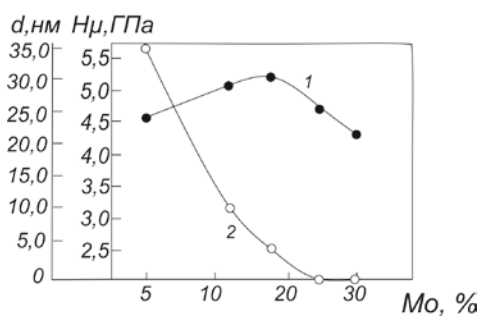


Рис. 3. Зависимость микротвердости и дисперсности сплавов железо — молибден от содержания легирующего элемента: 1 — микротвердость; 2 — дисперсность

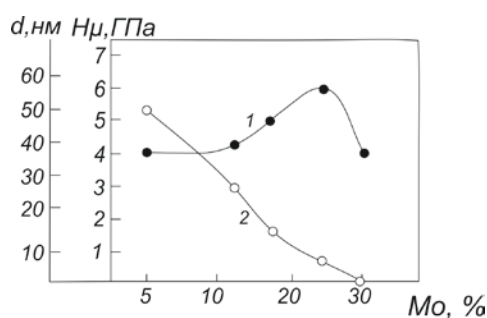


Рис. 4. Зависимость микротвердости и дисперсности сплавов никель — молибден от содержания легирующего элемента: 1 — микротвердость; 2 — дисперсность

С повышением дисперсности структуры сплавов наблюдается увеличение микротвердости, однако при достижении аморфного состояния микротвердость сплавов железо-молибден и никель-молибден имеет тенденцию к снижению.

Коррозионную стойкость сплавов определяли в средах попутно добываемых вод нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири. Составы сред приведены в таблице 2. Также использовались контрольные среды, состоящие из 3 %-го раствора NaCl (pH 7) и 3 % раствора NaCl с добавлением CH_3COOH (pH 4,97).

Результаты исследований приведены на рисунках 5 и 6 (сплавы железо — молибден) и рисунках 7 и 8 (сплавы никель — молибден).

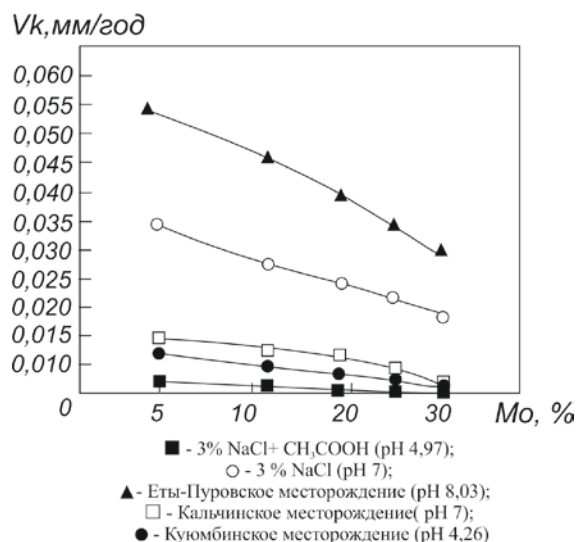


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии (V_k) электролитических покрытий сплавами железо — молибден от содержания легирующего элемента (Mo , %)

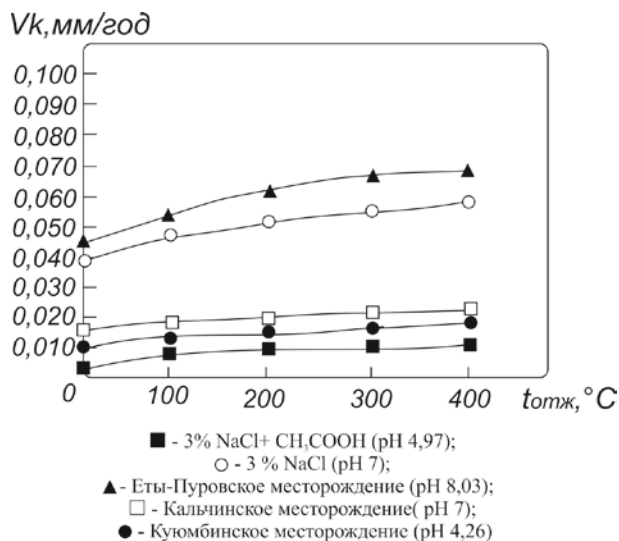


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии (V_k) сплава железо — 18 % молибдена от температуры отжига

Пониженные значения скорости коррозии в средах Куюмбинского месторождения и контрольной кислотной среды обусловлены большей устойчивостью молибдена в кислых средах. Увеличение концентрации легирующего элемента также снижает скорость коррозии, а при достижении концентрации 30 % происходит аморфизация покрытий, что приводит к снижению активных центров коррозии.

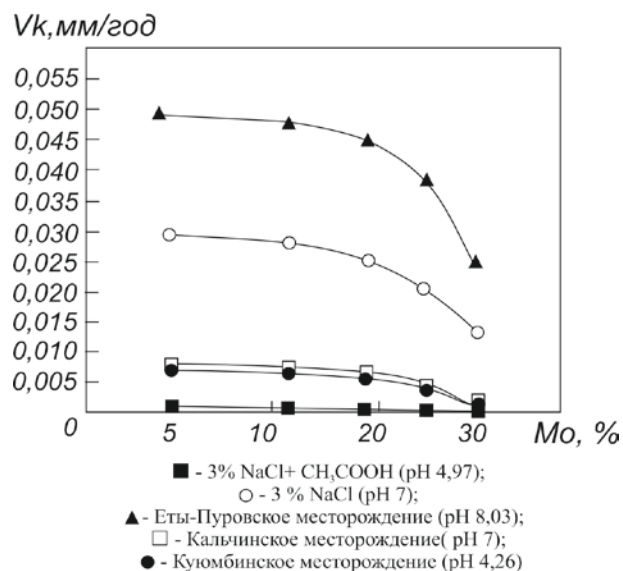


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии (V_k) электролитических покрытий сплавами никель — молибден от содержания легирующего элемента (Mo , %)

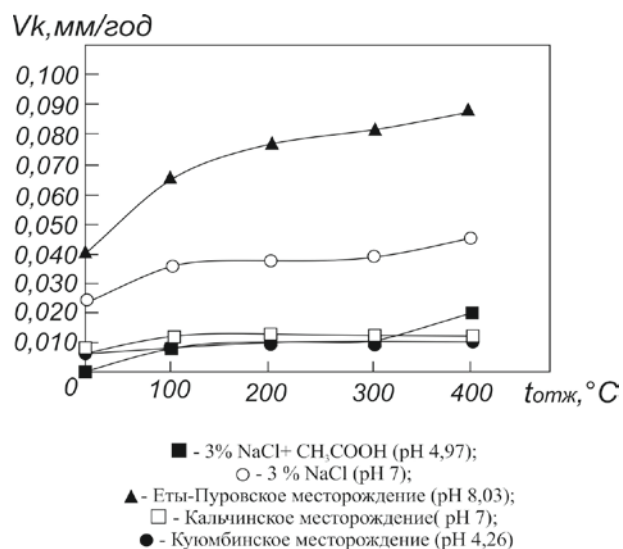


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии (V_k) сплава никель — 25 % молибдена от температуры отжига

Возрастание скорости коррозии сплавов после отжига при температуре 400 °С объясняется протеканием начальных стадий рекристаллизации в покрытиях и повышением числа активных центров коррозии [12].

Выводы

Анализ полученных результатов исследования структуры и свойств электролитических сплавов железо — молибден и никель — молибден позволяет сделать следующие выводы:

- Наибольшей эффективностью противокоррозионной защиты обладают покрытия сплавами, содержащие 25–30 % молибдена с применением отжига при 200 °С.
- Скорость коррозии коррелирует со структурой электроосажденных сплавов, на формирование которой оказывают воздействия режимы осаждения и отжига.
- Природно-климатические особенности различных регионов оказывают существенное влияние на элементный состав и кислотность коррозионных сред (попутно добываемых вод), что следует учитывать при оптимизации технологических параметров электроосаждения и термообработки покрытий в зависимости от конкретных условий эксплуатации.

Библиографический список

1. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders / M. G. Pavlović, B. M. Jović, V. D. Jović [et al.]. – DOI 10.2298/PAC0702011P. – Direct text // Processing and Application of Ceramics. – 2007. – Vol. 1, Issue 1–2. – P. 11–17.
2. Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production/ J. Halim, R. Abdel-Karim, S. El-Raghy [et al.]. – Text : electronic // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 18. – URL: <https://doi.org/10.1155/2012/845673>.
3. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy / N. P. Wasekar, S. Verulkar, M. V. N. Vamsi, G. Sundararajan. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.04.059. – Direct text // Surface & Coatings Technology. – 2019. – Vol. 370. – P. 298–310.
4. 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. – DOI 10.1016/j.electacta.2011.09.011. – Direct text // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, Issue 27. – P. 10210–10216.
5. Плеханов, И. Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий / И. В. Плеханов. – Москва : Машиностроение, 1988. – 224 с. – Текст : непосредственный.
6. Электролитическое легирование железа и никеля молибденом / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский, Н. Л. Венедиктов [и др.]. – Текст : непосредственный // Металлы. – 1997. – № 4. – С. 41–43.
7. Kulemina, A. A. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings / A. A. Kulemina I. M. Kovenskiy, S. S. Michiy. – Text : electronic // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 511. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/511/1/012015>.
8. Kulemina, A. A. Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties / A. A. Kulemina, I. M. Kovenskiy. – DOI 10.1016/j.matpr.2018.12.150. – Direct text // Materials Today : Proceedings. – 2019. – Vol. 11. – P. 311–316.
9. Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse current / Yu. M. Stryuchkova, N. B. Rybin, D. V. Suvorov [et al.]. – Text : electronic // Journal of Physics : Conference Series. – 2017. – Vol. 857, Issue 1. – URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012046>.

10. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге / И. М. Ковенский, А. А. Неупокоева, И. А. Венедиктова, А. Г. Обухов / DOI 10.31660/0445-0108-2015-2-97-100. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 2. – С. 97–100.
11. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. – Москва : Металлургия. – 1978. – 248 с. – Текст : непосредственный.
12. Влияние условий получения покрытий на структуру и свойства электроосажденного никеля и сплавов на его основе / А. А. Кулемина, А. В. Афонаскин, И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – DOI 10.31660/0445-0108-2018-3-123-127. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – № 3. – С. 123–127.
13. Кулемина, А. А. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования / А. А. Кулемина, И. М. Ковенский. – DOI 10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41. – Текст : непосредственный // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2021. – Т. 19, № 1. – С. 35–41.
14. Ковенский, И. М. Нанокристаллические и аморфные покрытия деталей и конструкций нефтегазового оборудования : учебное пособие для вузов / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин, Е. В. Корешкова ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Тюменский государственный нефтегазовый университет. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2012. – 60 с. – Текст : непосредственный.
15. Koreshkova, E. V. Effect of elemental composition on structure and corrosion resistance of electrolytic iron-based alloys / E. V. Koreshkova, A. A. Kulemina. – Direct text // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 357. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/357/1/012020>.

References

1. Pavlović, M. G., Jović, B. M., Jović, V. D., Lačnjevac, U., & Maksimović, V. M. (2007). Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders. Processing and Application of Ceramics, 1(1-2), pp. 11-17. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1155/2012/845673>
2. Halim, J., Abdel-Karim, R., El-Raghy, S., Nabil, M., & Waheed, A. (2012). Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Nanomaterials, 18. (In English). DOI: 10.1155/2012/845673
3. Wasekar, N. P., Verulkar, S., Vamsi, M. V. N., & Sundararajan, G. (2019). Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy. Surface & Coatings Technology, 370, pp. 298-310. (In English). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.059
4. Allahyarzadeh, M. H., Roozbehani, B., & Ashrafi, A. (2011). Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni - Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. Electrochimica Acta, 56(27), pp. 10210-10216. (In English). DOI: 10.1016/j.electacta.2011.09.011
5. Plekhanov, I. F. (1988). Raschet i konstruirovaniye ustroystv dlya naneseniya gal'vanicheskikh pokrytiy. Moscow, Mashinostroenie Publ., 224 p. (In Russian).
6. Povetkin, V. V., Kovenskiy, I. M., Venediktov, N. L., Terebova, N. S., Sosnov, V. A., & Niculenko, O. V. (1997). Elektroliticheskoe legirovaniye zheleza i nikelya molibdenom. Metally, (4), pp. 41-43. (In Russian).
7. Kulemina, A. A., Kovenskiy, I. M., & Michiy, S. S. (2019). Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/511/1/012015>
8. Kulemina, A. A., & Kovenskiy, I. M. (2019). Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties. Materials Today: Proceedings, (11), pp. 311-316. (In English).
9. Stryuchkova, Yu. M., Rybin, N. B., Suvorov, D. V., Gololobov, G. P., Tolstoguzov, A. B., Tarabrin, D. Y.,... Slivkin, E. V. (2017). Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse. Journal of Physics: Conference Series, 857(1). (In English). Available at: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012046>

10. Kovenskii, I. M., Neupokoeva, A. A., Venedictova, I. A., & Obukhov, A. G. (2015). Formation of the structure of nickel-molybdenum alloys during electrodeposition and annealing. Oil and gas studies, (2), pp. 97-100. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2015-2-97-100
11. Bokshtein, B. S. (1978). Diffuziya v metallakh. Moscow, Metallurgiya Publ., 248 p. (In Russian).
12. Kulemina, A. A., Afonaskin, A. V., Kovenskiy, I. M., & Povetkin, V. V. (2018). Influence of conditions for obtaining coatings on the structure and properties of electrodeposited nickel and alloys based on it. Oil and Gas Studies, (3), pp. 123-127. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2018-3-123-127
13. Kulemina, A. A., & Kovenskiy, I. M. (2021). Electrolytic nickel-molybdenum coatings applied to protect parts of oilfield equipment. Vestnik of Nosov Magnitogorsk state technical university, 19(1), pp. 35-41. (In Russian). DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41
14. Kovenskiy, I. M., Povetkin, V. V., & Koreshkova, E. V. (2012) Nanokristallicheskie i amorfnye pokrytiya detaley i konstruksiy neftegazovogo oborudovaniya. Tyumen, Tyumen State Oil and Gas University Publ., 60 p. (In Russian).
15. Koreshkova, E. V., & Kulemina, A. A. (2018). Effect of elemental composition on structure and corrosion resistance of electrolytic iron-based alloys. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 357. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/357/1/012020>

Сведения об авторах

Ковенский Илья Моисеевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Коreshkova Елена Владимировна, к. т. н., доцент кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Кулемина Алена Александровна, старший преподаватель кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Чаугарова Лариса Зиннуровна, аспирант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: chaugarovalz@tyuiu.ru

Information about the authors

Ilya M. Kovenskiy, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen

Elena V. Koreshkova, Candidate of Engineering, Assistant Professor at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen

Alena A. Kulemina, Senior Lecturer at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen

Larisa Z. Chaugarova, Postgraduate at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, e-mail: chaugarovalz@tyuiu.ru