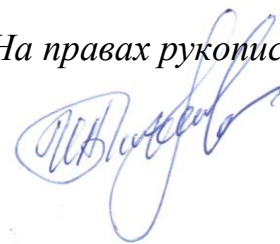


На правах рукописи



ЧИЖОВ Игорь Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ
ПОКРЫТИЙ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ИХ
ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ**

05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре металловедения Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
БЕРЕЗОВСКАЯ Вера Владимировна

Официальные оппоненты: ГУЗАНОВ Борис Николаевич,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Российский государственный
профессионально-педагогический
университет»,
заведующий кафедрой металлургии,
сварочного производства и методики
профессионального обучения

ИВАНОВ Александр Сергеевич,
кандидат технических наук, ФГБОУ ВПО
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», профессор
кафедры металловедения, термической и
лазерной обработки металлов

Ведущая организация: ФГБУН Институт машиноведения УрО РАН,
г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «08» октября 2015 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Мальцева Людмила Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Высокая работоспособность и эксплуатационная надежность металлоконструкций, используемых при добыче и первичной переработке нефтепродукта и первыми воспринимающих его воздействие, является важнейшим показателем качества нефтегазодобывающего и перерабатывающего оборудования. Это обусловлено тем, что насосно-компрессорные трубы (далее НКТ) и насосные штанги из перечня скважинного оборудования являются наиболее ответственными и дорогостоящими элементами, используемыми при добыче нефти. Средний срок эксплуатации насосных штанг и НКТ без проведения противокоррозионной защиты составляет при добыче нефти, не содержащей сероводород и микробактерии, 8–10 лет, а в их присутствии снижается до 1–3 лет. Весьма успешным в качестве антикоррозионной меры по защите НКТ и насосных штанг в настоящее время считается использование защитных цинковых покрытий.

Исследования в области металловедения цинковых покрытий, а также защиты нефтегазового и нефтепромыслового оборудования от коррозии представлены в работах таких отечественных и зарубежных авторов, как С. Дж. Слэндер, У. К. Бойд, Е. В. Проскуркин, А. А. Тарасова, И. М. Ковенский, Н. С. Горбунов и др. Однако, они часто противоречивы, и кроме того, в них отсутствует системный подход к количественной оценке эксплуатационной надежности цинковых покрытий на изделиях нефтяного сортамента как основного критерия их качества.

В связи с широким внедрением в производство нефтедобывающего оборудования процесса цинкования, разработка методики оценки качества цинковых покрытий разной технологии нанесения, предусматривающая использование основных показателей их свойств, является актуальной задачей для сравнительной оценки и эффективного использования оцинкованной трубной продукции в определенных условиях добычи нефти.

Целью работы является исследование структуры и свойств цинковых покрытий и разработка на этой основе методики оценки эксплуатационной надежности цинковых покрытий любой технологии нанесения и для любых условий эксплуатации.

Для достижения указанной цели был использован квалиметрический подход и опыт таких специалистов в области квалиметрии как Г. Г. Азгальдов, Г. С. Гун, Г. Ш. Шубин и др., были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследовать строение цинковых покрытий, выполненных горячим, гальваническим и термодиффузионным способами, изучив структуру, химический и фазовый состав слоев покрытия, а также морфологию и кристаллическое строение фаз в покрытии.

2. Определить физико-механические и коррозионные свойства цинковых покрытий на изделиях нефтяного сортамента, полученных в промышленных условиях.

3. Обосновать и систематизировать выбор показателей качества цинковых покрытий, ответственных за их эксплуатационную надежность.

4. Установить количественную зависимость комплексного показателя качества цинкового покрытия от основных показателей его свойств.

5. Предложить шкалу классификации качества цинковых покрытий и сравнить исследованные покрытия по эксплуатационной надежности.

Научная новизна:

1. Уточнена и дополнена диаграмма состояния Fe-Zn в области концентраций выше 96 масс.% цинка: не подтверждено наличия в системе стабильной фазы Γ_1 и, напротив, доказано существование промежуточной η -фазы, содержащей ~0,60 масс.% железа и входящей в состав эвтектика η +Zn.

2. Выполнены рентгеноструктурные и микрорентгеноспектральные исследования гальванического (ГВЦ) и термодиффузионного (ТДЦ) цинковых покрытий, показавшие, что они отличаются фазовым составом: ТДЦ покрытие содержит Γ -фазу, имеющую сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазу с гексагональной кристаллической решеткой, а также оксиды цинка ZnO. ГВЦ покрытие состоит из цинка, частично в окисленном виде.

3. Установлена связь кинетики адгезионного изнашивания покрытий с их слоистым строением. На пути трения скольжения до $L=120$ м в покрытиях ТДЦ и ГВЦ основную роль играют поверхностные оксиды, экранирующие контактирующие поверхности, в то время как на подобных поверхностях горячих (ГЦ) цинковых покрытий развиваются процессы адгезионного «схватывания» мягкой эвтектики η +Zn с материалом контртела и выкрашивания хрупкой ζ -фазы. Увеличение пути трения от 120 до 200 м приводит к включению в процесс износа слоев δ_1 (в ТДЦ и ГЦ покрытиях) и Zn (в ГВЦ покрытии). На пути трения от 200 до 240 м наблюдается сближение значений приведенного износа, так как начинает проявляться влияние металла основы, одинаковой для сравниваемых покрытий, а при $L>240$ покрытия полностью разрушаются.

4. Выявлена низкая стойкость ГЦ покрытия к питтинговой коррозии, что связано с неоднородностью химического состава и электрохимических

свойств его поверхностного слоя, состоящего из ζ -фазы и эвтектики η +Zn, что затрудняет образование однородной пассивной пленки и облегчает зарождение питтингов.

5. Разработана методика оценки эксплуатационной надежности цинковых покрытий, для чего получена расчетная зависимость комплексного показателя качества цинкового покрытия от его свойств, позволяющая проводить сравнительную оценку свойств и эффективности покрытий разной технологии нанесения и для различных условий эксплуатации. Согласно этой методике, ГВЦ, ГЦ и ТДЦ покрытия можно отнести к покрытиям соответственно ниже среднего, среднего и выше среднего качества.

Практическая значимость:

1. Показана целесообразность использования покрытий в разных условиях внешнего воздействия: ГВЦ – коррозии, ТДЦ – износа, в то время как ГЦ покрытия эффективны в коррозионной среде слабой агрессивности (например, в атмосферных условиях), так как из-за значительной толщины обеспечивают достаточно продолжительный срок их службы.

2. Разработаны рекомендации по использованию дополнительной операции оксидирования муфт НКТ путем повышения давления воздуха в печи до 50 кПа на завершающей стадии охлаждения деталей после нанесения ТДЦ покрытия. Внедрение разработанных рекомендаций на участке термодиффузионного цинкования муфт на предприятии ОАО «Первоуральский новотрубный завод» позволило повысить износостойкость покрытия в 1,5 раза, что подтверждено актом внедрения.

3. Разработанная методика расчета комплексного показателя качества цинковых покрытий и предложенная шкала их классификации рекомендованы к использованию при сертификации и стандартизации трубной продукции с покрытиями любой технологии нанесения при соответствующих показателях свойств и коэффициентов их весомости.

Положения, выносимые на защиту:

1. В состав слоев ГЦ покрытия входит η -фаза с ~0,60 масс.% железа, имеющая простую кубическую решетку и образуемая предположительно по перитектической реакции из жидкой и ζ фазы. Диаграмма состояния Fe-Zn дополнена областью промежуточной η -фазы, входящей в состав эвтектики η +Zn в поверхностном слое покрытия.

2. ТДЦ покрытие содержит Γ -фазу, имеющую сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазу с гексагональной кристаллической решеткой, ГВЦ

покрытие состоит из цинка. На поверхности обоих покрытий присутствует кислород, связанный в оксиды цинка.

3. ТДЦ и ГВЦ покрытия с окисленным поверхностным слоем имеют более высокий потенциал питтингообразования по сравнению с ГЦ покрытием, содержащем на поверхности фазы разного химического состава и электрохимических свойств (ζ , η и Zn), что затрудняет пассивацию поверхности и облегчает образование питтингов.

4. Кинетика адгезионного изнашивания покрытий взаимосвязана с их слоистым фазовым составом и наличием на поверхности оксидов цинка, выполняющих роль твердой смазки и обеспечивающих высокую адгезионную износостойкость ТДЦ покрытиям.

5. Уравнение расчета показателя качества цинковых покрытий, позволившее классифицировать ТДЦ, ГЦ и ГВЦ покрытия по эксплуатационной надежности как покрытия выше среднего, среднего и ниже среднего качества, что подтверждается опытом использования оцинкованной трубной продукции нефтяного сортамента на практике.

6. Результаты промышленного опробования разработанной рекомендации по использованию дополнительной операции оксидирования муфт НКТ после нанесения ТДЦ покрытия с оценкой достижения их более высокой износостойкости.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на IX Межрегиональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Теория и практика коммерческой деятельности» (Красноярск, 2008 г.), X, XI, XII, XIII Международной научно-технической уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2009, 2010, 2011, 2012 гг.), VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2011 г.), I, II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург, 2011, 2012 гг.), XXI Уральской школе металловедов-термистов (Магнитогорск, 2012 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 3 приложений; изложена на 126 страницах, включает 39 рисунков, 28 таблиц; список литературы содержит 121 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по исследуемой теме. Рассмотрены современные проблемы эксплуатации труб нефтяного сортамента, систематизированы причины аварий колонн НКТ на нефтегазовых месторождениях. Описаны технологии нанесения трех видов цинкования: горячего, гальванического и термодиффузионного. Проведен анализ работ, посвященных изучению проблемы сравнительной оценки качества цинковых покрытий. Предложен алгоритм комплексной оценки качества цинковых покрытий.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования их свойств. Материалом исследования в данной работе выбраны трубные стали 45, 30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С разных групп прочности по ГОСТ 633-80, НКТ и муфты из которых производятся на предприятии ОАО «Первоуральский новотрубный завод» и широко применяются в нефтедобывающей промышленности, как в России, так и за рубежом. Выбор пяти марок сталей для этих целей был обусловлен необходимостью оценки влияния химического состава и прочности материала на свойства цинковых покрытий.

В качестве защитных покрытий использовали промышленное цинкование трех видов: гальваническое, термодиффузионное и горячее. Zn-покрытия наносили на муфты НКТ диаметром 60 мм и образцы-свидетели размером 25×10×10 мм, вырезанные без нагрева из заготовок муфт всех исследованных сталей. Часть заготовок была получена с прокатного нагрева и не подвергалась дополнительной термообработке, другие – для получения необходимых механических свойств прошли стандартную термическую обработку в условиях «Финишного центра» цеха № 4 ОАО «Первоуральский новотрубный завод».

Горячее цинкование было проведено на ОАО «Уралэлектромедь», термодиффузионное цинкование в порошковых смесях выполнили в цехе № 4 ОАО «Первоуральский новотрубный завод», а гальваническое покрытие было нанесено на ОАО «Уральский завод тяжелого машиностроения». Все покрытия были получены по промышленным технологиям, принятым на указанных предприятиях. На рисунке 2.1 показаны муфты после горячего, гальванического и термодиффузионного цинкования, контроль внешнего вида которых проводили согласно ГОСТ Р 9.316-2006.

Толщину покрытия оценивали методом неразрушающего контроля по ГОСТ 9.302-88 с помощью прибора «Константа К5», в основу работы которого положен принцип вихревых токов. Относительная погрешность метода составляла $\pm 5\%$.

Измерение твердости проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76. Микрошлифы перед измерениями травили в 4% спиртовом растворе HNO_3 . Для определения твердости цинкового покрытия использовали прибор Виккерса с нагрузкой 20 гс.



Рисунок 2.1 – Муфты НКТ с покрытиями

Микроструктуру и химический состав фаз исследовали с помощью светового микроскопа Альтами МЕТ 1 при увеличении от $\times 60$ до $\times 1000$ и растровых электронных микроскопов Tescan Vega II XMU, Tescan LYRA 3 GMH и JSM 6490 с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 450 и Oxford Inca.

Фазовый состав цинковых покрытий изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на дифрактометре ДРОН-2 в Co-K_α -излучении с использованием фильтра β -излучения.

Коррозионные исследования цинковых покрытий проводили в соответствии с ГОСТ 9.912-89 на приборе VoltaLab 10-PGZ100 с программным обеспечением VoltaMaster 4 в 3,5%-растворе хлорида натрия комнатной температуры, используя хлорсеребряный электрод сравнения.

Для оценки износостойкости сравниваемых цинковых покрытий использовали два способа. Первый проводили по заводской методике, состоящей из 30-ти кратного «свинчивания-развинчивания» муфт, оцинкованных разными способами, с трубами тех же марок и групп прочности, на автоматической установке САМ Р-4,5/П-К в цехе № 4 ОАО ПНТЗ. Перед испытанием проводился замер натяга резьбы трубы и муфты (расстояние от торца муфты до конца резьбы на трубе), согласно ГОСТ 633-80, после чего проводилось испытание и повторный замер натяга на резьбе.

По второму методу были проведены трибологические испытания сухого трения скольжения с использованием лабораторной установки при возвратно-поступательном движении образцов по пластине из стали 45. В качестве характеристики износостойкости использовали приведенный на единицу пути трения весовой износ: $\Delta m/L$, где Δm – потери массы образца, мг и L – путь трения, м. Коэффициент трения f определяли как частное от деления силы трения на нормальную нагрузку по формуле (2.1).

$$f = \frac{F}{N} \quad (2.1)$$

Трибологические свойства оценивали по результатам трех серий параллельных испытаний.

Прочность сцепления покрытия с основой (адгезию) определяли методом нагрева по ГОСТ 9.302-88, согласно которому образец с покрытием нагревали до температуры 190 °С с выдержкой при данной температуре в течение 1 ч и охлаждением на воздухе.

Контроль пористости покрытий проводили по ГОСТ 9.302-88 методом погружения в водный раствор калия железосинеродистого (3 г/дм³) и натрия хлористого (10 г/дм³) при температуре 18–30 °С и выдержки в течение 5 мин. Затем на контролируемой поверхности определяли наличие или отсутствие окрашенных точек, соответствующих числу пор.

В **третьей главе** рассмотрены стандартизированные подходы в оценке качества цинковых покрытий разной технологии, выявлены их недостатки. С учетом этого обоснованы и систематизированы основные показатели, характеризующие качество покрытий любой технологии как основного критерия их эксплуатационной надежности и предложен комплексный подход к его оценке.

На основании требований ряда нормативно-технических документов: ГОСТ Р 9.316-2006, ГОСТ Р 9.307-89, СТО 02494680-0034-2004, EN-ISO 1461, при комплексной оценке качества покрытий предлагается использовать следующие показатели: толщина покрытия, равномерность, пористость, прочность сцепления с основой (адгезия), износостойкость, твердость, коррозионная стойкость (питтинговая стойкость).

Данные о показателях свойств цинковых покрытий муфт НКТ приведены в таблице 3.1. В качестве нормативных показателей свойств принимаются их значения, выбор которых обусловлен требованиями, предъявляемыми ГОСТ, ТУ заводов-изготовителей, а также условиями их эксплуатации. Относительные показатели свойств определяются как отношение единичных показателей свойств (ЕПС) к нормативным показателям. ЕПС определяются экспериментально и характеризуют одно из

свойств покрытия, отвечающего за его эксплуатационную надежность применительно к определенной технологии нанесения и условиям эксплуатации. Для расчета комплексного показателя свойств предлагается формула (3.1):

$$K = \sum_{i=1}^n q_i \cdot a_i, \quad (3.1)$$

где $i = 1, 2, 3 \dots, n_i$ – номер показателя;

K – комплексный показатель свойств покрытия;

n – число учитываемых показателей;

a_i – коэффициент весомости i -го показателя;

q_i – относительный i -й показатель свойств.

Таблица 3.1 – Показатели свойств цинковых покрытий муфт НКТ

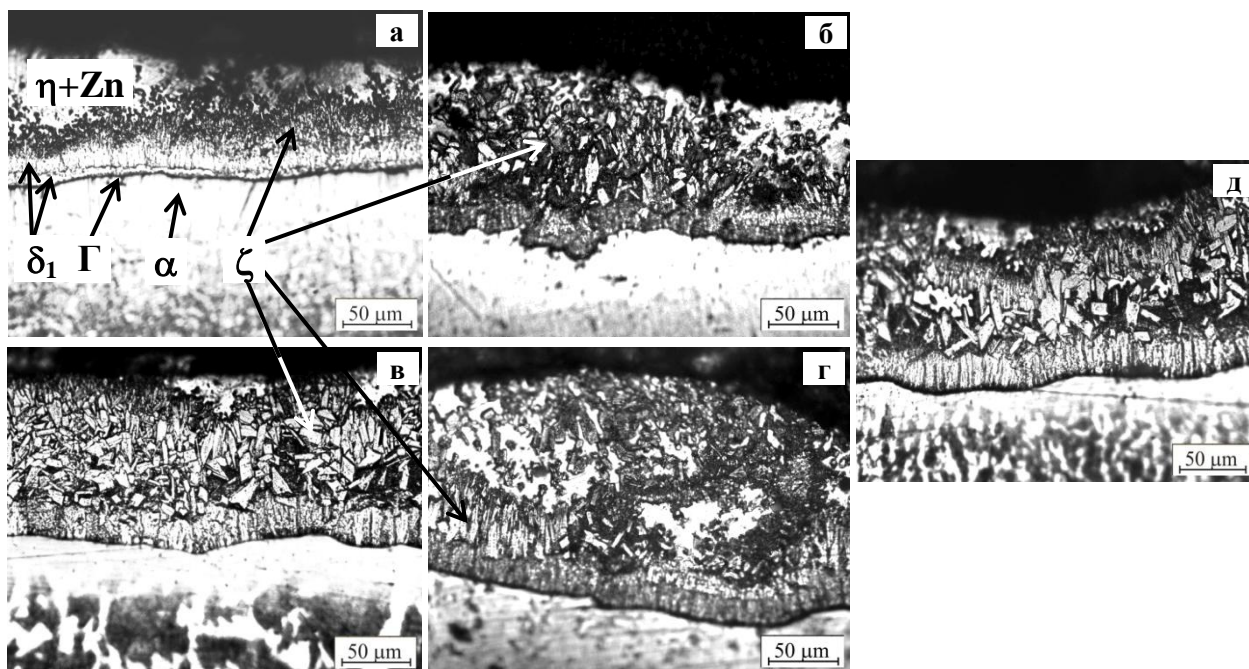
№	Показатели свойств покрытия	Обозначение показателя, единица измерения	Нормативные показатели свойств
1	Толщина покрытия	T, мкм	60
2	Равномерность покрытия	F, %	5
3	Износостойкость	1) ΔA (изменение натяга резьбы), мм 2) f (коэффициент трения скольжения)	1) 0,50 2) 0,25
4	Питтингостойкость	$E_{\text{по}}$, потенциал питтингообразования, В	– 0,52
5	Твердость	M, единиц HV0,02	520
6	Прочность сцепления с основой	P, балл	1
7	Пористость покрытия	R, балл	1

Для определения коэффициентов весомости в работе использовали экспертный метод и метод частных статистик.

Четвертая глава посвящена результатам исследования структуры и свойств цинковых покрытий.

Контроль внешнего вида покрытий показал, что выбранные технологии промышленного цинкования позволяют получить сплошные покрытия без каких-либо повреждений, хотя на муфте с горячим покрытием были выявлены локальные наплывы цинка, как на наружной, так и на внутренней (резьбовой) ее поверхности.

Микроструктура горячего цинкового покрытия на сталях исследованного состава приведена на рисунке 4.1.



а – 30Г2 («М»); б – 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д – 37Г2С («К»)
 Рисунок 4.1 – Микроструктура горячего Zn-покрытия на сталях

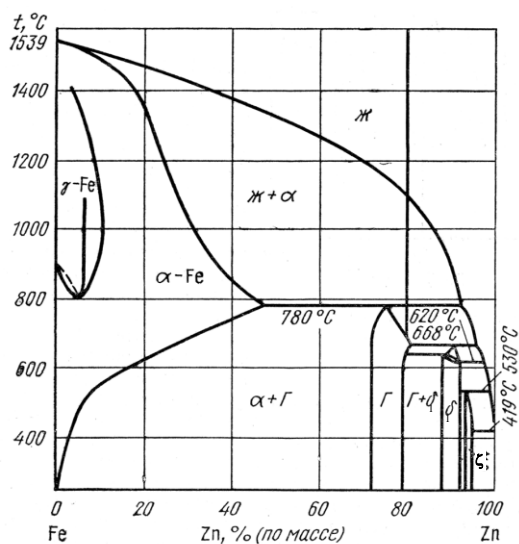
Существенного отличия строения горячего цинкового покрытия на разных основах не выявлено. Методом микрорентгеноспектрального анализа (Рисунок 4.2, б, Таблица 4.1) при сопоставлении химического состава слоев с литературными данными по ширине областей гомогенности фаз в системе Fe-Zn в структуре покрытий было выявлено пять слоев: светлый – α -твердый раствор, на внутренней поверхности покрытия на границе с α -фазой находится очень тонкий темный слой (1–3 мкм) Γ -фазы, а далее – слой δ_1 -фазы, состоящий из 2-х слоев, примыкающего к Γ -фазе более однородного и дендритного. Наиболее толстый слой покрытия – ζ -фаза, представляющая собой грубые кристаллы, отдельные из которых встречаются в поверхностном слое (Рисунок 4.2). Светлые участки в поверхностном слое нельзя было связать с какой-либо фазой, т.к. по разным литературным данным она описывается либо как цинк, либо η -твердый раствор с растворимостью железа $\leq 0,0028-0,0060$ масс. %.

Согласно нашим исследованиям (спектры 7 и 9 на Рисунке 4.2, б), содержание железа в этом слое составляет соответственно 0,24 и 0,17 масс. %, что значительно выше указанного значения.

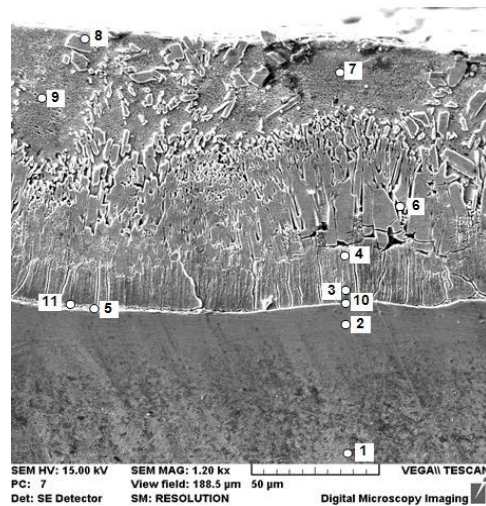
Таблица 4.1 – Параметры обработки спектров, полученных с ГЦ покрытий в точках 1-11 на рисунке 4.2, б (все результаты – в масс. %)

Спектр	O	Si	Mn	Fe	Zn	Итого	Области гомогенности			Фазы в покрытии
							Промежуточные фазы FeZn _x (x=n _{Zn} /n _{Fe})		Фазы в системе Fe-Zn, масс.% Zn	
							Эксперимент	Литературные данные		
Спектр 1	-	0,36	1,48	98,16	-	100,00	-	-	-	основа
Спектр 2	-	0,31	1,32	97,09	1,28	100,00	-	-	0-46	α
Спектр 3	1,36	-	-	9,23	89,41	100,00	8,63	6,6-11,35	88-93	δ
Спектр 4	1,33	-	-	7,42	91,25	100,00	10,77	6,6-11,35	88-93	δ
Спектр 5	3,30	0,29	-	26,83	69,58	100,00	2,14	2,2-2,75	72-80	Γ
Спектр 6	1,37	-	-	6,23	92,40	100,00	12,9	12,9-13,2	95-96	ζ
Спектр 7	1,25	-	-	0,24	98,51	100,00	-	-	-	η+Zn
Спектр 8	1,42	-	-	5,66	92,92	100,00	14,3	12,9-13,2	95-96	ζ
Спектр 9	0,96	-	-	0,17	98,87	100,00	-	-	-	η+Zn
Спектр 10	-	0,28	0,67	47,07	51,98	100,00	-	-	0-46	α
Спектр 11	2,45	0,25	-	22,93	74,37	100,00	2,78	2,2-2,75	72-80	Γ
Макс.	3,30	0,36	1,48	98,16	98,87	-	-	-	-	-
Мин.	0,96	0,25	0,67	0,17	1,28	-	-	-	-	-

Проведенные в работе исследования структуры и химического состава поверхностного слоя покрытия на растровом микроскопе высокого разрешения, показали, что он состоит из эвтектики (Рисунок 4.3, а), которая имеет ультрадисперсное строение с шириной пластинок от 35 до 100 нм.



а



б

Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния системы Fe– Zn (а) и микроструктура горячего цинкового покрытия на стали 30Г2, полученная на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (б)

Несмотря на методические ограничения, использованный нами метод микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) для определения химического состава фаз наноразмерной эвтектики, все же позволил выявить некоторые

различия химического состава между ее фазовыми составляющими. Согласно полученным результатам (Таблица 4.2), одна из них представляет собой чистый цинк, а другая, как и избыточные кристаллы (Рисунок 4.3, а), содержит ~0,60 масс.% железа.

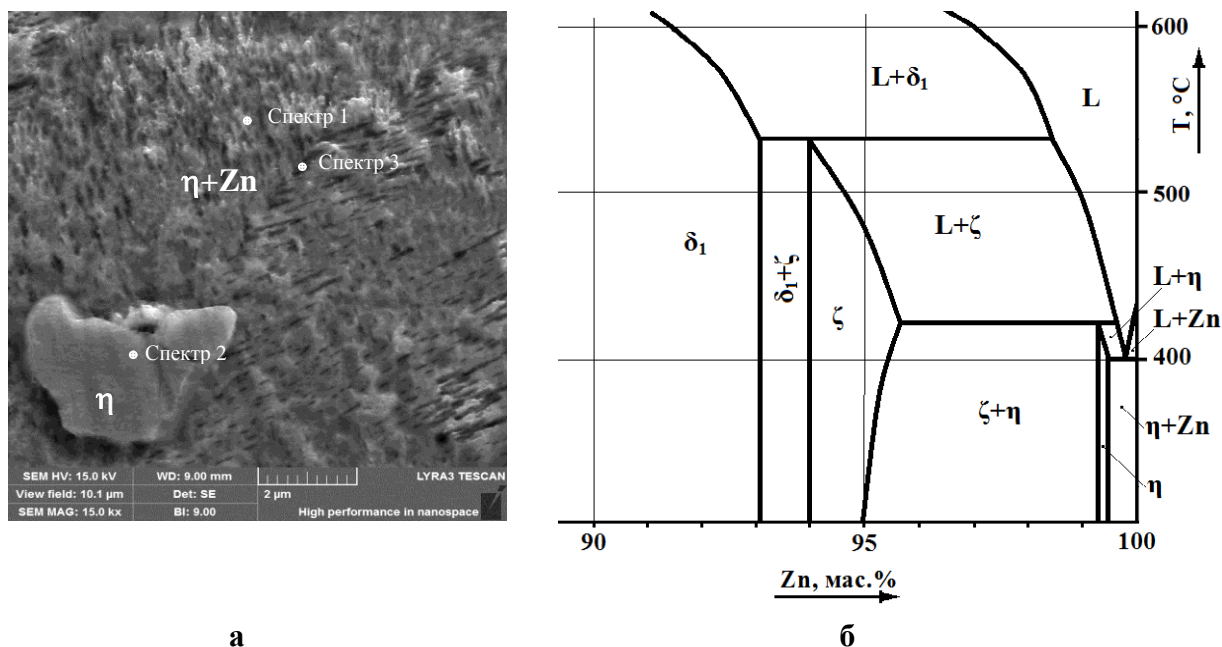


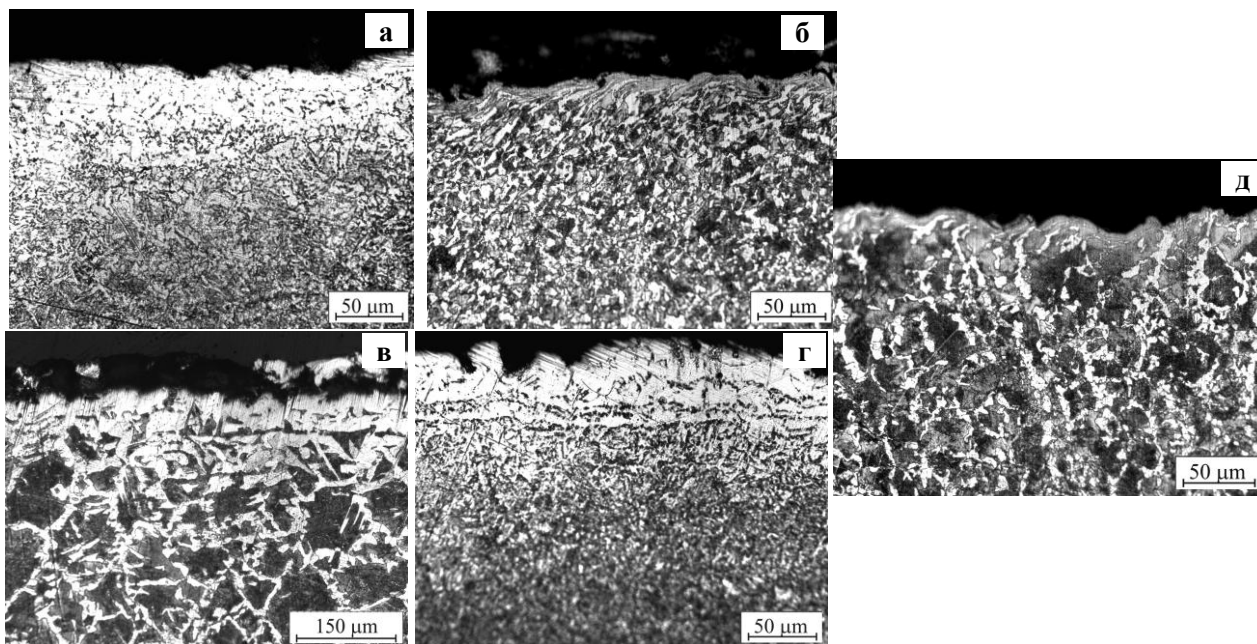
Рисунок 4.3 – Структура поверхностного слоя ГЦ покрытия (а); фрагмент диаграммы Fe-Zn с эвтектической горизонталью (б)

С учетом среднего состава поверхностного слоя покрытия (Таблица 4.1) и результатов микроанализа эвтектики при высоком разрешении, приведенных в таблице 4.2, можно предположить, что второй составляющей эвтектики является промежуточная η -фаза, содержащая 0,62–0,65 масс.% железа и образовавшаяся в результате перитектической реакции. На основании этого и полученных результатов диаграмма Fe-Zn может быть дополнена эвтектической горизонталью, как показано на рисунке 4.3, б. Методом РСФА показано наличие на дифрактограмме, помимо линий цинка, двух сильных линий η -фазы (411) и (550) с d/n соответственно 0,214 нм и 0,127 нм.

Таблица 4.2 – Параметры обработки спектров, полученных с поверхностного слоя ГЦ покрытия в точках 1-3 на рисунке 4.3, а (все результаты – в масс. %)

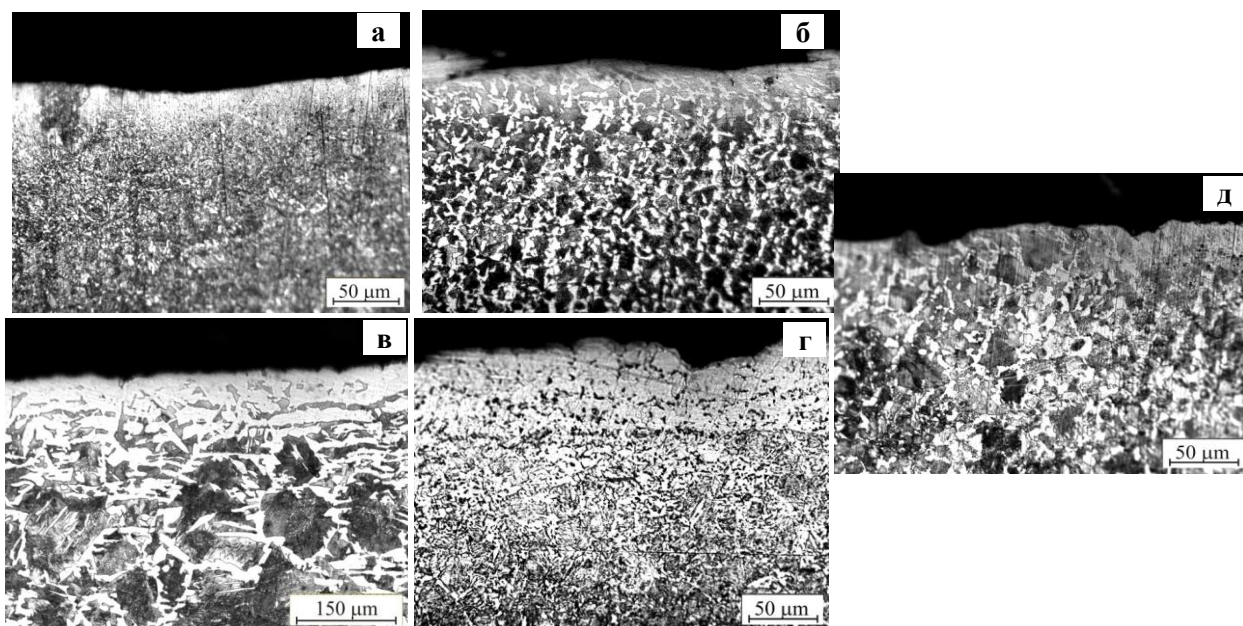
Спектр	O	Fe	Zn	Итог	Фазы
Спектр 1	3,10	0,62	96,28	100	η
Спектр 2	2,87	0,65	96,48	100	η
Спектр 3	2,99	-	97,01	100	Zn

Было показано, что строение гальванических покрытий (Рисунок 4.4) имеет более однородную, чем горячие покрытия структуру.



а – 30Г2 («М»); б – 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д – 37Г2С («К»)
Рисунок 4.4 – Микроструктура гальванического покрытия на сталях

ТДЦ покрытие (Рисунок 4.5) не содержало выраженных фазовых слоев, о его наличии можно было судить по меньшей степени травимости поверхности из-за ее насыщения цинком.



а – 30Г2 («М»); б – 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д – 37Г2С («К»)
Рисунок 4.5. Микроструктура термодиффузионного покрытия на сталях

Для выявления фазового состава ГВЦ и ТДЦ покрытий были проведены рентгеноструктурные исследования. В таблице 4.3 приведены результаты РСФА ТДЦ покрытия, в которой показано, что ТДЦ покрытие состоит из Γ фазы, имеющей сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазы с гексагональной кристаллической решеткой. Выявлены также сильные линии оксида цинка ZnO.

Таблица 4.3 – РСФА термодиффузионных цинковых покрытий

№ линии	Интенсивность линии, отн. единицы	$2\theta^\circ$	d_{hkl}/n , нм (эксперимент)	d_{hkl}/n табличные (интенсивность линии)						
				α -Fe, ОЦК $a=0,287$ нм	Индексы ин-терференции, hkl	Γ , кубич. $a=0,899$ нм	Индексы ин-терференции, hkl	δ_1 , гексагон. $a=0,128$, $c=0,574$ нм	Индексы ин-терференции, hkl	ZnO, гексагон. $a=0,325$ нм $c=0,521$ нм
1	20	37,2	0,282							0,282 (71)
2	20	40,3	0,260			0,258 (70)	310			0,260 (56)
3	20	42,4	0,247					0,247 (7)	235	0,248 (100)
4	20	43,8	0,240					0,244 (4)	04 11	
5	10	44,9	0,234					0,235 (4)	146	
6	20	48,3	0,219					0,219 (45)	154	
7	50	50,0	0,212			0,211 (100)	330	0,214 (100)	330	
8	20	51,2	0,208					0,210 (31)	241	
9	100	52,5	0,203	0,2027 (100)	110			0,204 (7)	05 11	
10	10	54,0	0,197					0,199 (10)	249	
11	20	55,7	0,191			0,190 (70)	421			0,191 (29)
12	40	77,3	0,144	0,1433 (20)	200	0,145 (50)	611			0,141 (6)
13	20	94,2	0,122	-	-	0,121 (100)	721			0,123 (5)
14	50	99,7	0,117	0,117 (40)	211	0,119 (50)	722			0,118 (3)
15	10	109,5	0,110	-	-	0,110 (70)	820			0,109 (10)
16	40	124,1	0,101	0,1013 (10)	220	0,103 (70)	832			0,104 (10)

Микрорентгеноспектральный анализ ТДЦ покрытия в поперечном сечении шлифа (Рисунок 4.6, Таблица 4.4) подтвердил результаты РСФ-анализа (Таблица 4.3). Выявлены две зоны покрытия, соответствующие по химическому составу фазам δ_1 и Γ , имеющим соответственно гексагональную и кубическую решетку. Примыкающий к Γ -фазе слой α -фазы основного металла был обогащен цинком. В то же время, в поверхностном слое покрытия по результатам МРСА выявлен кислород в связанном в оксид ZnO виде, что допустимо в условиях термодиффузионного цинкования в относительно невысоком вакууме.

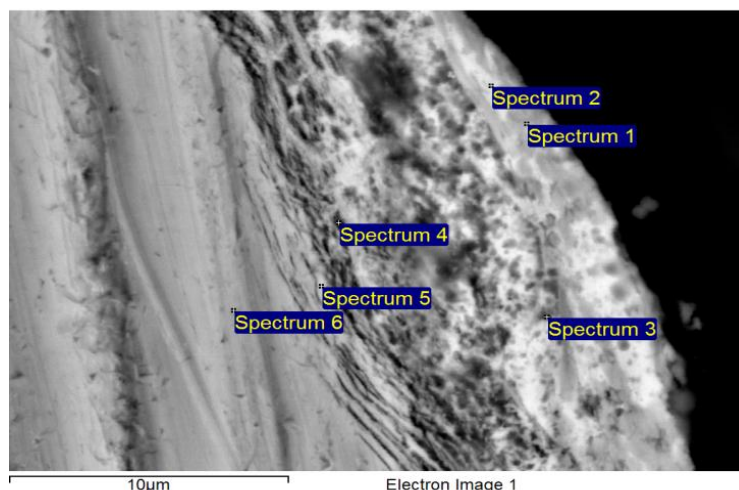
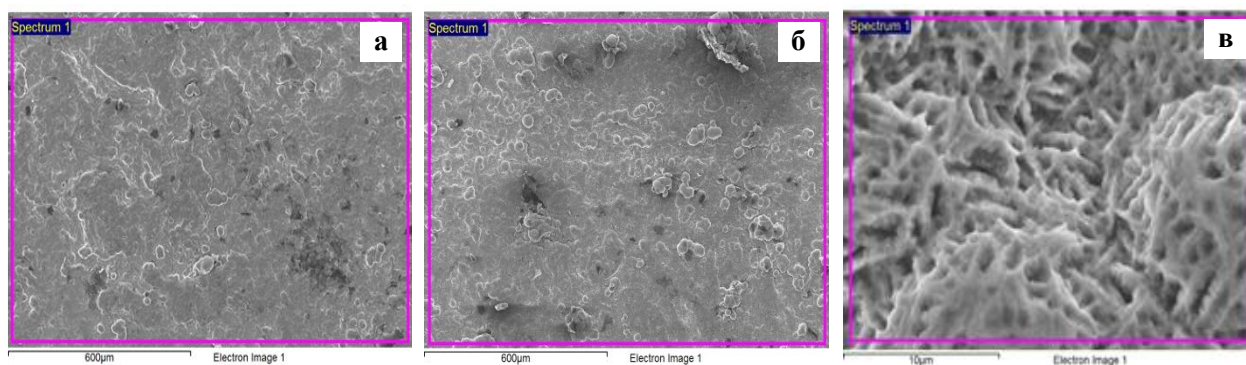


Рисунок 4.6 – Микроструктура термодиффузионного цинкового покрытия

Таблица 4.4 – Параметры обработки спектров, полученных с точек 1-6 ТДЦ покрытия на рисунке 4.5 (все результаты – в масс. %)

Спектр	O	Si	Mn	Fe	Zn	Итого	Фаза
Спектр 1	9,70	-	-	4,53	85,77	100,00	ZnO
Спектр 2	5,46	-	-	11,15	83,39	100,00	δ_1
Спектр 3	4,17	-	0,58	21,47	73,78	100,00	Γ
Спектр 4	3,70	-	0,95	68,24	27,11	100,00	α
Спектр 5	-	0,29	0,80	89,82	9,09	100,00	α
Спектр 6	-	-	1,37	96,85	1,78	100,00	α
Макс.	9,70	0,29	1,37	96,85	85,77	-	-
Мин.	3,70	0,29	0,58	4,54	1,78	-	-

Результаты РСФА гальванического покрытия приведены в таблице 4.5; на дифрактограмме выявлены линии цинка и оксида цинка ZnO на поверхности. Микроанализ покрытия (Таблица 4.6) с трех фрагментов структуры, снятых интегрально со всей поверхности фрагмента (Рисунок 4.7, а–в) с последующим усреднением по всем точкам измерения на этой площади, подтвердил присутствие на ней цинка и кислорода.



а – спектр 1; б – спектр 2; в – спектр 3

Рисунок 4.7 – Фрагменты анализируемой поверхности ГВЦ покрытия

Таблица 4.5 – РСФА гальванических цинковых покрытий

№ линии	Интенсивность линии, отн. единицы	2θ	d_{hkl}/n (эксперимент)	α -Fe, ОЦК $a=0,287\text{нм}$	Индексы интерференции, hkl	d_{hkl}/n (табличные)		
						Zn, гексагон $a=0,266\text{нм}$ $c=0,495\text{нм}$	Индексы интерференции, hkl	ZnO, гексагон. $a=0,325\text{нм}$ $c=0,521\text{нм}$
1	10	36,6	0,285					0,282 (71)
2	40	42,4	0,248			0,246 (25)	002	0,247 (100)
3	80	45,6	0,231			0,230 (20)	100	
4	100	50,7	0,209			0,208 (100)	101	
5	60	52,4	0,203	0,201 (100)	110			0,191 (29)
6	60	64,1	0,169			0,168 (14)	102	0,163 (40)
7	20	77,3	0,143	0,143 (20)	200			0,141 (6)
8	40	83,6	0,134					0,136 (14)
9	80	84,4	0,133			0,133 (18)	110	
10	70	99,6	0,117	0,117 (40)	211			
11	40	101,8	0,116			0,117 (12)	112	
12	60	105,6	0,113			0,112 (8)	201	
13	40	117,6	0,105			0,104 (2)	202	0,104 (10)
14	40	124,1	0,101	0,101(10)	220			

Таблица 4.6 – Параметры обработки спектров, полученных с фрагментов 1–3 ГВЦ покрытия на рисунке 4.6

Спектр	O	Si	Cr	Al	Fe	Zn	Итог	Фаза
Спектр 1	3,18	0,25	0,35	0,50	-	95,72	100,00	Zn/ZnO
Спектр 2	4,50	0,42	0,31	0,42	0,64	93,71	100,00	Zn/ZnO
Спектр 3	3,47	-	0,44	-	0,62	95,47	100,00	Zn/ZnO
Макс.	4,50	0,42	0,44	0,50	0,64	95,72	-	-
Мин.	3,18	0,25	0,31	0,42	0,62	93,71	-	-

Средняя толщина покрытия ГЦ составила $T = 95$ мкм, что на 55 мкм больше толщины покрытия ТДЦ и на 75 мкм толщины покрытия ГВЦ. В то же время, сравнивая значения толщины покрытия в зависимости от материала основы, отметим, что существенного различия не наблюдается.

Оценка равномерности покрытий проводилась на основе определения среднего отклонения от среднеарифметического значения толщины покрытия, выраженного в процентах (F , %). Более равномерными цинковыми покрытиями оказались ТДЦ и ГВЦ покрытия с F равными 5,4% и 6,2%, соответственно. ГЦ-покрытие можно считать недостаточно равномерным с отклонением от среднего значения 10,5%.

Результаты измерения микротвердости покрытий на образцах разных марок сталей приведены в таблице 4.7. Показано, что ТДЦ покрытие за счет присутствия в поверхностных слоях δ_1 -фазы оказалось более твердыми. Из таблицы также видно, что в рамках одной технологии нанесения цинкового

покрытия его твердость для разного материала подложки меняется незначительно. Далее при расчете комплексного показателя будут использованы средние значения твердости.

Установлено, что цинковое покрытие, полученное по технологии ТДЦ, обладает повышенной износостойкостью в сравнении с ГВЦ покрытием. После 30-ти циклов навинчивания муфты с ТДЦ покрытием отмечается уменьшение натяга резьбы на 1,5 мм, с ГВЦ покрытием – на 2,6 мм, с ГЦ покрытием – на 4,3 мм. При этом размер натяга резьбы на первых двух муфтах остался в пределах допуска, а результаты измерения последней превысили это значение. Кроме того, на муфтах с ТДЦ и ГВЦ покрытиями имеются разрушения по вершинам резьбы. На муфте с цинковым покрытием, полученным горячим способом, наблюдается полное разрушение покрытия.

Таблица 4.7 – Твердость цинковых покрытий разной технологии нанесения

Материал		Твердость покрытия, HV0,02		
№ режима ТО	Марка стали	ГВЦ	ТДЦ	ГЦ
1	30Г2	93	332	59
2	37Г2Ф	89	321	61
3	45	92	319	58
4	30Г2	91	329	62
5	37Г2С	92	325	60
Средние значения:		91	325	60

Результаты трибологических испытаний показывают (Рисунок 4.8, а-б), что горячее покрытие на пути трения $L=40-120$ м характеризуется большими значениями приведенного износа $\Delta m/L=(57,3-89,1)\cdot 10^{-3}$ мг/м и коэффициента трения ($f=0,60-0,56$) по сравнению с ГВЦ и ТДЦ покрытиями. При увеличении пути трения до $L=200$ и $L=240$ м у образца, подвергнутого горячему цинкованию, приведенный износ снижается соответственно до $\Delta m/L=38,9\cdot 10^{-3}$ мг/м и $\Delta m/L=16,3\cdot 10^{-3}$ мг/м, а коэффициент трения уменьшается до $f=0,43-0,44$.

В рассматриваемых условиях сухого трения скольжения на воздухе при относительно небольшой нормальной нагрузке ($N = 49$ Н) у образцов из стали 30Г2 с ГВЦ и ТДЦ покрытиями наблюдается такая кинетика изнашивания, при которой существенную роль играют поверхностные окислы. Присутствующие до испытаний и возникающие в результате трибохимических реакций окислы эффективно экранируют контактирующие поверхности и препятствуют их адгезионному взаимодействию. Вследствие этого изнашивание покрытий ГВЦ и ТДЦ на отрезке пути трения ($L=40-$

120 м) характеризуется малой интенсивностью разрушения по сравнению с ГЦ, в котором исходно окислы цинка не наблюдались. При испытании на трение скольжения ГЦ покрытия в значительной степени развиваются процессы схватывания мягкой эвтектики ($\eta+Zn$) с материалом контртела, при котором разрушение покрытия является, главным образом, следствием образования и разрыва металлических связей. Негативную роль играет также выкрашивание хрупкой ζ -фазы. Дальнейшее увеличение пути трения ($L=120-200$ м) приводит к износу оксидных слоев на ГВЦ и ТДЦ покрытиях, включению в процесс соответственно мягкого Zn и твердых δ_1 и Γ фаз и, как следствие, к ускорению износа в первом случае и замедлению во втором. В процесс изнашивания ГЦ покрытия включаются слои δ_1 и Γ фаз, и износ, как и у ТДЦ покрытия замедляется. Последующее увеличение пути трения ($L=200-240$ м) приводит к постепенному сближению приведенного износа разных покрытий, так как начинает проявляться влияние металла основы. Таким образом, адгезионное изнашивание горячего покрытия характеризуется более быстрым разрушением по сравнению с изнашиванием покрытий ГВЦ и ТДЦ с окисленным поверхностным слоем. Полученные результаты имеют хорошую корреляцию приведенного износа со значениями твердости покрытий (Таблица 4.7) в отличие от коэффициента трения, который зависит от совокупности факторов. В дальнейшем при расчете комплексного показателя качества покрытий будет использована эта характеристика, как наиболее отвечающая требованиям эксплуатации резьбовых соединений, причем, на отрезке пути $L=120$ м, длина которого обусловлена необходимостью исключить влияние основы на результаты испытаний. На этой стадии испытаний коэффициент трения f ГЦ покрытия оказался равен 0,56, ГВЦ – 0,47, а ТДЦ – 0,42.

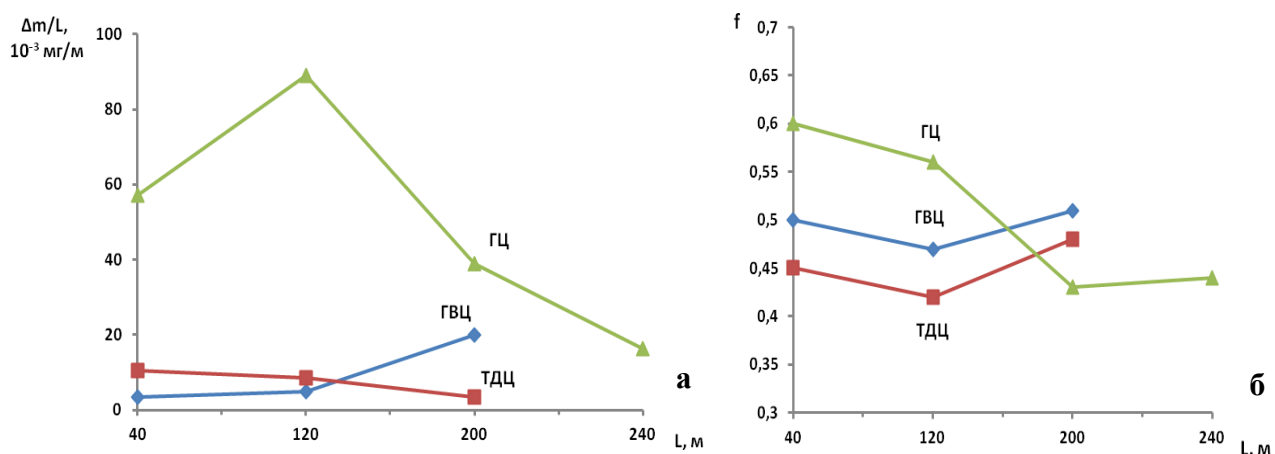


Рисунок 4.8 – Зависимости приведенного весового износа $\Delta m/L$ от пути трения L (а) и коэффициента трения f от пути трения L (б) при последовательных испытаниях на трение скольжения стали 30Г2 с цинковыми покрытиями

Результаты исследования питтинговой коррозии (ПК) цинковых покрытий разной технологии нанесения, полученные на стали 30Г2 группы прочности «Л», представлены на рисунке 4.9, а.

Кривые ПК цинкового покрытия всех исследованных видов, а также зависимость потенциалов E_{no} и разности потенциалов ΔE от вида покрытия подтвердили, что наиболее стойким к ПК является ГВЦ покрытие, а менее стойким следует считать ГЦ покрытие. Электрохимические исследования показали, что средние значения потенциалов питтингообразования E_{no} , представленные в виде диаграмм (Рисунок 4.9, б), для ГЦ, ГВЦ и ТДЦ покрытий равны соответственно – 0,98; – 0,70; и – 0,79 В. Основной причиной повышенной питтингостойкости ТДЦ и ГВЦ покрытий можно считать более быструю их пассивируемость в присутствии оксидов цинка. Следует также отметить, что сопротивление питтинговой коррозии всех исследованных трубных сталей без покрытий достаточно низкое: число образующихся питтингов более чем в 20 раз выше, чем на сталях с покрытиями.

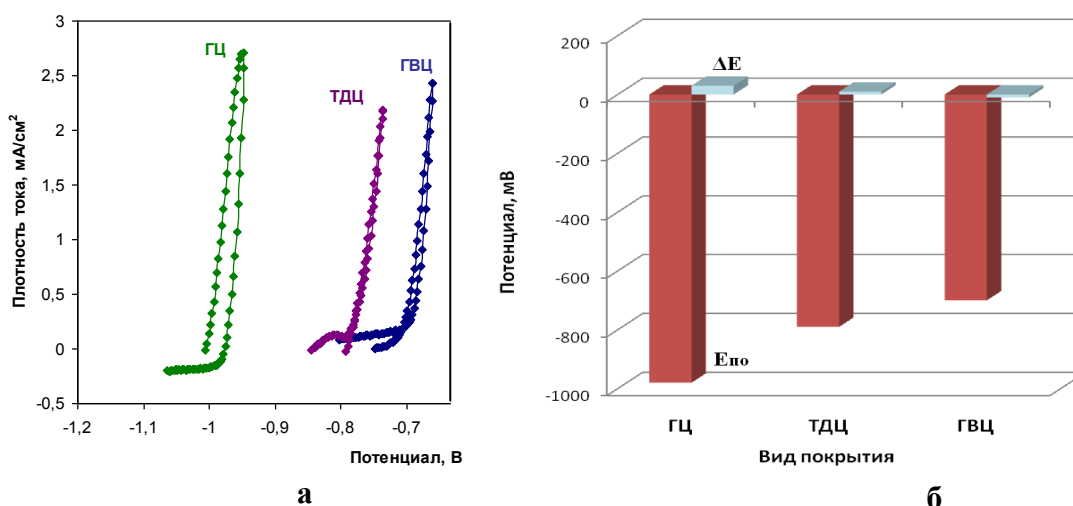


Рисунок 4.9 – Кривые ПК покрытий разной технологии нанесения на стали 30Г2 (а); диаграмма E_{no} и ΔE (б)

При проведении оценки прочности сцепления (адгезии) покрытия с основой методом нагрева ни на одном из трех образцов не было обнаружено вздутий или отслаиваний покрытия, что недопустимо в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302-88. На основании этого было принято, что в условиях данного эксперимента адгезия всех исследованных покрытий достаточно высокая, и данный показатель для них имеет значение, равное 1.

При определении пористости покрытия методом погружения в специальный водный раствор на поверхности образца с гальваническим цинковым покрытием обнаружены окрашенные точки, свидетельствующие о наличии пор. На контролируемой поверхности образцов с другими видами

цинкового покрытия пор не обнаружено. Будем считать в дальнейшем, что для ГЦ и ТДЦ покрытий показатель пористости равен 1, для ГВЦ – 0.

В пятой главе на основе результатов исследований свойств цинковых покрытий разной технологии нанесения проведен расчет комплексного показателя качества, как критерия эксплуатационной надежности цинковых покрытий. Рассчитанные коэффициенты весомости свойств, определенные экспертным и аналитическим методом (методом частных статистик) сопоставлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Коэффициенты весомости, полученные разными методами

Методики	Толщина	Равномерность	Износостойкость	Коррозионная стойкость	Микротвердость	Прочность сцепления с основой	Пористость покрытия
Метод экспертного опроса	0,166	0,158	0,193	0,159	0,101	0,131	0,092
Метод частных статистик 1	0,120	0,150	0,110	0,070	0,180	0	0,370
Метод частных статистик 2	0,090	0,120	0,310	0,050	0,140	0	0,290

Как следует из таблицы 5.1, весовой коэффициент показателя «прочность сцепления с основой», рассчитанный по методу частных статистик, оказался равным нулю. В квалиметрии введено понятие о незначимых коэффициентах весомости. В нашем случае физический смысл этого допущения можно охарактеризовать следующим образом: свойства, для которых весовые коэффициенты оказались равными нулю, не влияют на качество или эксплуатационную надежность цинкового покрытия в целом.

При установлении взаимосвязи единичных показателей свойств (ЕПС) с комплексным показателем качества K использовали арифметическое выражение (5.1).

$$K = \left[\left(\frac{x_i^T}{x_n^T} \right)^b \alpha_i^T \right] \beta_i^T + \left[\left(\frac{x_i^Э}{x_n^Э} \right)^b \alpha_i^Э \right] \beta_i^Э + \left[\left(\frac{x_i^Ф}{x_n^Ф} \right)^b \alpha_i^Ф \right] \beta_i^Ф, \quad (5.1)$$

$$\text{где } \begin{cases} |x_i| < |x_n| \Rightarrow b = +1 \\ |x_i| > |x_n| \Rightarrow b = -1 \\ |x_i| = |x_n| \Rightarrow b = 0 \end{cases}$$

$x_i^T, x_i^Э, x_i^Ф$ – ЕПС, экспериментально определенные значения технологических, эксплуатационных и физико-механических свойств, соответственно;

$x_n^T, x_n^Э, x_n^Ф$ – нормативные значения показателей свойств;

$\alpha_i^T, \alpha_i^Э, \alpha_i^Ф$ – коэффициенты весомости ЕПС в каждой группе технологических, эксплуатационных и физико-механических свойств;

$\beta_i^T, \beta_i^{\mathcal{E}}, \beta_i^{\Phi}$ – коэффициенты весомости группы показателей технологических, эксплуатационных и физико-механических характеристик.

Выражение (5.1) представляет собой двухступенчатую систему оценки качества, учитывающую весомость как единичных показателей, так и группы показателей на основе экспертного опроса.

При использовании коэффициентов весомости, вычисленных аналитическим методом, групповые весовые коэффициенты не принимаются в расчет, и оценка комплексного показателя ведется по формуле (5.2).

$$K = \left(\frac{x_i^T}{x_n^T} \right)^b \alpha_i^T + \left(\frac{x_i^{\mathcal{E}}}{x_n^{\mathcal{E}}} \right)^b \alpha_i^{\mathcal{E}} + \left(\frac{x_i^{\Phi}}{x_n^{\Phi}} \right)^b \alpha_i^{\Phi} \quad (5.2)$$

Таким образом, для расчета значений показателя K были использованы следующие данные: коэффициенты весомости (Таблица 5.1), экспериментальные значения ЕПС и нормативные показатели свойств (Таблица 5.2). Для каждого вида покрытия комплексный показатель рассчитывался дважды, так как показатель износостойкости определяли двумя способами, согласно таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Данные для расчета частных критериев качества цинковых покрытий

Наименование и единица измерения ЕПК	Обозначение	Значения ЕПС			
		Расчетное (экспериментальное)			Нормативное
		ГВЦ	ГЦ	ТДЦ	
1. Технологические характеристики					
Толщина покрытия, мкм	Т	21,0	96,0	41,0	60,0
Равномерность покрытия, %	F	6,2	10,5	5,4	5,0
2. Эксплуатационные характеристики					
Износостойкость: 1) изменение натяга резьбы после 30 С-Р, мм 2) коэффициент трения скольжения на пути трения L=120 м.	1) ΔА 2) f	1) 2,6 2) 0,47	1) 4,3 2) 0,56	1) 1,5 2) 0,42	1) 0,5 2) 0,25
Питтингоустойчивость (потенциал питтингообразования), В	E _{по}	-0,700	-0,980	-0,790	-0,520
3. Физико-механические характеристики					
Твердость, единиц HV0,02	М	91,0	60,0	327,0	520,0
Прочность сцепления с основой, балл	P	1	1	1	1
Пористость покрытия, балл	R	0	1	1	1

Подставив значения ЕПС в выражение (5.1), получили значения K для гальванического цинкового покрытия:

$$1) K_{\text{ГВЦ}} = \left[\frac{21}{60} \times 0,51 + \frac{5,0}{6,2} \times 0,49 \right] \times 0,32 + \left[\frac{0,5}{2,6} \times 0,55 + \frac{-0,520}{-0,700} \times 0,45 \right] \times 0,35 +$$

$$+ \left[\frac{91}{520} \times 0,31 + \frac{1}{1} \times 0,40 + \frac{0}{1} \times 0,29 \right] \times 0,32 = 0,48;$$

$$2) K_{\text{ГВЦ}} = \left[\frac{21}{60} \times 0,51 + \frac{5,0}{6,2} \times 0,49 \right] \times 0,32 + \left[\frac{0,25}{0,47} \times 0,55 + \frac{-0,520}{-0,700} \times 0,45 \right] \times 0,35$$

$$+ \left[\frac{91}{520} \times 0,31 + \frac{1}{1} \times 0,40 + \frac{0}{1} \times 0,29 \right] \times 0,32 = 0,55.$$

Расчеты значений показателя K свидетельствуют о хорошей сопоставимости результатов, полученных с использованием методики оценки износостойкости заводским методом и лабораторным, вследствие чего в дальнейших расчетах будем использовать значения f , вычисленные методом трибологических испытаний.

Для покрытия, полученного горячим способом:

$$K_{\text{ГЦ}} = \left[\frac{60}{96} \times 0,51 + \frac{5,0}{10,5} \times 0,49 \right] \times 0,32 + \left[\frac{0,25}{0,56} \times 0,55 + \frac{-0,520}{-0,980} \times 0,45 \right] \times 0,35 +$$

$$+ \left[\frac{60}{520} \times 0,31 + \frac{1}{1} \times 0,40 + \frac{1}{1} \times 0,29 \right] \times 0,32 = 0,58;$$

для термодиффузионного покрытия:

$$K_{\text{ТДЦ}} = \left[\frac{41}{60} \times 0,51 + \frac{5,0}{5,4} \times 0,49 \right] \times 0,32 + \left[\frac{0,25}{0,42} \times 0,55 + \frac{-0,520}{-0,840} \times 0,45 \right] \times 0,35 +$$

$$+ \left[\frac{327}{520} \times 0,31 + \frac{1}{1} \times 0,40 + \frac{1}{1} \times 0,29 \right] \times 0,32 = 0,76.$$

Расчеты показателя K на основе аналитического метода вычисления весовых коэффициентов показали следующие результаты:

Для гальванического цинкового покрытия:

$$K_{\text{ГВЦ}} = \frac{21}{60} \times 0,09 + \frac{5}{6,2} \times 0,12 + \frac{0,25}{0,47} \times 0,31 + \frac{-0,520}{-0,700} \times 0,05 + \frac{91}{520} \times 0,14 + \frac{1}{1} \times 0 + \frac{0}{1} \times 0,29 = 0,35;$$

для покрытия, полученного горячим способом:

$$K_{\text{ГЦ}} = \frac{60}{96} \times 0,09 + \frac{5}{10,5} \times 0,12 + \frac{0,25}{0,56} \times 0,31 + \frac{-0,520}{-0,980} \times 0,05 + \frac{60}{520} \times 0,14 + \frac{1}{1} \times 0 + \frac{1}{1} \times 0,29 = 0,58;$$

для термодиффузионного покрытия:

$$K_{\text{ТДЦ}} = \frac{41}{60} \times 0,09 + \frac{5}{5,4} \times 0,12 + \frac{0,25}{0,42} \times 0,31 + \frac{-0,520}{-0,790} \times 0,05 + \frac{327}{520} \times 0,14 + \frac{1}{1} \times 0 + \frac{1}{1} \times 0,29 = 0,77.$$

С учетом линейного характера уравнения комплексного показателя качества, опыта эксплуатации резьбовых соединений НКТ и муфт на практике и по аналогии со шкалой Харрингтона в работе была предложена следующая шкала градации свойств цинковых покрытий:

- 1) 0...0,20 – низкое качество;
- 2) 0,21...0,40 – качество ниже среднего;
- 3) 0,41...0,60 – среднее качество;
- 4) 0,61...0,80 – качество выше среднего;
- 5) 0,81...1,0 – высокое качество.

Сопоставив рассчитанные комплексные показатели с предложенной шкалой, следует считать наиболее надежным в эксплуатации ТДЦ покрытие (выше среднего качества), наименее надежным ГВЦ покрытие (ниже среднего качества), а ГЦ покрытие – покрытием среднего уровня надежности (среднего качества). Учитывая результаты расчетов и принимая во внимание требования отечественных и зарубежных стандартов, ТДЦ покрытие можно рекомендовать как наиболее надежное в эксплуатации для резьбовых соединений НКТ и муфт нефтяного сортамента.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована структура и свойства трех видов промышленных цинковых покрытий на трубных сталях 45, 30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С разной группы прочности. Показано, что покрытия имеют существенные различия по толщине, твердости, коррозионной стойкости и структуре, но при одинаковой технологии цинкования значения этих показателей практически не зависят от металла основы.

2. Показано, что фазовый состав слоев ГЦ покрытия в основном соответствует диаграмме состояния Fe-Zn, но имеет некоторые отличия: в покрытии не наблюдается фаза Γ_1 , но отмечается наличие области гомогенности промежуточной η -фазы, которая предположительно образуется по перитектической реакции из жидкой и ζ фаз и находится на поверхности покрытия в составе наноразмерной эвтектики η +Zn.

3. Выполнены рентгеноструктурные исследования ГВЦ и ТДЦ покрытий, показавшие, что они отличаются фазовым составом: ТДЦ покрытие содержит Γ -фазу, имеющую сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазу с гексагональной кристаллической решеткой, а также оксиды цинка ZnO. ГВЦ покрытие состоит из цинка, частично в окисленном виде.

4. Установлена причина высокой адгезионной износостойкости ТДЦ покрытия, имеющего минимальные значения приведенного весового износа $\Delta m/L$ и коэффициента трения f , связанная с присутствием в поверхностных слоях покрытия, помимо оксидов цинка, выполняющих роль смазки, твердой δ_1 -фазы.

5. Объяснена низкая стойкость к питтинговой коррозии ГЦ покрытия присутствием на его поверхности фаз Zn, η и ζ разного химического состава

и электрохимических свойств, а также отсутствием однородного слоя оксидов цинка.

6. Разработана методика комплексной оценки качества цинковых покрытий и предложена шкала градации их свойств, согласно которой ТДЦ покрытие следует отнести к покрытиям с повышенной эксплуатационной надежностью и рекомендовать его использование как стандартизированную технологию для муфт и НКТ в нефтедобывающей промышленности.

7. Разработаны рекомендации по повышению эксплуатационной надежности цинковых покрытий путем дополнительного окисления поверхности покрытия после его нанесения, заключающиеся в дополнительном окислении поверхности ТДЦ покрытий (имеется акт использования разработки – Приложение 1) и обязательном пассивировании ГВЦ покрытий, что повышает их адгезионную износостойкость и коррозионные свойства.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Чижов И.А. Влияние технологии цинкования муфт насосно-компрессорных труб в нефтедобывающей промышленности на структуру и свойства покрытий. / И.А. Чижов, Е.А. Меркушкин, П.А. Пачколина, В.В. Березовская // Наука и образование (электронный журнал). – 2013. – № 4. – С. 8–29. DOI: [10.7463/0413.0559838](https://doi.org/10.7463/0413.0559838). (1,38 п.л./0,7 п.л.).
2. Чижов И.А. Оценка эксплуатационных свойств цинковых покрытий на муфтах насосно-компрессорных труб. / И.А. Чижов, В.В. Березовская, А.В. Макаров, Ю.В. Худорожкова // Обработка металлов. – 2013. – № 1. – С. 26–31. (0,38 п.л./0,13 п.л.).
3. Чижов И.А. Комплексный подход к оценке качества цинковых покрытий на муфтах насосно-компрессорных труб на основе исследования их структуры и свойств / И.А.Чижов, П.А. Пачколина // Металлург. – 2013. – № 11. – С. 94–98. (0,31 п.л./0,25 п.л.).

Другие публикации:

4. Чижов И.А. Формирование комплексного подхода в оценке эффективности инноваций при выводе на рынок трубной продукции / И.А. Чижов, О.В. Мезенцева, В.В. Березовская // Теория и практика коммерческой деятельности: материалы IX Межрегиональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, ГОУ ВПО «КГТЭИ». Красноярск, 2008. – С. 137–140. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
5. Чижов И.А. Защитные покрытия – инструмент повышения конкурентных преимуществ российской трубной продукции / И.А. Чижов, В.В. Березовская

// Сборник трудов VII Международной научно-практической конференции. Екатеринбург, 2008. – С. 26–30. (0,38 п.л./0,19 п.л.).

6. Чижов И.А. Эффективность диффузионного цинкования резьбовой поверхности муфт насосно-компрессорных труб для добычи нефти / И.А. Чижов, В.В. Березовская // Сборник трудов X Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2009. – С. 404–406. (0,19 п.л./0,12 п.л.).

7. Чижов И.А. Анализ технологии термодиффузионного цинкования муфт для НКТ на ОАО «ПНТЗ» // Сборник научных статей XI Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых, УрФУ. Екатеринбург, 2010. – С. 237–239. (0,19 п.л.).

8. Чижов И.А. Методика технико-экономического обоснования выбора покрытия для муфт НКТ в нефтедобывающей промышленности // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ РАН «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, 2011. – С. 229–231. (0,19 п.л.).

9. Чижов И.А. Изучение питтинговой коррозии на примере сталей НКТ с различными защитными покрытиями / И.А. Чижов, Е.А. Меркушкин, Д.Е. Молчанов // Сборник научных трудов XII Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых УрФУ. Екатеринбург, 2011. – С. 334–336. (0,19 п.л./0,11 п.л.).

10. Чижов И.А. Управление качеством и стоимостью цинкового покрытия муфт насосно-компрессорных труб для добычи нефти / И.А. Чижов, В.В. Березовская // Актуальные проблемы физического металлосведения сталей и сплавов: материалы международной конференции XXI Уральской школы металлосведов-термистосв. Магнитогорск, 2012. – С. 101–102. (0,13 п.л./0,08 п.л.).

11. Чижов И.А. Методика управления качеством и стоимостью цинкового покрытия муфт насосно-компрессорных труб // Инновации в материаловосведении и металлургии: материалы I международной интеракт. научно-практической конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 56–59. (0,25 п.л.).

12. Чижов И.А. Структура и свойства Zn-покрытий разной технологии нанесения на трубную сталь 30Г2 / И.А. Чижов, П.А. Пачколина, Ю.В. Худорожкова // Сборник научных трудов XIII Международной научно-технической уральской школы-семинара молодых ученых-металлосведов. Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 303-306. (0,25 п.л./0,12 п.л.).

13. Чижов И.А. Влияние технологии цинкования трубных сталей на структуру и свойства покрытий / И.А. Чижов, П.А. Пачколина, В.В. Березовская // Инновации в материаловосведении и металлургии: материалы II международной интеракт. научно-практической конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. – С. 106–109. (0,25 п.л./0,14 п.л.).