

(¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ПОДТОВАРНЫХ ВОД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖАНАЖОЛ»**

Аннотация

В статье представлены результаты исследования коррозионной стойкости нано-КЭП хром-диоксид кремния-сажа ламповая. Для выявления оптимального соотношения компонентов и температуры осаждения эффективных защитных покрытий методом оптической микроскопии изучены изменения микроструктуры нано-КЭП в подтоварных водах месторождения «Жанажол». Покрытия получали при температурах 303–343 К из универсального электролита хромирования, содержащего сажу ламповую С (11–100 нм) и диоксид кремния SiO₂ (5–50 нм). Исследования коррозионной стойкости нано-КЭП позволили установить оптимальное соотношение концентраций нанодисперсной фазы в электролите-суспензии, которая составляет 12 г/л сажи ламповой и 8 г/л диоксида кремния. Установлено, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладают нано-КЭП, полученные при температурах 333–343 К. Это объясняется тем, что в режиме высоких температур осаждаются блестящие покрытия, обладающие мелкокристаллической структурой и гладкой зеркальной поверхностью. Установлено, что увеличение концентрации углерода в электролите с 2 до 12 г/л приводит к значительному уменьшению пористости хромовой матрицы. Это связано с обретением хромом устойчивой электронной конфигурации валентных состояний при взаимодействии наночастиц углерода с хромом в процессе электроосаждения. Глубинный показатель коррозии с повышением температуры от 303–343 К уменьшается от $1,8 \cdot 10^{-2}$ до $0,5 \cdot 10^{-4}$ мм/год.

Ключевые слова: наноконпозиционные электролитические покрытия (нано-КЭП), оптическая металло-графия, микроструктура.

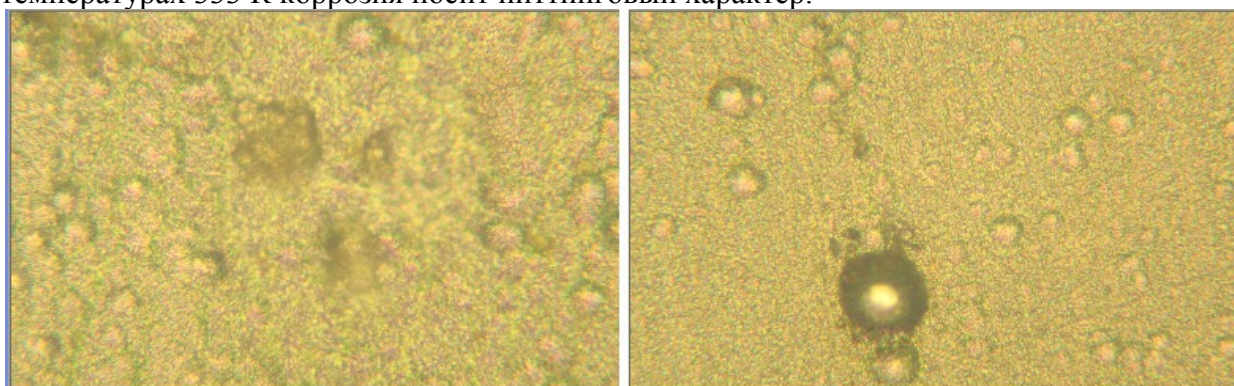
Кілт сөздер: наноконпозициялық электролиттік қаптамалар (нано-КЭК), оптикалық металлография, микроқұрылым.

Keywords: Nanocomposition electrolytic coatings (nano-CEC), optical microscopy, microstructure.

Введение. Особый интерес к композиционным материалам и покрытиям появился в последние десятилетия, исходя из возросших требований к уровню эксплуатационных свойств материалов узлов трения, работающих в агрессивных средах [1-7]. В связи с этим, разработка новых видов композиционных электро-химических покрытий (КЭП), в частности, содержащих наноразмерные частицы, а также исследование их эксплуатационных свойств является одной из самых актуальных проблем современного материаловедения. Коррозионное разрушение – наиболее распространенная причина аварий трубопроводов и нефтедобывающего оборудования, основным конструкционным материалом которого является сталь 17Г1С. Поэтому целью настоящей работы было исследование эффективности применения нано - композиционных покрытий хром-диоксид кремния для защиты стали 17Г1С от коррозионного воздействия агрессивной среды [8-10].

Методы исследования и результаты работы. В связи с тем, что нефтяные месторождения Казахстана находятся в основном на морском берегу, то испытания проводили в модельном растворе подтоварной воды месторождения «Жанажол», дополнительно содержащем хлорид натрия и другие соединения для приближения его состава к реальной коррозионной среде условий нефтедобычи (г/л): хлорид натрия – 60,7; хлорид кальция – 17,4; сульфат магния – 3,3; хлорид магния – 1,6. Испытания проводили на стенде конструкции НТЦ «КИНГ» АО «КазТрансОйл» в течение 10 часов при температуре 293 К и перемешивании раствора со скоростью 0,2 м/с. Коррозионную стойкость образцов (50x20x2 мм) из стали 17Г1С с покрытиями и без них определяли гравиметрическим методом с соблюдением требований ГОСТ 9.506-87, обработку результатов испытаний проводили по ГОСТ 9.502-82.

Результаты исследований и обсуждение. Изучение особенностей микроструктуры проводилось на металлографическом комплексе Neophot-2 при увеличении в 1000 раз. На рисунках 1–4 представлена микроструктура поверхности нано-КЭП после 25 и 35 часов коррозионных испытаний в модельном растворе подтоварной воды месторождения «Жанажол». Анализ результатов показал, что для нано-КЭП, полученных из электролитов с соотношением концентраций сажи ламповой и диоксида кремния 6/14, 8/12, 10/10, 12/8 и температурах 333 К коррозия носит питтинговый характер.



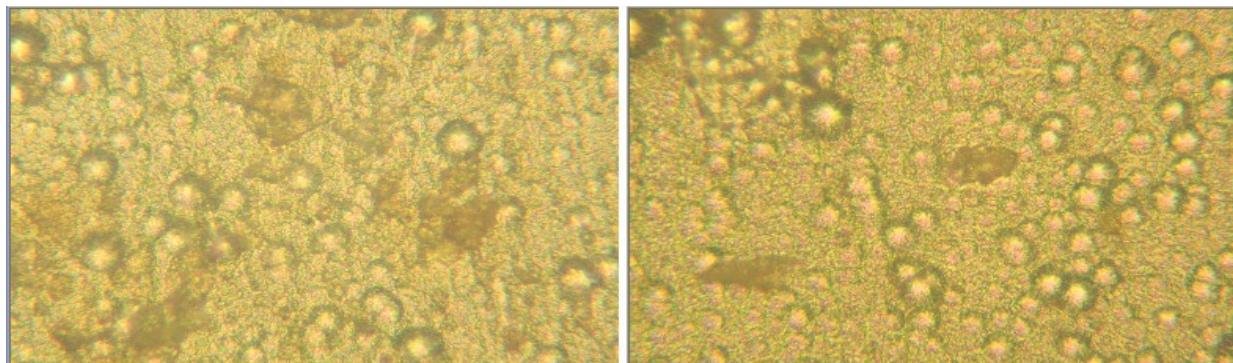
а

б

а – 25 ч; б – 35 ч

Рисунок 1 – Оптическая металлография поверхности nano-КЭП, полученных из электролита

с концентрацией 6 г/л С + 14 г/л SiO₂, $j = 4 \text{ кА/м}^2$, $T = 333 \text{ К}$ после коррозионных испытаний (x1000)



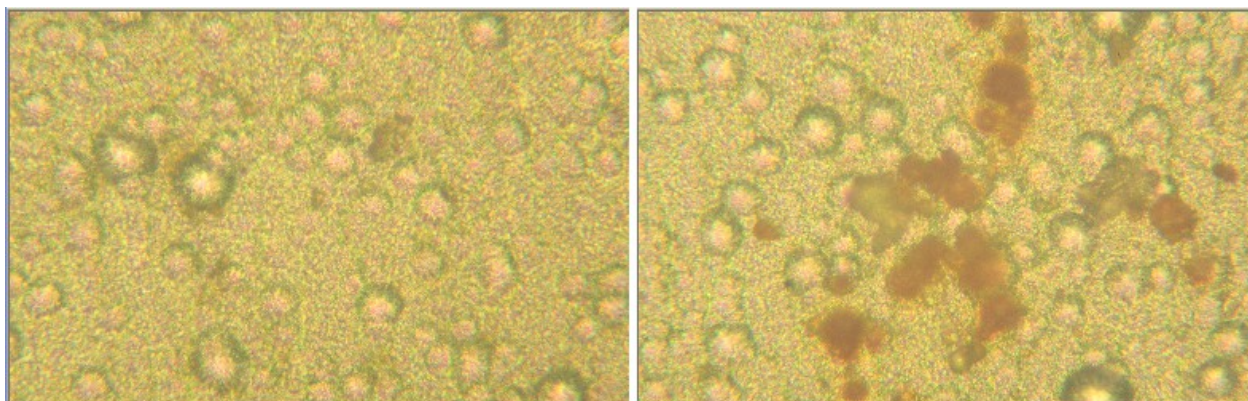
а

б

а – 25 ч; б – 35 ч

Рисунок 2 – Оптическая металлография поверхности nano-КЭП, полученных из электролита

с концентрацией 8 г/л С + 12 г/л SiO₂, $j = 4 \text{ кА/м}^2$, $T = 333 \text{ К}$ после коррозионных испытаний (x1000)



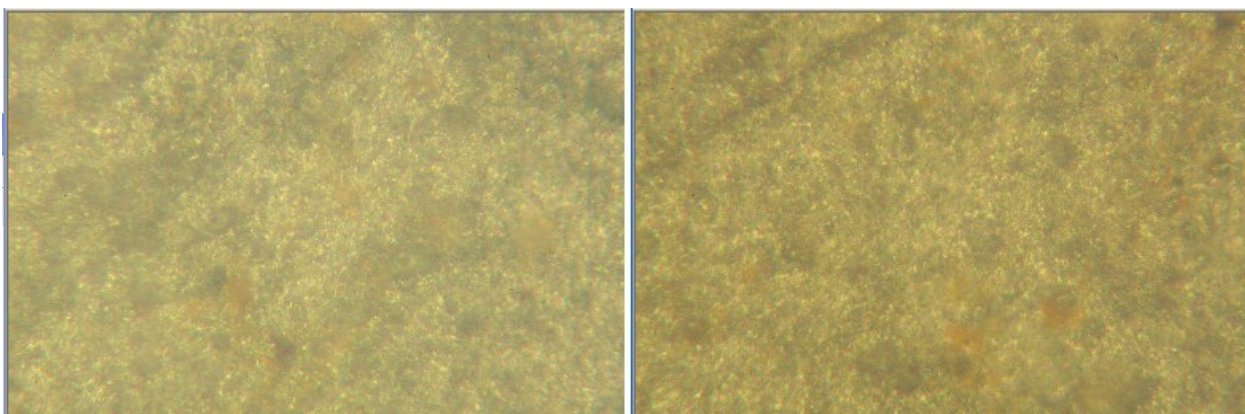
а

б

а – 25 ч; б – 35 ч

Рисунок 3 – Оптическая металлография поверхности nano-КЭП, полученных из электролита

с концентрацией 10 г/л С + 10 г/л SiO₂, $j = 4 \text{ кА/м}^2$, $T = 333 \text{ К}$ после коррозионных испытаний (x1000)



а

б

а – 25 ч; б – 35 ч

Рисунок – 4. Оптическая металлография поверхности нано-КЭП, полученных из электролита

с концентрацией 12 г/л С +8 г/л SiO₂, j = 4 кА/м², Т = 333 К после коррозионных испытаний (x1000)

Результаты коррозионных испытаний свидетельствует, что температура электролита является доминирующим фактором, определяющим морфологию структуры и влияющим на скорость коррозии (таблица 1). Слои, полученные осаждением при температурах электролита 333–343 К, беспористые, содержат меньшее количество дефектов кристаллического строения, что обуславливает сравнительно низкую их электрохимическую активность и незначительную скорость коррозии (образцы 5, 6 таблица).

Результаты испытания коррозионной стойкости нано-КЭП, нанесенных на сталь 17Г1С

№ парт	Образцы	Температура электролита, К	Скорость коррозии, g/m ² h	Показатель точности по коррозии, E%	Увеличение скорости коррозии, раз
1	Сталь 17Г1С	–	0,8696	8,34	1
2	Нано-КЭП Cr-SiO ₂ -C	303	0,121	6,58	6,9
3	Нано-КЭП Cr-SiO ₂ -C	313	0,129	4,32	7,07
4	Нано-КЭП Cr-	323	0,124	7,12	7,01

	SiO ₂ -C				
5	Нано-КЭП Cr-SiO ₂ -C	333	0,016	5,24	54,35
6	Нано-КЭП Cr-SiO ₂ -C	343	0,043	8,31	24,22

Заключение. Исследования коррозионной стойкости нано-КЭП позволили установить оптимальное соотношение концентраций нанодисперсной фазы в электролите-суспензии, которая составляет 12 г/л сажи ламповой и 8 г/л диоксида кремния при температуре 333 К и плотности тока 4 кА/м². При этом глубинный показатель коррозии составляет 0,5·10⁻⁴ мм/год.

Методами оптической металлографии исследованы изменения микроструктуры нано-КЭП в модельном растворе подтоварной воды месторождения «Жанажол» после коррозионных испытаний. Установлено, что для всех исследованных концентраций наилучшими антикоррозионными свойствами обладают нано-КЭП, полученные при температурах 333–343 К. Это объясняется тем, что в режиме высоких температур осаждаются блестящие покрытия, обладающие мелкокристаллической структурой.

Увеличение коррозионной стойкости нано-КЭП с повышением концентрации в углероде в хромовой мат-рице очевидно связано с уменьшением пористости покрытия, причина которой – электронная конфигурация валентных состояний (ЭКВС) хрома и углерода.

Для образования КЭП необходимо возникновение адгезии между хромом и дисперсной частицей, а это значит, что между атомами дисперсной частицы и хромом должен установиться процесс обмена электро-нами. Такое состояние возможно только при выполнении определенных условий, обусловленных ЭКВС хрома и материала дисперсной частицы.

Вероятность образования КЭП можно усмотреть при сравнении ЭКВС хрома и углерода. Действительно, если хром обобществит свой один s¹-электрон с углеродом, то приобретет устойчивое состояние d⁵s⁰, а углерод приобретет весьма устойчивую конфигурацию s²p³.

Таким образом, с увеличением концентрации углерода ввиду образования устойчивой композиции с наночастицами углерода и происходит уменьшение пористости нано-КЭП. Глубинный показатель коррозии с повышением температуры от 313–343 К уменьшается от 1,8·10⁻² до 0,5·10⁻⁴ мм/год.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Яр-Мухамедова Г.Ш. Физико-технологические основы формирования структуры металлических композиционных тонкопленочных систем. – Алматы, 2001. – 179 с.
- 2 Алферов Ж.Н., Асеев А.Л., Гапонов С.И. Наноматериалы и нанотехнология // Микросистемная техника. – СПб., 2003. – № 8. – С. 3-13.

3 Яр-Мухамедов Ш. Х., Яр-Мухамедова Г. Ш. Микроструктура нано-композиционных электролитических покрытий на основе хрома // Тр. Междунар. конф., посвященной 150-летию К. Э. Циолковского, 100-летию со дня рождения С. П. Королева, 50-летию со дня запуска первого в мире искусственного спутника Земли. – Алматы, 2007. – С. 22.

4 Яр-Мухамедова Г.Ш. Айдарбекова Р.Ы., Чукубаева А.Ж. Классификация существующих способов и устройств в соответствии со стадиями процесса формирования композиционного электролитического покрытия (КЭП) // Сб. науч. трудов КазНТУ. – Алматы, 2004. – Т. 2. – С. 415-418.

5 Сарсембинов Ш.Ш., Яр-Мухаммедов Ш.Х., Яр-Мухаммедова Г.Ш. Физические основы формирования структуры композиционных материалов с заданными свойствами. – Алматы, 2006. – С. 357.

6 Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Наука, 1992. – С. 855.

7 Томашев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Наука, 1999. – С. 59.

8 Arenas M.A., de Frutos A., Liu Y. // Surface and Coating Tehnology. – 2008. – Vol. 202(16). – P. 379.

9 Берукштитс Г.К., Кларк Г.Б. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. – М.: Наука, 1991. – С. 159.

10 Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. – М.: Наука, 2000. – С. 278.

REFERENCES

1 Yar-Mukhamedova G.Sh., phizika- tehnologicheskie osnovy formirovaniya struktury metallicheskih kompozitsionnyh-tonkoplnochnyh system. – Almaty, 2001. – 179 (in Russ.).

2 Alferov J.N., Aseev A.L., Gapanov S.N. // Mikrosistemnaya tekhnika. – 2003. – 8. – 3-13 (in Russ.).

3 Yar-Mukhamedov.Sh.H., Yar-Mukhamedova G.Sh. Mikrostruktura nanokompozitsionnyh pokrytii na osnove khroma. – Almati, 2007. – С. 22.

4 Yar-Mukhamedova G.Sh., Aidarbekova R.Y., Chukbaeva A.J. // Sb. nauch. trudov KazNTU. – 2004. – 415-418 (in Russ.).

5 Sarsembinov SH.SH., Yar-Mukhamedov.Sh.H., Yar-Mukhamedova G.Sh. Phizichiskie osnovy formirovaniya struktury kompozitsionnyh materialov s zadannym svoistvomi. – 2006. – 357 (in Russ.).

6 Evans YU.R. Korroziya i okislenie metallo. – 1992. – 855 (in Russ.).

7 Tomashev N.D. Teoriya korrozii i zashity metallov. – 1999. – 59 (in Russ.).

8 Arenas M.A., de Frutos A., Liu Y. Surface and Coating Tehnology. – 2008. – V. 202(16). – 379.

9 Berkutis G.K., Klark G.B. Korrozionnaya ustoichivost' metallov i metallicheskikh pokrytii v atmosfernykh usloviyah. – 1991. – 159 (in Russ.).

10 Rozenfel'd I.L. Atmosfernaya korroziya metallov. – 2000. – 278 (in Russ.).

Резюме

Г. Ш. Яр-Мұхамедова¹, Р. А. Атишбаев²

¹«Жер туралы ғылымдар, металлургия және кен байыту орталығы» АҚ,

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.)

НАНОКОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ҚАПТАМАЛАРДЫҢ КОРРОЗИЯҒА БЕРІКТІГІН

«ЖАҢАЖОЛ» КЕН ӨНДІРУ СУЛАРЫ ЖАҒДАЙЫНДА ЗЕРТТЕУ

Нанокөмпозициялық электролиттік қаптамалардың Cr-SiO₂-C жемірілуге беріктігін зерттеулердің гравиметрлік және электр кедергесін өлшеу әдістемелері мен тәжірибелік қондырғылары әзірленді. Қаптама 303-343К температурада, құрамында С (11–100 нм) және SiO₂ (5–50 нм) бар, әмбебап хром электролитінен алынды. Нано-КЭҚ-қаптамалардың жемірілуге беріктігін зерттеу жұмыстары электролит жүзгіндердегі нанодисперстік фазалардың 333–343 К және ток тығыздығы 4 кА/м² болуы, шам күйесі 12 г/л және кремний қостотығы 8 г/л концентрацияларының оңтайлы қатынасын анықтауға мүмкіндік берді. Оптикалық микро-скопия әдісімен «Жаңажол» кен өндіру ерітіндісінде нано-КЭҚ микроқұрылымдарындағы өзгерістердің жемірілуден кейінгі сынау жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Барлық зерттеулер үшін 333–343 К температура аралығында алынған нано-КЭҚ-лар ең жоғары жемірілуге беріктік қасиетке ие екендігі орна-тылды. Бұл жоғары температура режимінде құрылысы кішікристалдық жылтыр қаптамалардың тұнуынан деп түсіндіріледі. Электролитте көміртегі концентрациясының 2-ден 10г/л дейін артуы хромдық матрица кеуектілігінің айтарлықтай жоғарылауы анықталды. Бұл хромның электрондық конфигурациясының валентті күйінің тұрақтылануы электртұну үрдісі кезінде көміртек нанобөлшектерінің хроммен өзара әсерлесуі салдарынан туындайды. Жемірілудің терендік көрсеткіші температура 303–343 К артқанда $1,8 \cdot 10^{-2}$ -ден $0,5 \cdot 10^{-4}$ мм/жыл – дейін төмендейді.

Кілт сөздер: нанокөмпозициялық электролиттік қаптамалар (нано-КЭҚ), оптикалық металлография, микроқұрылым.

Summary

G. Sh. Yar-Mukhamedova¹, R. A. Atchibayev²

¹«Center of Earth Science, Metallurgy and Benification» JSC, Almaty,

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.)

RESEARCH OF CORROSION RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED COMPOSITE COATINGS

IN PRODUCED WATER OF «JANAJOL» DEPOSIT

In article presents results of research corrosion stability of nano-CEC of Cr-SiO₂-C. For revealing an optimum parity of components and temperatures of sedimentation of effective sheetings, variations of a microstructure of nano-CEC in waters of a deposit « Janajol » are studied by a method of optical microscopy. Coverings received at temperatures 303–343 K from universal electrolyte of the chromium plating, containing carbon black lamp C (11–100 nm) and dioxide of silicon SiO₂ (5–50 nanometers). Researching of corrosion stability of nano-CEC have allowed to establish an optimum parity of concentration of nano dispersed phase in electrolyte-suspension which makes 12 g/l carbon black lamp and 8 g/l dioxide of silicon. It is established, that the best anticorrosive properties possess nano-CEC, which received at temperatures 333–343 K. It speaks that in a mode of high temperature deposited bright coverings with fine-grained structure and a smooth mirror surface. It speaks that in a mode of high temperature deposited bright coverings with fine-grained structure and a smooth mirror surface. It is established, that the increase of concentration of carbon in electrolyte from 2 to 12 g/l leads to significant reduction of porosity of a chromic matrix. It is associated with finding by chrome of a stable electronic configuration of valent conditions at interoperability nanoparticle of carbon with chrome during electrodeposition. The deep parameter of corrosion with rise of temperature from 303 to 343 K decreases from $1,8 \cdot 10^{-2}$ up to $0,5 \cdot 10^{-4}$ mm/years.

Keywords: Nanocomposition electrolytic coatings (nano-CEC), optical microscopy, microstructure.

Поступила 27.03.2013г