Тема 2. Металлические покрытия

Вопрос 2.1. Применение металлических покрытий для защиты оборудования от атмосферной коррозии

Вопрос 2.2. Механизм защитного действия покрытий

Вопрос 2.3. Применение металлических покрытий в хлорсодержащих средах

Вопрос 2.4. Коррозионная стойкость покрытий в сероводородсодержащих средах

Вопрос 2.5. Повышение защитной способности металлических покрытий

2.5.1.Легирование и обработка металлических покрытий

2.5.2.Многослойные металлические покрытия

Тема 2. Металлические покрытия

Защита от коррозии металлических конструкций и оборудования нефтяной и газовой промышленности – сложная задача в связи с их высокой металлоемкостью и значительной агрессивностью промышленных атмосфер и технологических сред, а также со сложным косплексом требований- к конструкционным материалам. Резерв экономии дефицитных и дорогостоящих материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, — использование их в виде металлических покрытий или плакирующих слоев, что позволяет получать материал, сочетающий свойства основы и покрытия. В нефтяной и газовой промышленности защитные покрытия используют для защиты конструкций от коррозии в атмосферных условиях и в условиях агрессивных технологических сред, а также для предотвращения развития специфических видов коррозионного разрушения — коррозионного растрескивания, водородного охрупчивания, язвенной и межкристаллитной корозии. Эффективно применение металлических покрытий для повышения прочности стали в коррозионно-активных средах при циклических и динамических силовых воздействиях и для работы в условиях гидрогазоабразивного потока.

Выбор материала покрытия зависит от условий эксплуатации изделий и предъявляемых к нему требований.

В качестве плакирующего слоя или покрытия используют высоколегированные стали или дефицитные металлы, обеспечивающие необходимые физико-химические и механические свойства поверхности. Так

как толщины металлических покрытий и плакирующих слоев незначительны и не превышают 1—2 мм, использование биметаллических материалов позволяет сэкономить высоколегированные стали и дефицитные цветные металлы.

В качестве исходных данных для обоснования выбора металлопокрытия может служить относительное соотношение стоимости и срока. службы металлов.

В группу самой низкой стоимости входят свинец, цинк, медь, железо. Никель, кадмий составляют промежуточную группу, к дорогостоящим относятся серебро, палладий, золото. Экономическая целесообразность. применения алюминия взамен цинка определяется не только повышенной коррозионной стойкостью в большинстве коррозионно-активных сред нефтяной и газовой промышленности, но и снижением экономических затрат на применяемый материал. Так, соотношение цен цинка и алюминия составляет 16,3. Учитывая соотношение плотностей, получаем, что при одной и той же толщине алюминий значительно дешевле цинка. Технико-экономические затраты, связанные с использованием покрытия, в значительной степени зависят от способа нанесения его на изделия. При выборе способа исходят из технологических возможностей нанесения покрытия на конкретное изделие для получения наилучших эксплуатационных свойств при минимальных экономических затратах. По методу нанесения различают физические, электрохимические и химические методы.

Группу физических методов составляют методы конденсации, плакирования, диффузионного насыщения, металлизации. К настоящему времени разработаны теоретические основы и создано оборудование для получения новых перспективных методов нанесения покрытий: плазменного, электронно-лучевого, ионной имплантации, детонационного.

К электрохимическим относятся методы получения покрытий под действием электрического поля: на катоде (цинкование, кадмирование, хромирование, никелирование, осаждение сплавов различного состава), анодное и анодно-катодное оксидирование (анодирование алюминия и его сплавов, микродуговая обработка); электрофоретическое и электростатическое осаждение порошковых материалов, нанесение комбинированных покрытий за счет сочетания процессов электролитического и электрофоретического осаждения.

К химическим относятся методы, связанные с взаимодействием поверхности металла с различными реагентами, приводящие к образованию защитных поверхностных пленок (фосфатирование, химическое никелирование, оксидирование железа и др.).

Важный резерв эффективного использования металлических покрытий - улучшение их антикоррозионных и специальных свойств при одновременном снижении толщины наносимого слоя. Это может достигаться за счет улучшения технологии процесса нанесения, последующей обработки покрытий в различных составах, нанесения многослойных покрытий,

увеличения прочности сцепления с защищаемым металлом, снижения внутренних напряжений растяжения, степени наводороживания основы и покрытия в процессе их осаждения и др.

Вопрос 2.1. Применение металлических покрытий для защиты оборудования от атмосферной коррозии

Атмосферы нефтегазоконденсатных комплексов отличаются высоким содержанием газов, солей, агрессивных компонентов, и по характеру микроклиматических условий они относятся в основном к жестким и очень жестким условиям. Разрушению под действием атмосферной коррозии подвергаются металлические нефтепромысловые сооружения и коммуникации, промысловые и магистральные нефтегазопроводы, сеть водоводов и резервуаров, морские нефтепромысловые сооружения, эстакады, кустовые площадки, индивидуальные основания, оборудование нефтегазоперерабатывающих заводов и др. Известно, что коррозия металлов в атмосферных условиях протекает под слоем влаги и определяется скоростью адсорбции или генерации на поверхности ионизированных частиц, способных вытеснять хемосорбированный кислород из поверхностного слоя металла. Для большинства конструкционных материалов наибольшее ускорение коррозионных процессов определяется наличием в атмосфере примесей сернистого газа, сероводорода, ионов хлора, а также загрязненностью воздуха пылью и аэрозолями, которые становятся центрами капиллярной конденсации влаги.

Влажность и температура, а также время контакта влаги с поверхностью существенно влияют на процесс коррозионного разрушения.

При практических расчетах скорости коррозионных разрушений относительно толстых покрытий (20мкм) и металлов можно пользоваться одними и теми же формулами и коэффициентами.

Была предложена физико-математическая модель процесса атмосферной коррозии и оценены скорости коррозионного разрушения металлов и покрытий на их основе с учетом факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс коррозии: температуры продолжительности существования фазовой пленки на металлах, поверхностной концентрации хлоридов и концентрации сернистого газа, а также были получены значения коэффициентов коррозии различных металлов в атмосферных условиях.

Скорость коррозии алюминия и его сплавов с ростом температуры снижается, что связано с формированием окисных пленок на поверхности алюминия.

В атмосфере $S0_2$ скорость коррозии не зависит от температуры для всех исследуемых материалов, кроме стали: температурный коэффициент для меди, цинка, кадмия, алюминия, АМц равен нулю. Металлы по увеличению скорости коррозии с ростом температуры располагаются в такой последовательности:

в чистой атмосфере $К_{A1} < К_{AMц} < К_{CU} < К_{Zn} < К_{Cd} <$ Кстали;

в атмосфере при наличии хлоридов $K_{CU} < K_{A1} < K_{AMц} < K_{Zn}$, Kcd < Кстали;

в атмосфере с SO_2 $K_{Al} < K_{AMц} < K_{Cu} < K_{Zn} < K_{Cd}$ <Кстали/

Зависимость скорости коррозии различных металлов от концентрации сернистого газа в атмосфере приведена на рис. 18.

Приведенные данные показывают наиболее перспективные направления поиска состава защитных покрытий для повышения долговечности конструкций в атмосферных условиях с учетом конкретных аэрохимических и метеорологических факторов.

Способ противокоррозионной защиты стальных конструкций и оборудования зависит от требуемого срока службы и агрессивности атмосфер. Во всех случаях сталь обнаруживает наименьшую коррозионную стойкость, и скорость коррозии стали при средней агрессивности атмосфер составляет 25—35 мкм/год, а при жестких условиях превышает 100 мкм. Большинство стальных конструкций в атмосферных условиях необходимо защитить покрытиями, наносимыми на углеродистую или низколегированную, сталь, что дает возможность обеспечить более долговременную защиту. Наиболее широко используют металлические покрытия на основе алюминия и цинка, значительно повышающие срок службы металлических конструкций в атмосферных условиях. Скорость коррозия рассматриваемых покрытий следующая.

Покрытие	Алюминиевое	Цинковое
Скорость коррозии, мкм/год, в атмосфере:		
средней	0,5-1	2-4
жесткой	2-5	5-10

В табл.8 приведены данные по минимальной долговечности покрытий в условиях атмосферной коррозии.

На рис. 19 приведена характерная кривая скорости коррозии оцинкованной стали на открытом воздухе. Степень защиты покрытием оценивается по площади пораженной поверхности в зависимости от продолжительности испытаний. По данным американских—исследователей, срок службы покрытия определяется числом лет до появления ржавчины на 50 % поверхности, покрытой цинком.

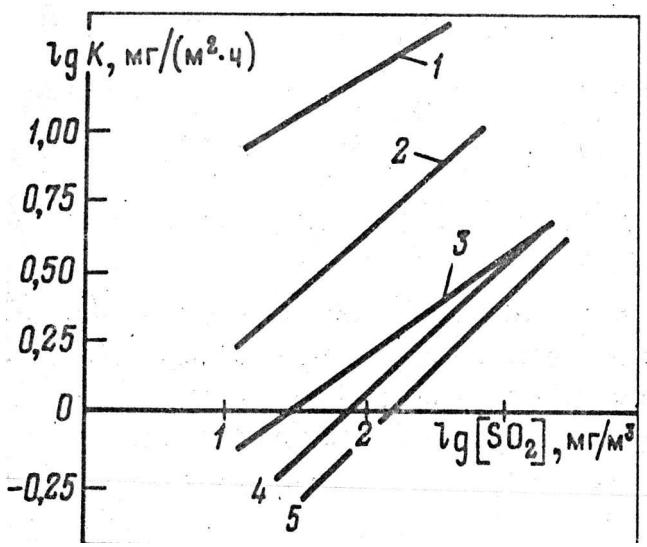


Рис. 18. Зависимость скорости коррозии различных металлов от концентрации сернистого газа в атмосфере: 1 — железо; 2 — кадмий; 3 — цинк; 4 — сплав.АМЦ; 5—медь

Применение кадмиевых покрытий ввиду высокой стоимости и дефицитности ограничено, их используют в основном в хлорсодержащих средах при условии, что значительный защитный эффект достигается при небольшой толщине слоя. В промышленной атмосфере скорость коррозии кадмия сопоставима со скоростью коррозии цинка, в приморской атмосфере тропических районов она в 1,5—2 раза ниже. Коррозионная стойкость металлических покрытий в атмосфере зависит от поверхностных защитных пленок, формирующихся на металле под действием аэрохимических и метеорологических условий, их морфологии, а также от состава продуктов коррозии, которые зависят в свою очередь от примесей в атмосфере.

.Если эти пленки плотные нехорошо сцеплены с поверхностью металла, то они действуют как защитные слои и препятствуют дальнейшему доступу коррозионных агентов к поверхности металла.

Таблица 8. Минимальная долговечность покрытий, годы

Покрытие	Толщина, мкм	Характеристика атмосферы	
		средняя	жесткая
Цинковое	40	6	2
	80	12	5
	120	20	7
	160	25	10
	200	35	15
Алюминиевое	80	Используется с дополнительным покрытием	
	120	20	12
	160	25	20
	200	35	25
	300	50	35

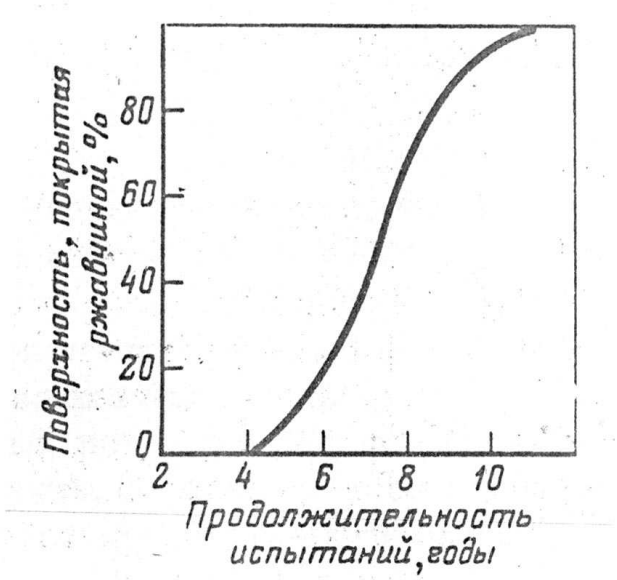


Рис 19. Зависимость степени покрытая поверхности образца ржавчиной от продолжительности испытаний

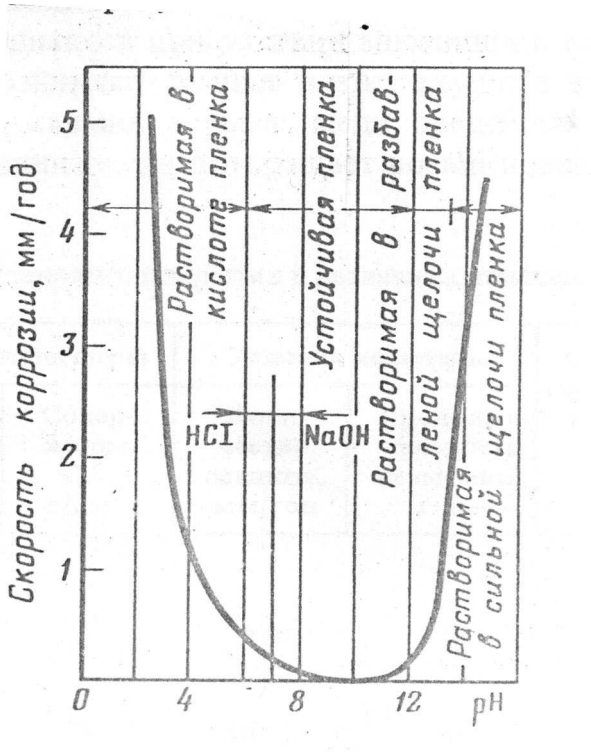


Рис.20. Зависимость устойчивости пленки и скорости коррозии цинка от pH среды

На рис. 20 приведены данные о влиянии pH обогащенных кислородом растворов на скорость коррозии цинка.

В атмосфере сухого воздуха на поверхности цинкового покрытия образуется слой окиси цинка, переходящий в присутствии влаги в гидроокись, а затем в карбонаты и сульфаты. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что преобладающими компонентами в продуктах коррозии цинка являются соединения типа

$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ и $2ZnC0_3$-$3Zn(OH)_2$

Наиболее плотные пленки с высокой защитной способностью дает форма Zn (OH) (l,6 - 1,4) $C0_3$(0,2 - 0,3)H2O, кристаллизующаяся в слой неупорядоченной структуры.

Скорость коррозии цинкового покрытия в чистой атмосфере растет с увеличением продолжительности испытания тем значительнее, чем выше влажность атмосферы. При толщине цинкового слоя 39 мкм скорость коррозии составляет 4 мкм/год при влажности 50-70 % и 90 мкм/годпри влажности 100 %. Сличив кислых примесей в атмосфере, особенно двуокиси серы, препятствует образованию защитных пленок на цинковом покрытии. При этом скорость разрушения возрастает с увеличением концентрации SO_2, а также при совместном содержании в атмосфере сернистого газа и хлора (табл.9).

Легирование цинковых покрытий позволяет расширить возможности их использования в агрессивных атмосферах.

Так, легирование цинковых покрытий Mg, Al, Ti позволяет •повысить их коррозионную стойкость, особенно в хлорсодержащих средах. Получило применение цинковое покрытие, легированное различными металлами в количестве, %: 0,05- Mg, 0,01 —Fe, 0,1 -Al.

Исследование влияния легирующих добавок на свойства цинкового покрытия, полученного из расплава, показало, что Cd и Sn не влияют, а Cu увеличивает толщину покрытия, при этом в присутствии Cu и Cd увеличивается устойчивость цинкового покрытия в атмосферных условиях. Алюминий, введенный в расплав до 0,25 %, вызывает резкое снижение

толщины покрытия и коррозионной стойкости, но увеличивает пластичность биметалла. При одновременном содержании меди и алюминия в цинковом покрытии медь при содержании более 0,02 % подавляет действие алюминия, и стойкость оцинкованной стали в атмосферных условиях повышается. Однако в присутствии алюминия в атмосфере с высокой влажностью возникают темные пятна, ухудшая внешний вид изделия. Добавка олова, кадмия, сурьмы, меди, введенных в расплав вместе с алюминием и свинцом, предотвращает возникновение темных пятен. Высокой коррозионной стойкостью обладают цинковые покрытия, легированные железом.

Таблица 9. Скорость коррозии цинкового покрытия в различных атмосферах

Тип атмосферы	Характеристика атмосферы			Условия испытания		Скорость коррозии мкм/год
	pH	Содержание SO_3 г/дм^3	Содержание Cl^- г/дм^3	Кол-во осадков, мм/год	Продолжи-тельность испытаний, г.	
Промышленная (вульвич)	4,8	163	35	500	5	3,8
Сельская (Лентид-Уэлс)	6,5	32	78	1810	4	3
Морская (Калшот)	6,9	37	133	759	3	3,35
Сильно промышл. (Шеффолд)	4,3	86	88	600	2	14,6

По данным института "Айрон энд Стил", средний срок службы цинковых покрытий, содержащих 10% Fe, составляет 5,4 года, а покрытий, содержащих после термообработки 20% Fe, - 8,1 года.

В табл. 10 приведены данные по влиянию термической обработки, увеличивающей содержание железа в сплаве покрытия, на долговечность цинк-железного покрытия.

Такое влияние железа на коррозионное поведение цинкового покрытия связано с изменением электрохимических характеристик сплава в зависимости от его структуры.

Анализ зависимости поляризуемости цинковых покрытий от содержания в них железа показывает влияние структурных составляющих. сплавов. В однофазной области твердого раствора процесс коррозионного разрушения контролируется скоростями анодной и катодной реакций, и скорость коррозии составляет 0,05 г/(м^2 • ч). Наибольшая коррозионная стойкость приходится на область диаграммы железо — цинк, содержащей 8-17 % цинка, что связано, по-видимому, с появлением Г-фазы, являющейся химическим соединением на базе твердого раствора, стехиометрический состав которого соответствует формуле Fe_3Zn_{10}. Наличие химического соединения вызывает увеличение перенапряжения катодного процесса более значительное, чем для чистого цинка. Скорость коррозии сплава при содержании 8,5 % цинка составляет 0,02 г/(м^2 ч), а при 17,3%-0,01 г/(м^2 ч).

Таблица 10. Срок службы покрытия

Тип цинкового покрытия	Режим термической обработки		Содержание железа, %	Срок службы до появления ржавчины на 5% поверхно-сти образца, годы
	Т,°С	Время, мин		
Металлизационное	Без обработки		-	4,0
	450	30	12,1	3,3
	650	60	16,5	3,8
	Электролитическое		Без обработки	-
			3,8	
	450	30	11,0	3,6
	450	60	7,2	3,1
	650	30	17,6	6,0
	650	60	18,3	4,0
	Получено из расплава		Без обработки	3,2
			3,4	
	450	30	8,3	3,3
	450	60	8,3	3,2
	650	30	17,4	4,8
	650	60	18	4,9

Дальнейшее увеличение содержания до 80 % цинка приводит к уменьшению катодной поляризуемости на 200—250 мВ и некоторому увеличению скорости коррозии. Разница в поведении цинковых покрытий, полученных различными методами, в данном случае, вероятнее всего, связана с толщиной слоя и массой на единицу поверхности, однако следует отметить, что при одинаковой толщине различие в пористости, составе,

структуре, однородности слоя, предварительной подготовке поверхности, несомненно, может оказывать влияние на защитную способность металлических покрытий. Скорость коррозии цинковых покрытий, полученных электролитическим методом из разных электролитов, следующая.

Метод получения покрытий	Из цианистого электролита			Из сернокислого электролита		
Толщина покрытия, мкм	7	15	30	7	15	3
Скорость коррозии, мкм/год.....	4	6	6,6	6,6	7,6	8,9

Такая разница скоростей коррозии связана со структурой осадка. Ориентировка кристаллов и текстура осадка существенно влияют на защитную способность покрытий. Скорость растворения гексагонального плотно упакованного α-CO в 1 н. H_2SO_4 для разных кристаллитов возрастает в последовательности (0,001) < (1011) < (1120) < (1010), а для цинка (0,001) < < (1010).

К подобным выводам приходят в результате проведения сравнительных испытаний цинковых покрытий, полученных при различных условиях осаждения.

Наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия с преимущественной ориентацией кристаллов плоскостью 0001 и текстурой с меньшим рассеянием.

По данным японских исследователей, высокой коррозионной стойкостью обладают цинковые покрытия, полученные из расплава, содержащего, %: 8A1, 0,1 — 0,6Zr и следы Mo. При этом содержание (%) A1иZr в составе сплавов определяют по уравнению A1(3,5—5,0) + + Zr*x*, где *x* от 5 до 15. Для защиты от атмосферной коррозии эффективным оказалось покрытие типа "Галфан" на основе сплавов Zn—A1 (5 % A1) с добавлением миш-металлов (La + C1), которые увеличивают сцепление и коррозионную стойкость в 2 раза по сравнению с нелегированными цинковыми покрытиями. Покрытие "Галфан" наносится на сталь горячим цинкованием с последующим быстрым охлаждением с целью закалки и получения гомогенной структуры. Такое покрытие обеспечивает эффективную защиту стали, обладает высокой пластичностью (при изгибе на 180° растрескивание покрытия не наблюдается).

В промышленных атмосферах, загрязненных H_2S, $S0_2$, продуктами горения, более стойкими оказываются алюминиевые покрытия. Высокая коррозионная стойкость алюминированной стали в серосодержащих атмосферах и отсутствие сезонного воздействия (увеличения скорости коррозии в зимний период, когда содержание сернистого ангидрида в атмосфере резко увеличивается), позволяет считать алюминированную сталь перспективным материалом по сравнению с оцинкованной для облицовки кожухов трубопроводов и коммуникаций на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. При этом эффективность защиты стали в

атмосфере влажного сернистого газа увеличивается в 1— 8 раз, в морской атмосфере в 6—7 раз. Проводили исследования стали с алюминиевым покрытием, полученным методом электрофоретического осаждения с последующей прокаткой, на стойкость в атмосферных условиях.

Коррозионную стойкость указанного покрытия изучали в промышленной, сельской--и- морской атмосферах, характеристика которых приведена в табл. 11.

Для выявления механизма защиты стали алюминиевым покрытием было проведено определение полярности электродов в средах, имитирующих различные атмосферные условия. Промышленную атмосферу моделировали раствором состава 0,01н. H_2SO_4 + 0,1н. H_2O_2, морскую атмосферу - 0,1н. NaC1,сельскую-H_2O.

Анализ результатов лабораторных испытаний показал, что во всех исследованных средах алюминиевое покрытие служит анодом по отношению к стали, что предполагает электрохимическую защиту стали алюминием. Анализ данных, характеризующих среды, в которых проводили натурные испытания алюминированной стали, показывает, что на Батумской и Звенигородской коррозионных станциях загрязненность атмосферы хлоридами минимальная. Наибольшая загрязненность хлоридами наблюдается в условиях северной морской атмосферы. В промышленном районе Москвы наблюдается наибольшая загрязненность $S0_2$, а также пылью.

Таблица 4. Характеристика атмосфер

Коррозионная среда	Наличие в среде		Группа агрес-сивности
	хлоридов, мг/ ($м^2$• сут)	802,мг/ $м^3$	
Промышленная атмосфера (Москва)	1,8-2,0	0,214	Очень жесткая
Сельская атмосфера (в районе Звенигорода)	0,18	0,0107	Средняя
Северная морская атмосфера (Дальнозеленецкая станция)	14,0	0,013	Очень жесткая
Южная морская атмосфера (район Батуми)	1,0	0,053	То же

Учитывая, что скорость коррозионного разрушения непосредственно зависит от продолжительности пребывания влаги на поверхности металла, при определении скорости коррозии астрономическое время испытания пересчитывали на фактическое время пребывания пленки на поверхности образца.

Это время для районов северной и Батумской коррозионных станций составило за год 2500 ч, а для коррозионных станций Москвы и Звенигорода 2250ч.

Коррозионную стойкость алюминированной стали исследовали на образцах размером 50 х 100 мм с толщиной слоя покрытия 40-50 мкм.

Для сравнения коррозионные испытания проведали и на стальных --- образцах без покрытия.

Для нанесения алюминиевого покрытия использовали алюминиевый порошок, содержащий в виде примеси, %: 0,3 Fe, 0,6 Si, 0,6 Al_2Оз .Покрытие наносили на листовую сталь марки 0,8 кп.

Образцы устанавливали на открытых стендах и выдерживали в атмосферных условиях в течение 3 лет. Коррозионную стойкость определяли по потере массы и визуальное оценкой состояния поверхности образцов пойле испытания. Одновременно оценивали коэффициент торможения коррозии алюминиевого покрытия.

Сталь без покрытия обладает низкой коррозионной стойкостью во всех исследуемых атмосферных условиях, и потеря массы во времени имеет тенденцию к увеличению (рис. 21, а).

Наибольшую скорость коррозионного разрушения наблюдали в промышленной и северной морской атмосфере. Визуальный осмотр непокрытых образцов показал их сильное разрушение с глубокими язвенными поражениями, а в некоторых случаях произошло разрушение образцов.

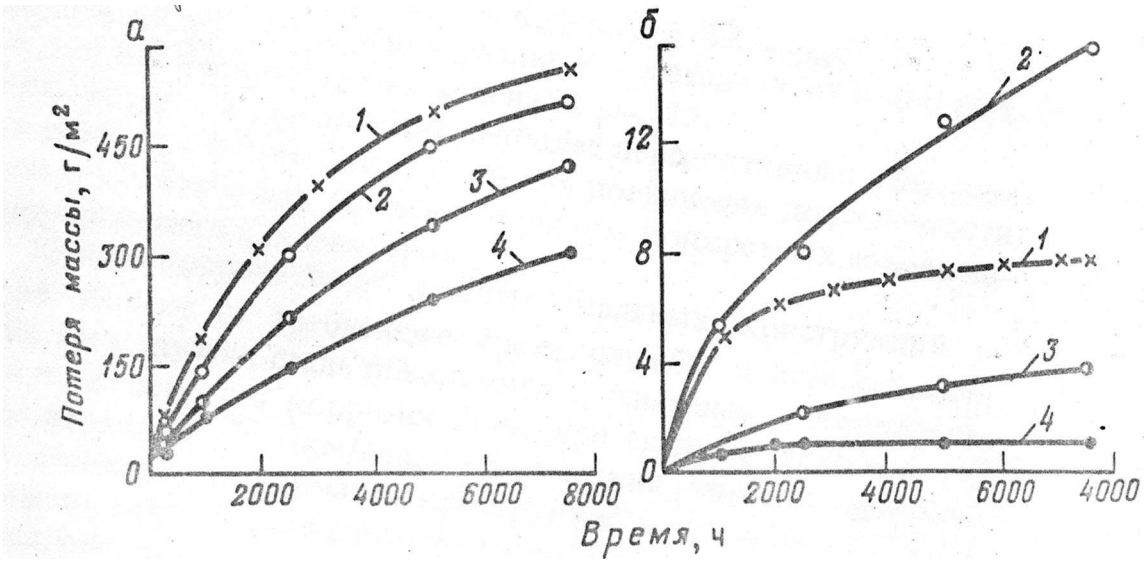


Рис. 21. Скорость коррозии стали марки 0,8 кп (*а*) и алюминированной стали (*б*) в атмосферных условиях:

1 — промышленная атмосфера; 2 — северная морская атмосфера; 3 — южная морская атмосфера; 4 — сельская атмосфера

электролита состава (г/л):

$ZnCl_2$ ~ 150 ± 20, $NiCl_2$ - 40 ± 10, .NH_4Cl - 150 ± 25 при pH= 3,75 ± 0,25.

Плотность тока. 10 А/дм^2. Добавка в электролит уксусной кислоты 20 г/л, салициловой кислоты 1 г/л, позволила повысить плотность тока до 25 А/дм^2, а при температуре 40°С и перемешивании — до 75—80 А/дм^2, при этом пластичность осадка возрастала. Полученное покрытие имело твердость 1600—3000 МПа, и содержание никеля в осадке составляло от 3,4 до 15,4 %. Коррозионные испытания длительностью 1500 ч проводились на покрытиях с толщиной слоя 40—50 мкм в условиях потока, движущегося со скоростью 1,5 м/с в минерализованной синтетической воде, содержащей сероводород и соответствующей по составу пластовым водам нефтяных горизонтов Татарии.

Ион	Cl^-	So_4^-	HCO_3^-	Ca_2^+	Mg_2^+	Na^++K^+
Содержание, г/л	106	0.04	0.09	14.5	2.5	4.8

Плотность воды при температуре 25 °С была равна 1,117 г/см В этих условиях коррозионная стойкость покрытий, содержащих) 3,5 % Ni, в 1,8-2 раза, а содержащих 11,5% Ni в 3,2—3,6 раз выше, чем нелегированных цинковых покрытий. Легирование цинкового покрытия никелем повысило предел статической водородной усталости и снизило склонность стали к коррозионному растрескиванию в среде 3 %-ного раствора хлористого натрия, насыщенного сероводородом (pH 3,5), с добавлением 0,5 % уксусной кислоты. Предел критической деформации ер легированного покрытия по сравнению с нелегированным и непокрытой сталью увеличивается от 0,5 до 0,8%, а критическое напряжение ар в наружных волокнах образца изменялось от 1000 до 1600 МПа.

Легированное цинковое покрытие применяют для защиты резьбовых соединений насосно-компрессорных труб нефтяных и газовых скважин и особенно эффективно для сероводородсодержащих скважин.

Изучали влияние легирования гальванических цинковых и кадмиевых покрытий титаном. Осаждение покрытий вели из электролитов следующего состава:

Кадмиевое покрытие (температура 293—313 К, плотность тока 1-1,5А/дм)

Вещество.....	$CdSO_4$	NaOH	NaCN	$NiSO_4$	Декстрин
Содержание, г/л...	50-70	20-30	120-160	0,5-1,5	8-12

Кадмий-титановое покрытие (температура 281—295 К, плотность тока$А/дм^2$)

Вещество..	CdO	KCN	$(NH_4)_2S0_4$	Ti (металлический)	$NiSO_4$	Декстрин
Содержание, г/л...	20-30	100-130	20-30	0,2-0,6	1-2	5-10

Цинк-титановое покрытие (температура18 - 22°С, плотность тока 1 $А/дм^2$)

Вещество	ZnO	KCN	K_2S	KOH	K_2TiO_2	Глицерин
Содержание, г/л	12-15	50-65	2-4	125-145	0,4-0,7	2-4

Концентрацию титана в покрытии определяли фотоколометрическим методом по интенсивности окрашивания комплексного соединения, образующегося при взаимодействии четырехвалентного титана с органическим реагентом ДАМ.

Содержание титана в покрытии составляло для (Zn —Ti) — 0,4-0,63 %,(Cd-Ti) -0,09-0,18.

В табл. 16 приведены данные электрохимических исследований для Cd- и Cd-Ti-, Zn- и Zn- Ti-покрытий в растворе 30 г/л NaCI + 2,5 г/л H_2S при pH = 4,0-4,5, температура 293 ± 2 К. Толщина слоя покрытия составляла 10—12мкм.

Поляризационные кривые снимали потенциодинамическим методом со скоростью развертки напряжения 1мВ/с.

Вопрос 2.2. механизм защитного действия покрытий.

Механизм защитного действия металлических покрытий в на водороживающих средах связан как с его экранирующим действием к потоку водорода, так и с электрохимическим поведением стали с покрытием. Основные факторы, определяющие защитное действие покрытий в наводороживающих средах, показаны на рис.22.

Экранирующий эффект покрытий связан в основном с их водородо-проницаемостью, зависящей от природы металла, его пористости и особенностей технологических условий нанесения. Поэтому водопроницаемость — один из основных критериев при выборе материала покрытий для защиты стали в наводороживающих средах, которая зависит от растворимости водорода в металле и диффузии его через покрытие.

По критерию водородопроницаемости эффективным барьером наводороживанию являются алюминий, цинк, медь, растворимость водорода в которых на два-три порядка ниже, чем у стали. Кадмиевые покрытия также обладают высоким экранирующим действием. Именно с этим связано использование кадмирования для предотвращения наводороживания образцов при изучении статической водородной усталости стали.

Плакирование или футеровка стали металлами, имеющими более низкую водородопроницаемость, используется для достижения водородоустойчивости стали при высоких температурах.

Структура покрытий, переходных зон, окисных пленок, формирующихся в процессе нанесения, оказывает существенное влияние на их защитный эффект при наводороживании. Большой интерес представляет изучение защитной способности покрытий, полученных диффузионным насыщением поверхности стали порошковыми материалами.

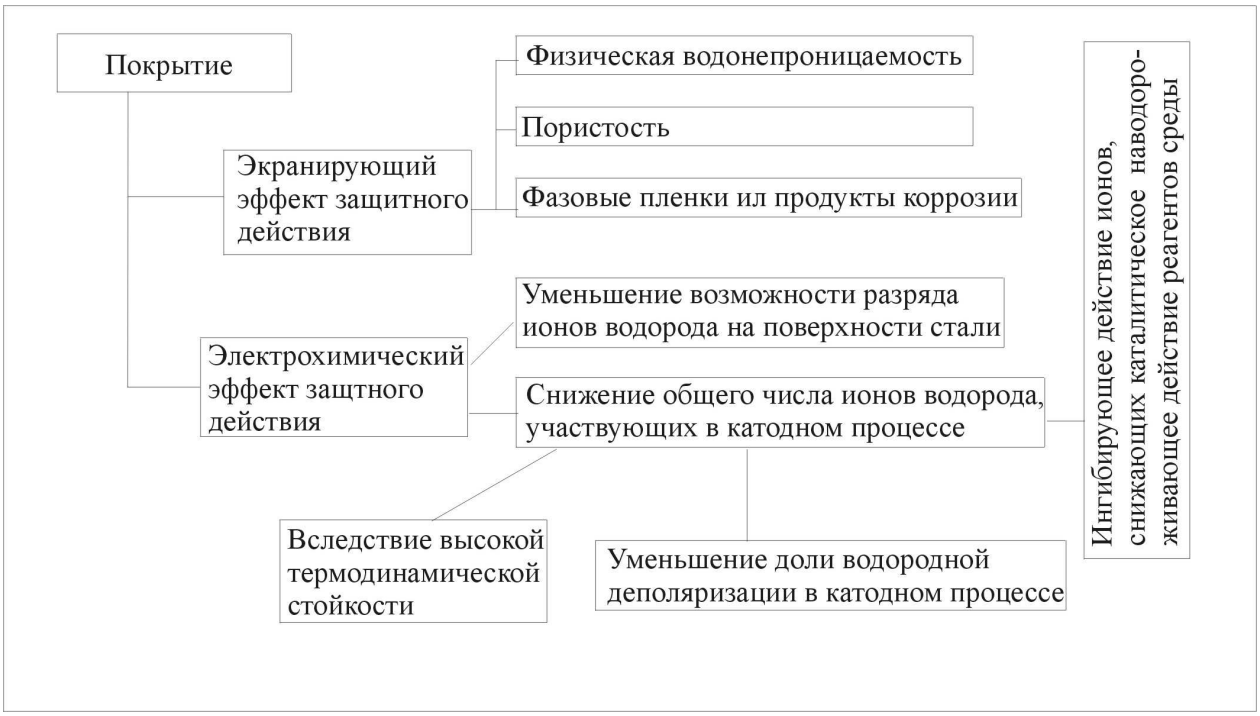


Рис. 22 Факторы, определяющие механизм защитного действия металлических покрытий

Водородопроницаемость покрытий зависит от их пористости. Для каждого способа нанесения покрытий существует определенная оптимальная толщина, обеспечивающая минимальную пористость покрытий. Пористость покрытий зависит от геометрии и размера пор, которые классифицируются как макропоры, микропоры и поры канального типа.

Снижение пористости металлических покрытий — важный резерв повышения защитных свойств. Для каждого способа нанесения существуют определенные технологические приемы, обеспечивающие снижение количества пор. Тип пор зависит от метода формирования покрытий и,

следовательно, от структуры осажденного слоя. Микропоры характерны для структуры покрытии, полученных электролитическим методом, и степень пористости определяется режимом электролиза, влияющим на скорость роста кристаллов, предварительной обработкой поверхности, включением различных чужеродных частиц. Наличие механических загрязнений, облегчающих разряд водорода и затрудняющих разряд осаждаемого иона, способствует возникновению макропор в покрытии. Возникновение пор канального типа связано в основном с внутренними напряжениями, величина которых превосходит временное сопротивление разрушению покрытия и приводит к растрескиванию и образованию сетки трещин.

При электролитическом методе нанесения покрытия снижение пористости достигается при использовании блескообразующих и выравнивающих добавок, позволяющих получить плотные, мелкокристаллические осадки; тока переменной полярности; осаждения в ультразвуковом поле.

Многочисленные исследования показали, что осаждением в ультразвуковом поле можно не только увеличить скорость процесса за счет повышения плотности тока при цинковании и кадмировании в цианистых и кислых электролитах в 3—5 раз, а в цинкатных в 8 раз, но и получить покрытия минимальной пористости при меньшей толщине слоя. Для получения плотных цинковых и кадмиевых беспористых покрытий рекомендуется осаждение в ультразвуковом поле в электролите следующих составов и режимов:

Покрытие.....	Цинковое	Кадмиевое
Состав электролита, г/л:		
окись цинка.....	20—40	-
окись кадмия.....	—	30—40
цианистый натрий	50—120	75-100
едкий натрий.....	50-100	30-50
гипосульфит.....	5	-
сернокислый никель	—	1,0-1,5
ализариновое масло.....	-	5-30
Режим осаждения:		
температура, К	313	312--313
плотность тока, А/дм^2	16	15
частота ультразвука. кГц	22	20-22

Для получения никелевого покрытия используют электролит следую щегосостаба при pH = 5,5:

Компонент	$NiSO_4$	$7H_2O$	NaCl	H_3BO_3
Содержание, г/л	240		22	30

Режим осаждения
Плотность катодного тока. А/дм^2 15
Температура, К 333

Улыразвуковая обработка снижает пористость покрытий (табл. 12).

Для получения плотных беспористых никелевых покрытий применяют также ультразвуковую обработку электролита, содержащего гидроокись никеля в виде мелкодисперсного золя

Механизм действия связан с диспергирующим и стабилизирующим влиянием ультразвуковой обработки на золь гидроокисных соединение никеля, образующихся в прикатодном слое.

Предварительная ультразвуковая обработка мелкодирперсного устойчивого золя гидроокиси никеля - вызывает резкое увеличение катодной поляризации в процессе осаждения никеля я увеличение плотности покрытия. Положительный эффект снижения пористости достигается при определённом соотношении времени обработки на аноде и катоде. Для каждого вида покрытия есть оптимальная величина соотношения, выбранная в соответствии с применяемым электролитом. Реверсивный ток используется для снижения пористости покрытий при осаждении меди, цинка, кадмия, никеля.

Для покрытий, полученных из. порошковых материалов электростатическими электрофоретическим методом, пористость покрытия зависит в основном от методов последующего уплотнения порошка (прокаткой гидростатическим обжатием). Алюминиевое покрытие с пористостью 3-5% получают уплотнением прокаткой при толщине слоя порошка 20-25 мкм, а гидростатическим обжатием — не менее 400 МПа — при толщине слоя порошка 40—50 мкм. Для металлизационных покрытий порис.

Таблица 12. Влияние ультразвуковой обработки на пористость покрытий

Показатели	Покрытие							
	Никелевое				Медное			
Толщина покрытия, мкм	3	5	10	15	3	5	10	15
Число пор на 1 см при осаждении:								
без ультразвука	130	55	10	3	460	320	190	120
с ультразвуком	58	23	4	0	74	41	19	4

Вопрос 2.3. Применение металлических покрытий в хлорсодержащих средах [1]

Металлические покрытия, в основном алюминиевые и цинковые,

применяют для защиты от коррозии в минерализованных водах, содержащих различные газы, а также в морской воде. В хлорсодержащих растворах как алюминий, так и цинк — аноды по отношению к стали, защищая ее электрохимически. Однако в процессе коррозии в результате поляризации или влияния других факторов возможно изменение знака покрытия. Такой эффект наблюдается для цинковых покрытий в горячей воде, особенно если в систему попадает кислород. Максимум скорости коррозии достигается в температурном интервале 338—343 К, что связано со строением окисной пленки, отличающейся пористостью и обеспечивающей доступ кислорода к металлу. Совместно наличие кислорода и углекислоты в минерализованной воде значительно ускоряет коррозию цинкового покрытия (табл. 13). При этом мягкая и дистиллированная вода более агрессивна по отношению к цинку, чем жесткая, которая способствует образованию защитных пленок.

В растворах, содержащих хлориды и бикарбонаты, потенциал покрытия зависит от соотношения компонентов. Скорость коррозии оцинкованной стали в аэрированной пластовой воде, содержащей от 6 до 13 мг/ц сероводорода, составляет от 0,03 до 0,08 г/($м^2$ • ч), у незащищенной стали 4,22—6,20 г/ ($м^2$ • ч) . Срок службы оцинкованных НКТ увеличивается в 5—6 раз по сравнению с трубами без покрытия.

Таблица 13. Время до начала образования следов ржавчины при разном содержании CO_2

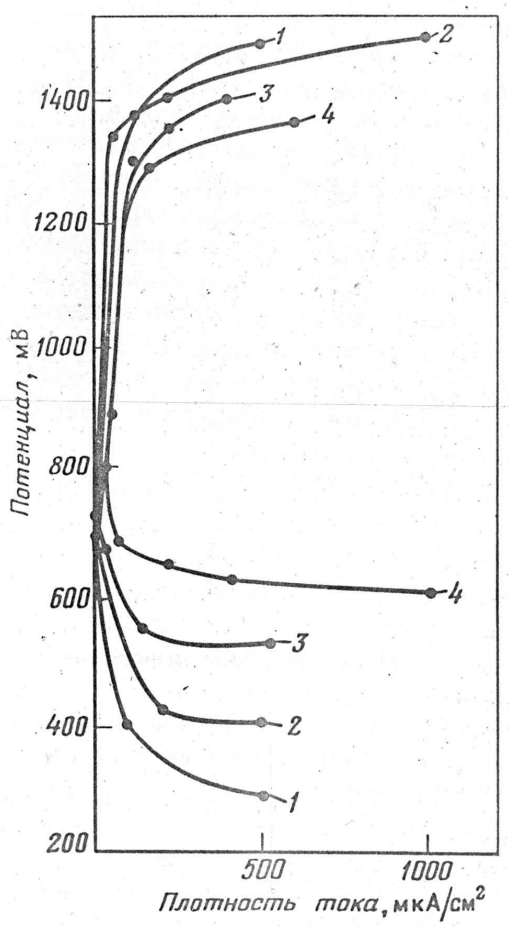
Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	Продолжительность испытаний, ч.	Время до начала образования ржавчины, ч	Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	Продолжитель-ность испытаний, ч	Время до начала образования ржавчины, ч
Жесткая вода			Смешанная вода		
0	421	421	0	421	421
4	421	298	6	421	384
16	224	135	18	224	83
34	224	105	37	224	83
200	391	155			
790	391	16			

В морской воде на коррозию цинка оказывают влияние сульфаты и хлориды. В присутствии ионов хлора скорость коррозии увеличивается, однако одновременное наличие ионов магния и кальция замедляет коррозию, так как на цинке образуется защитный слой магниевых и кальциевых известковых отложений.

По данным фирмы "Юнион Карбайд Корпорейшн", скорость коррозии оцинкованной стали в морской воде составляет 64 мкм/год (Бристольский канал); 14,2 мкм/год *(в* доках Саутгемптона), в стоячей пресной воде — 10,4 мкм/год; при скорости потока пресной воды 0,15 м/с—21,1 мкм/год.

Защитные свойства цинковых покрытий в морской воде достаточно высоки, и оцинкованную сталь широко используют для защиты от коррозии стальных сооружений, морских нефтепроводов. Эффективно применение цинковых покрытий для защиты от коррозии стальных опор нефтепромысловых сооружений. По данным литературных источников, диффузионное цинкование позволяет повысить коррозионную стойкость стальных опор в зоне переменного смачивания (0,5 м над водой), где стойкость незащищенной стали наименьшая; при этом скорость коррозии составляет для оцинкованной стали 5—10 мкм/год, для незащищенной 300 мкм/год. 15-летний опыт эксплуатации труб с диффузионным цинковым покрытием на морских нефтепромыслах Нефтяные камни и о. Артема показал эффективность этого вида защиты. Алюминиевые покрытия позволяют повысить защитные свойства стали по сравнению с цинковыми в хлорсодержащих растворах в 2—3 раза. По данным лаборатории морского флота США, металлизационные алюминиевые покрытия толщиной 120 мкм обеспечивают долговечность защиты в морской воде до 10 лет, в сочетании с однослойным виниловым лаком—до 12 лет.

Специфика поведения алюминиевых покрытий в хлорсодержащих средах связана с наличием пассивной пленки, возможностью открытого контакта алюминия с железом в порах покрытия и разрушающим действием ионов хлора на оксидную пленку. По отношению к незащищенной стали независимо от способа нанесения алюминиевые покрытия служат анодом в среде 3 %-ного раствора NaCl. Защитная способность алюминиевых покрытий в хлорсодержащих средах существенно зависит от способа их нанесения.



На рис. 23 приведены поляризационные кривыые в 3 %-ном растворе NaCl алюминиевых покрытий; .полученных вакуумным способом из порошковых материалов электрофоретическим и электростатическим методами с последующим уплотнением. Толщина слоя (электростатического и электрофоретического) покрытия составляла 22 — 30 мкм, вакуумного 10 — 12 мкм.

Рис. 23. Поляризационные кривые покрытий в среде 3%-го раствора NaCl 1— электрофоретическое; 2 — электростатическое; 3 — А1 99,9; 4 — вакуумное

Анодная поляризация алюминиевых вакуумных покрытий в 3 %-ном NaCl незначительна, что указывает на сравнительно легкий процесс анодного растворения в присутствии галогенов. Покрытия, полученные из порошковых материалов, имеют плотные и толстые окисные пленки, вызывающие более значительную анодную поляризацию. Анодная кривая обратного хода для всех исследуемых покрытий смещается в отрицательную сторону, причем для электрофоретического покрытия на 40—50 мВ, вакуумного и электростатического — на 60 — 70 мВ. Эти данные свидетельствуют о различной защитной способности окисных пленок, имеющихся на алюминиевых покрытиях.

Фактор защитного действия окисных пленок на алюминиевом покрытии приобретает особое значение в связи с различными технологическими параметрами получения, а также возможностью варьирования химическим составом, особенно в случае получения покрытия за счет порошковых материалов.

Катодное поведение электростатических и электрофоретических алюминиевых покрытий подобно поведению чистого алюминия. Они сильно поляризуются уже при малых плотностях тока и имеют достаточно высокое перенапряжение выделения водорода. Электрофоретические алюминиевые покрытия обладают наибольшим значением перенапряжения водорода по сравнению с покрытиями, полученными способом электростатического и вакуумного напыления. При получении покрытий ii3 порошковых материалов на электрохимические свойства.

Вопрос 2.4. Коррозионная стойкость покрытий в сероводородсодержащих средах [1]

В сероводородсодержащих средах металлические Al-, Cd-, Ni-покрытия — катодные по отношению к стали, значительно облагораживают ее стационарный потенциал. Однако в присутствии ионов хлора потенциал покрытий может смещаться в отрицательную область, и покрытие может стать анодом по отношению к стали. Цинковое покрытие, в сероводород-содержащей среде как без ионов хлора, так и при наличии их является анодом по отношению к стальной основе.

Потенциал незащищенной стали в сероводородсодержащей среде (H_2S — 1200 мг/л) составляет —650 мВ. При нанесении алюминиевого, кадмиевого, никелевого покрытия происходит облагораживание потенциала во времени вследствие образования поверхностных пленок, формирующихся в присутствии сероводорода, при этом потенциал поверхности покрытия составляет, мВ: алюминиевого —570, никелевого +280, кадмиевого -410 и цинкового -750. Ход поляризационных кривых для стали с покрытиями свидетельствует о значительном торможении катодного и анодного процессов с преимущественным анодным контролем.

Анодный контроль наиболее значителен у алюминиевых и никелевых покрытий, которые имеют обширную область анодной пассивности: от 50 до

180 мВ для алюминиевого при плотности тока полной пассивации $i_{пп}$ = 20 мкА/см^2 и от 0 +900 мВ для никелевого при плотности тока полной пассивации $i_{пп}$ = 10 мкА/см^2. Смещение потенциала стали при наличии на поверхности Ni — P покрытия выше потенциала выделения водорода, что исключает восстановление ионов H^* и способствует высокой стойкости покрытий в наводороживающих средах. Для кадмиевого покрытия область пассивности отсутствует, однако анодный процесс растворения затруднен, токи растворения даже при потенциале -100 мВ незначительны. Катодная поляризация наиболее значительна у алюминиевого и цинкового покрытия и уменьшается к кадмиевому и никелевому. Высокий защитный эффект покрытий в сероводородсодержащих средах подтверждается данными по поляризационному сопротивлению как без растягивающих нагрузок (σ = 0), так и при них (σ = 1,1 $\sigma_{0,2}$) (табл.14).

Таблица14. Значение поляризационного сопротивления покрытий в среде H_2S -1200 г/ л) - в числителе, II (H_2S - 1200 г/л + NaCl - 30 г/л) - в знаменателе

Покрытие	Поляризационное сопротивление, В см^2/А при	
	σ = 0	σ = 1,1 $\sigma_{0,2}$
Алюминиевое Кадмиевое	3,5 • 10^4/1,53 • 10^4	2,4 • 10^4/1 • 10^4
Никелевое Цинковое	2,5 • 10^4/6,0 • 10^4	2,25 • 10^4/1,2 • 10^4
Сталь40Хбез покрытия	1 • 10^4/1,5 • 10^3	2,2•10^2/2,l•10^2
	7 • 10^4/5,8 • 10^4	2,8 • 10^2/2 • 10^4
	8 •10^2/2 • 10^2	3,5 •10^2/1,4 • 10^2

Наиболее высоким поляризационным сопротивлением в среде 1200 г/л H_2S обладает цинковое покрытие. Поляризационное сопротивление уменьшается от цинкового к алюминиевому, кадмиевому, никелевому. Наложение растягивающих напряжений облегчает анодный и катодный процессы, потенциал для всех покрытий сдвигается к более отрицательным значениям. Защитные свойства покрытий сохраняются до определенного уровня напряжений, выше которого нарушается их сплошность. A1-, Zn-, Cd-покрытия сохраняют высокий защитный эффект при напряжениях σ == 1,1 $\sigma_{0,2}$ вызывающих малые пластические деформации, в отличие от никелевого покрытия, обладающего значительной хрупкостью, что приводят к нарушению сплошности покрытия, его растрескиванию, при этом наблюдается резкое разблагораживание потенциала. На поверхности стали наблюдают отслоившиеся участки никелевого покрытия. Однако при напряжениях $\sigma = \sigma_{0,2}$ защитная способность никелевых покрытий остается на прежнем уровне. Для всех покрытий присутствие хлориона в сероводородсодержащей среде (1200 г/л H^2S+3 %-ный раствор NaCl) снижает степень анодного и катодного контроля, однако сохраняется достаточно

высокий защитный эффект. При наличии хлориона стационарный потенциал смещается в отрицательную область:

Покрытие	Алюминиевое	Никелевое	Кадмиевое	Цинковое
Потенциал, мВ	-650	-400	-680	-750

В этой среде поляризационное сопротивление кадмиевого покрытия увеличивается в 2—2,5 раза, в то время как для других покрытий уменьшается.

При наложении растягивающих напряжений поляризационное сопротивление A1-, Cd- и Zn- покрытий находится на одинаковом уровне, снижаясь по сравнению с поляризационным сопротивлением образцов без нагрузок.

Металлические покрытия обеспечивают защиту стали в условиях статической водородной усталости при различном уровне нагружения.

На рис. 24 приведены сравнительные данные по пределу статической водородной усталости стали с различными металлическими покрытиями Статическую водородную усталость исследовали в H_2S — 2,5 г/л на стандартных образцах с надрезом. Напряжение меняли через интервал, равный 0,1 от прочности надрезанного образца.

Общий вид зависимостей σ — lgr одинаков для всех покрытий и по мере увеличения защитного эффекта сдвигается параллельно в сторон увеличения lgr, что соответствует повышению предела статической водородной усталости. По росту защитного эффекта условиях статическое водородной •усталости на базе испытаний 200 ч покрытия располагаются в такой последовательности: Cd, Ni, A1. Данные по пределу статическое водородной усталости на базе 200 ч и времени до разрушения при $\sigma_{отн}$ =0,7 и 0,8$\sigma_{отр}$ приведены ниже.

Покрытие	Без покрытия	Кадмиевое	Никелевое	Алюминиевое
Время до разрушения, мин, при $\sigma_{отн}$, *ч:*				
0,7	8,5	105	230	1790
0,8	1,5	17	44	185
Предел статической водородной усталости	0,3	0,4	0,5	0,6

Высокий защитный эффект в условиях статической водородной усталости .обеспечивают стали покрытия, полученные методом Диффузионного насыщения.

В сероводородсодержащей среде (2,5 г/л H^2S *+3%* NaCl) стационарные потенциалы диффузионных покрытий определяются основными

насыщающими элементами. Хромовые и боридные покрытия - катодные по отношению к стали, стационарный потенциал их составляет по хлор-серебряному электроду соответственно —505 и —490 мВ. Алитирование и цинкование разблагороживает потенциал стали, при этом значение стационарного потенциала для алитированных образцов составляет —710 мВ, для оцинкованных —860 мВ. Результаты исследования статической водородной усталости сталей с различными диффузионными покрытиями, приведенные ниже, показывают, что наибольшими защитными свойствами обладают хромовые и цинковые покрытия.

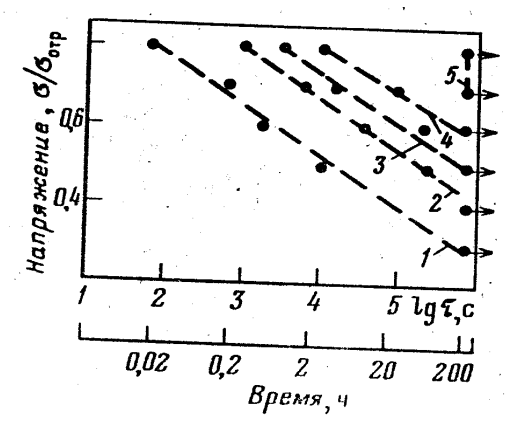


Рис. 24. Кривые статаческой водородной усталости стали с различными металлическими покрытиями: 7 — без покрытия; *2* — кадмиевое; *3* — химическое никелевое; *4* — алюминиевое электрофоретическое; 5 — алюминиевые сплавы

Тип покрытия	Без покрытия	Боридное	Алитированное	Цинковое	Хромовое
Время до разрушения, мин, $\sigma_{отн}$ = 0,7 $\sigma_{отр}$)	8.5	95	340	435	731
Предел статической водородной усталости	0,28	0,4	0,48	0,52	0,55

Высокие защитные свойства хромового покрытия при толщине слоя 40—45 мкм достигаются за счет низкой водопроницаемости карбидного слоя, а также малой чувствительности к водородному охрупчиванию обезуглероженного слоя, образующегося под карбидной зоной. Цинковые покрытия обладают, также высокой защитной способностью. Важную роль в повышении защитного эффекта цинковых покрытий играет химический состав цинкового слоя, зависящий от состава исходного сырья.

Как известно, в кислых средах процесс коррозии цинка из-за высокого перенапряжения выделения водорода протекает очень медленно, однако в присутствии примесей с низким перенапряжением водорода цинк легко растворяется с выделением водорода. Некоторые металлические примеси, например алюминий, замедляют коррозию цинка в кислых средах. В присутствии ионов хлора образуются основные хлориды цинка типа $6Zn(OH)_2 – ZnCl_2$, которые имеют слоистую структуру, аналогичную той,

которую имеет карбонат цинка, образующий плотные, хорошо прилегающие слои.

На графиках кривая статической водородной усталости для сталей с диффузионным боридным покрытием располагается ниже, чем для алюминиевого, хромового и цинкового покрытий, но выше, чем для сталей без покрытия.

Была исследована защитная способность борированной стали в 3 %-ном растворе NaCl при различной степени насыщения электролита сероводородом. Борирование проводили в газовой среде, состоящей из смеси треххлористого бора ВС1з и водорода На в соотношении 1:15 при температуре 1123 К и времени обработки 2 ч, толщина борированного слоя составляла 0,12—0,15мм.

Скорость коррозии, г/(м. . ч), борированных образцов при концентрации сероводорода была равна: 400 мг/л — 0,19; 2000 мг/л — 0,2; что в 3,5— 4,2 раза меньше, чем образцов без покрытий. Данные лабораторных исследований были подтверждены испытаниями борированных образцов в насыщенной сероводородом среде Оренбургского газоконденсата и 3 %-ного раствора NaCI в соотношении 1:1.

Таблица 15. Потеря массы образца, мг/см^2

	Время испытания, мес		
	1	2	3
Электролитический никель	0,61	3,07	24,5
Электролитический никель с термообработкой 673 К в течение 1 ч.	0,29	0,82	10,42
Твердое хромирование	4,6	10,4	42,5
Дисульфид молибдена	8,4	16,2	89,1
Алюминиевое металлизационное покрытие	0	0	-

В табл.15 приведены сравнительные данные японских исследователей по коррозионному поведению металлических покрытий в среде H_2S (6 %) ,CO_2 (6%) при давлении 0,75 МПа.

Вопрос 2.5 Повышение защитной способности металлических покрытий [1]

К металлическим покрытиям, защищающим сталь от коррозии и наводороживанияв различных агрессивных средах, а также в условиях статической водородной усталости, предъявляется комплекс требований, таких,. как высокая коррозионная стойкость, низкая водопроницаемость, достаточная пластичность и прочность сцепления с основой, определенный уровень и знак внутренних напряжений, отсутствие наводороживания в процессе нанесения покрытий, технологичность процесса нанесения для защиты конкретного изделия, экономическая целесообразность нанесения покрытия.

2.5.1. Легирование и обработка металлических покрытий.

Защитная способность покрытий зависит от физических и электрохимических параметров. Один из методов повышения защитной способности покрытий — их легирование различными элементами и обработка составами, способствующими улучшению их физических параметров и электрохимических характеристик. Результаты исследований показали перспективность использования металлических покрытий в агрессивных средах нефтегазовой промышленности, в том числе в сероводородсодержащих. В сероводородсодержащих средах цинковые покрытия независимо от способа получения как при наличии ионов хлора, так и без них являются анодными по отношению к стали. В последние годы появилось значительное количество публикаций, в которых рассматривается вопрос увеличения защитной способности цинковых покрытий легированием их металлами переходной восьмой группы таблицы Д.И. Менделеева. Особенно значительное повышение защитных свойств достигается введением в цинковое покрытие никеля. При содержании в цинковом покрытии от 10 до 15% Ni коррозионная стойкость стали с покрытием повышается в 3—5 раз. Повышение коррозионной стойкости наблюдается также при осаждении сплава Zn— Ni— Fe. Цинковое покрытие, легированное никелем, осаждали 13 хлораммониевого

Таблица 16. Результаты электрохимических исследований покрытий (поляризация при 1==50мкА/см^2)

Тип покрытия	Стационарный потенциал		Без напряжений	
	Х.С.Э в среде H_2S 1200г/л		$\sigma=0$	$\sigma=1{,}1\sigma_{0,2}$
	$\sigma=0$	$\sigma=1{,}1\sigma_{0,2}$		
Кадмиевое без пассивации	-0,682	-0,682	1,8/1,8	1,8/1,6
Кадмий-титановое с пассивацией	-0,683	-0,675	7,4/3,56	3,5/1,6

Кадмий-титановое				
без пассивации	-0,675	-	8,5/1,6	1,6/1,8
Цинковое	-0,750	-0,750	7,7/1,4	4,8/-
Цинк-кадмиевое	-0,875	-0,885	2/1,7	1/1

Примечание. В числителе поляризация катодная, в знаменателе — анодная.

2.5.2. Многослойные металлические покрытом

Получить высокие защитные и эксплуатационные свойства при использовании одного вида покрытия не всегда возможно. Эффективный способ расширения комплекса полезных свойств Покрытий - их нанесение в виде нескольких слоев с различными электрохимическими и служебными свойствами. Для коррозионно-активных сред - эффективными могут быть системы двухслойных покрытий из одного или разных металлов с постепенным переходом потенциала поверхности от более положительного значения к отрицательному. Заслуживают внимания трехслойные покрытия, где между двумя слоями находится слой активного анода, в котором локализуется разрушение, при этом водород разряжается на более электроположительном верхнем сдое, не проникая к покрываемому металлу. Следует также отметить, что, сообщая верхнему слою необходимые свойства (износостойкость, пористость и др.), можно обеспечить системе необходимые свойства, наиболее рационально используя дефицитные материалы.

В практике известны двухслойные и многослойные никелевые покрытия с дифференцированными электрохимическими характеристиками в различных слоях, что позволяет повысить коррозионную стойкость системы по сравнению с однослойными при одинаковой толщине слоя. Наиболее высокими защитными свойствами обладают двухслойные покрытия при соотношении толщин слоев 90 : 10%. На практике используются покрытия с соотношениями слоев 70 : 30 и 60 : 40 %. Слой покрытия, примыкающий непосредственно к основному металлу, должен отличаться высокой плотностью, низким уровнем внутренних напряжений и иметь потенциал поверхности более положительный, чем последующие слои.

Для получения двухслойных покрытий в США и западноевропейских странах используют электролит для осаждения никеля типа Ваттса, в который вводятся различные органические добавки типа "Биникель", "Дуплекс", и др. Для получения двухслойных никелевых покрытий эффективны электролиты, , разработанные Институтом *химик* и химической технологии Литовской ССР. Двухслойное покрытие может быть получено по следующему технологическому циклу. Нижний слой двухслойного никелевого покрытия осаждается из ванны состава, г/л: 240—280 — сернокислого никеля, 40—50 хлористого никеля, 30—40 борной кислоты, 0,3-0,4 35 %-ного раствора 1,4-бутиндиола,0,1-1 калия бифтолата или сульфосалициловой кислоты, 0,3—0,8 мл/л 40 %-ного формалина; pH = 4—5,

температура электролита 323—343 К, плотность тока 2 А/дм, воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация. Полученное никелевое покрытие отличается пластичностью, незначительными внутренними напряжениями, низкой пористостью и потенциалом поверхности более положительным (на200—250 мВ), чем второй слой никеля, осажденный из электролита Ваттса. Для формирования второго слоя могут быть использованы специальные добавки различного назначения— выравнивающие и снижающие внутренние напряжения, антипиттинговые, такого, например, состава, г/л: 0,2—0,3тиомочевины;1— 2 паратолуолсульфамид или хлорамин; 0,2—3 1,4-бутиндиол; 1—2 хлорамин Б, 0,2-0,5 мг/л "Прогресс".

Заслуживают .внимания, особенно для сероводородсодержащих сред, трехслойные покрытия, где между двумя слоями находится слой "активного анода", в котором локализуется разрушение, при этом водород разряжается на более электроположительном верхнем слое, не проникая к основному металлу. Нижний плотный слой оказывает дополнительное экранирующее действие к потоку водорода. Трехслойное никелевое покрытие осаждается обычно поочередно из различных электролитов. Между верхним и слоем, прилегающим к основе, находится тонкий слой никеля (0,75—1 мкм) с повышенным содержанием серы (0,15—0,18 %), которая способствует смещению потенциала поверхности к более отрицательным значениям, чем первый и третий слои. По данным АН Литовской ССР, средний слой со стабильным содержанием серы может быть осажден из электролита состава, г/л: 240—280 сернокислого никеля, 40—50 хлористого никеля, 30—40 борной кислоты, 0,18-0,28 производной бензосульфокислоты, pH == 4—5, температура электролита 313—323 К,-катодная плотность тока2— 7А/дм^2.
Трехслойное никелевое покрытие по своим защитным свойствам превосходит покрытия однослойные и двухслойные той же толщины. .Ускоренные испытания методом „Корродкот" однослойных, двухслойных и трехслойных покрытий равной толщины, показали, что одинаковая степень коррозионного разрушения наблюдается у трехслойных покрытий за 12 циклов, у двухслойных за 5 циклов, у однослойных за 2 цикла испытаний.
Рассмотрено и утверждено
на заседании цикловой комиссии
нефтяных дисциплин

Многослойные покрытия с использованием никеля могут применяться для формирования пористых покрытий, которые показывают высокую эффективность при работе на трение в присутствии смазок. В этом случае на никелевое покрытие наносится тонкий слой никеля (0,5— 2 мкм) с внутренними напряжениями 490—590 МПа, сверху осаждается хром. Под действием внутренних напряжении образуется сетка трещин, пронизывающая всю систему. Для стабилизации числа трещин в электролит вводят различные органические добавки, увеличивающие внутренние напряжения, такие, как 1-, 2-, 3-трис-пропан (β-цианоэтокси) метионинг, малеиновая, яблочная, янтарная кислоты и др.

Механизм повышения защитной способности хромовых покрытий с микротрещинами при наличии никеля заключается в том, что за счет сетки микротрещин увеличивается анодная поверхность, в результате чего снижается коррозионный ток системы. Двухслойное хромовое покрытие с постепенным увеличением внутренних напряжений от основы может формироваться по следующему технологическому циклу. В качестве подслоя, непосредственно прилегающего к железной основе, наносится хромовое покрытие из стандартного электролита или слой никеля, содержащего мелкие токонепроводящие частицы. Верхний слой хрома (толщиной *0,25* мкм) наносят на первый подслой из электролитов, содержащих специальные добавки, обеспечивающие образование равномерно распределенных по всей поверхности микротрещин. Такой эффект чаще всего достигается введением солей селена< Ниже приведен состав электролита, используемый для получения второго слоя, г/л: 250 хромового ангидрида, 2,5 серной кислоты, 0,013 селеновой кислоты; температура раствора 315—317 К, плотность тока 24 А/дм.

Для повышения защитной способности покрытий их обрабатывают различными составами, заполняющими структурные или случайные поры. Обработка хромового покрытия в пропитывающих жидкостях при повышенных температурах (383—393 К) способствует удалению влаги из пор и повышению защитной способности хромовых покрытий. В качестве пропитывающих составов используют пассивирующие растворы (нитраты, фосфаты, хроматы), ингибированные смазки (АМС-3, К-17), полимеризующиеся или поверхностно-активные вещества (льняное масло, клей БФ, гидрофобная кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94, фторопласт, полиэтиленидр.

Для защиты деталей газонефтепромыслового оборудования от коррозии, а также для восстановления изношенных поверхностей широкое промышленное применение получили различные методы металлизации, классифицируемые в зависимости от исходного состояния и способа плавления распыляемого материала. Этот метод успешно может быть использован для получения многослойных покрытий.

В последние годы широко применяют металлизационный метод плазменного напыления, позволяющий наносить любые материалы, в том числе тугоплавкие металлы и окислы, создавая покрытия с заданными эксплуатационными свойствами: износостойкие, коррозионно-стойкие, жаростойкие, электроизоляционные и др.

Металлизационные покрытия отличаются значительной пористостью и часто сочетаются с полимерными покрытиями, обеспечивая адгезию полимера *к* металлу и высокие коррозионно-защитные свойства систем.