

На правах рукописи



Кулемина Алёна Александровна

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРО-
ТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ОТЖИГЕ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ИХ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ**

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Тюмень - 2021

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский индустриальный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Ковенский Илья Моисеевич

Официальные оппоненты: **Пугачева Наталия Борисовна**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник.
Нефедьев Сергей Павлович, кандидат технических наук, ООО "Завод смазочных материалов "ОКТАМИКС" г. Магнитогорск, директор

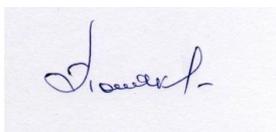
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»

Защита состоится 17 июня 2021 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.111.05 на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» по адресу: 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, малый актов зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте <https://magtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Полякова Марина Андреевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Электроосажденные покрытия широко используются в качестве основного способа защиты материалов и придания декоративного вида деталям и узлам различного назначения. Основными металлами для нанесения покрытий в отечественной и зарубежной практике являются никель, хром, цинк, кадмий, олово, свинец, индий, серебро, золото и сплавы на их основе. Однако, работ, направленных непосредственно на повышение коррозионной стойкости поверхности изделий нефтегазового машиностроения, работающих в сложных природно-климатических условиях, значительно меньше, и большая часть их посвящена проблемам общего машиностроения.

Особенностью эксплуатации оборудования в условиях нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири является агрессивность не только почвенной среды, но и продукта перекачки – водонефтяной насыщенной газами смеси. Согласно литературным данным, из множества факторов, которые оказывают воздействие на степень активности коррозионной среды, самым значительным считается соотношение нефти и попутно добываемой воды. При увеличении содержания попутно добываемой воды в водонефтяной эмульсии происходит раздел сред, и вода становится обособленной фазой. Сама по себе нефть не является коррозионно-активной, но попутно добываемые воды оказывают существенное воздействие на оборудование промыслов. В то же время вопросы создания антикоррозионных слоев с применением электролитических покрытий изучались эпизодически.

Вследствие этого представляется целесообразным проведение расширенных исследований с использованием электролитических покрытий, адаптированных к эксплуатации в реальных природно-климатических условиях. Такой подход позволит расширить область применения электроосажденных покрытий и получить новые данные об их структуре, механических и коррозионных свойствах.

Данная диссертационная работа имеет теоретическое и практическое значение и являющейся актуальной.

Степень разработанности темы

Вопросами использования электроосажденных металлов для защиты от коррозии занимались многие исследователи. Широко изучен вопрос применения таких металлов, как никель, хром, цинк и кадмий в качестве защитных покрытий [А.М. Ямпольский, И.М. Ковенский, О.Б. Гирич, Г.В. Халдеев, В.В. Поветкин, Е.В. Проскуркин, С.Ю. Киреев и др.]. Однако, все исследования проводили с применением стандартных сред, учитывающих только pH . Сведений о проведении исследований в реальных природно-климатических условиях с учетом минерализации коррозионной среды в литературе не представлено. Не так давно сплавы никеля с молибденом также стали интересовать специалистов с точки зрения замены хромовых покрытий [J. Halim, M.G. Pavlović, Nitin P. Wasekar, B. Łosiewicz u др.]. При этом основные исследования связаны с износостойкостью и отчасти коррозионной стойкостью этих покрытий. Малоизученным остается вопрос влияния отжига на коррозионную стойкость покрытий.

Цель и задачи работы

Целью работы является исследование структурных и фазовых превращений электроосажденных металлов и сплавов в процессе получения и отжига, а также их влияние на защитные свойства покрытий.

К основным решаемым **задачам** относятся следующие:

1. Выявить особенности структурных и фазовых превращений при электроосаждении покрытий металлами: цинком, кадмием, хромом, никелем, а также сплавами никеля с молибденом.

2. Определить влияние состава и структуры на внутренние напряжения и коррозионную стойкость электроосажденных покрытий металлами цинком, кадмием, хромом, никелем и сплавами никеля с молибденом.

3. Установить характер воздействия термической обработки на формирование структуры и свойств электроосажденных покрытий металлами цинком, кадмием, хромом, никелем и сплавами никеля с молибденом.

4. Определить условия электроосаждения и отжига, позволяющие получать покрытия с улучшенными коррозионными свойствами для эксплуатации в природно-климатических условиях Западной и Восточной Сибири.

Научная новизна:

1. Научно обоснованы закономерности изменения структуры и свойств покрытий в процессе электроосаждения. При $E < 0,33 E_{np}$ (где E – перенапряжение на катоде, а E_{np} – перенапряжение, соответствующее максимальной плотности тока) в покрытиях образуется моноблочная структура. В условиях осаждения ниже $(0,7-0,6) E_{np}$ формируется субзеренная структура. В электроосажденных покрытиях хромом и никелем, полученных при перенапряжениях $E = 0,9 E_{np}$, образуется ячеистая структура. У электроосажденных покрытий цинком и кадмием даже при высоких перенапряжениях ячеистая структура не формируется. При перенапряжениях близких к предельным сохраняется субзеренная структура. Повышение величины перенапряжения приводит к снижению коррозионной стойкости получаемых покрытий вследствие диспергирования и увеличения активных центров коррозии.

2. Показано, что электроосажденные покрытия хромом и никелем после рекристаллизационного отжига от температуры $0,2T_{пл}$ изменяют ячеистую структуру на субзеренную. Дальнейший отжиг при температуре свыше $0,25T_{пл}$ вызывает аномальный рост рекристаллизованных зерен. Отжиг покрытий хромом и никелем, имеющих после электроосаждения субзеренную структуру, при температурах $0,2T_{пл}$, вызывает полигонизацию, а при повышении температуры – рекристаллизацию. В электролитических покрытиях цинком и кадмием вследствие низкой температуры плавления возврат и рекристаллизация протекают в процессе осаждения.

3. Установлено, что повышение содержания молибдена в покрытиях из сплавов никеля с молибденом приводит к изменению фазового состава в следующей последовательности: кристаллическое состояние (до 25% Mo по массе) – аморфно-кристаллическое (от 25 до 30% Mo) – аморфное (свыше 30% Mo). Аналогичные изменения фазового состава происходят при повышении перенапряжения на катоде при электролизе (при $E = (0,33-0,66)E_{np}$).

4. Показано, что отжиг электролитических покрытий сплавами никеля с молибденом приводит к выделению интерметаллидной фазы при содержании молибдена 25% и более. Это способствует снижению коррозионной стойкости, однако, сплавы с содержанием более 30% молибдена, имеющие аморфное строение, имеют высокую коррозионную стойкость.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. В работе получены данные о зависимости скорости коррозии электролитических покрытий кадмием, цинком, никелем, хромом и сплавами никель-молибден от условий их получения и термической обработки, которые упрощают выбор материалов покрытий в зависимости от условий эксплуатации. Установлено, что одним из ключевых факторов, влияющих на скорость коррозии в попутно добываемой воде нефтяных месторождений, является pH среды. Наилучшей коррозионной стойкостью в попутно добываемых водах с pH 4,6 и суммарной минерализацией 296,234 г/л обладают покрытия цинком и кадмием. В покрытиях никелем и хромом коррозионная стойкость при данных условиях имеет минимальное значение. При увеличении pH и снижении минерализации воды результат обратный: коррозионная стойкость кадмия

и цинка имеет минимальные значения, а у покрытий хромом и никелем - максимальные.

2. Определены условия получения защитных покрытий и проведена промышленная апробация электроосажденных покрытий на нефтепромысловом оборудовании, эксплуатируемом на Кальчинском месторождении. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний ПАО «Тюменские моторостроители» принял рекомендации по внедрению новой технологии получения электролитических покрытий. Внесены изменения в технологию изготовления запорной арматуры (дисковой задвижки), добавлена операция электроосаждения хромом.

3. Разработана установка для определения внутренних напряжений. На установку получено Свидетельство на полезную модель № 26848. Данная установка позволяет оценить тип возникающих внутренних напряжений при получении покрытий методом голографической интерферометрии.

4. Результаты исследований используются при проведении лекционных занятий и лабораторных практикумов в спецкурсов «Функциональные покрытия».

Методология и методы исследования

Исследуемые покрытия получали в лабораторных и заводских условиях. Измерение твёрдости проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3М. Для проведения дифракционных исследований использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7. Структурные исследования проводили с помощью на оптического микроскопа *Olympus GX51F*, электронных микроскопах *JEOL JSM-6510A* (растровая микроскопия) и *Philips CM-12* (просвечивающая микроскопия). Внутренние напряжения определяли на специально разработанной лабораторной установке. Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом путём погружения полученных образцов в стандартные среды и в среды, состоящие из попутнодобываемых вод месторождений Западной и Восточной Сибири (Кальчинское, Еты-Пуровское и Куюмбинское месторождения).

Обработку результатов экспериментов проводили с применением программ *SPSS Statistics, Excel*.

Положения, выносимые на защиту

1. В покрытиях металлами, имеющими различную температуру плавления, при электроосаждении в зависимости от величины предельного тока, формируются различные типы структур – моноблочная, субзёрненная или ячеистая.

2. В процессе отжига покрытий хромом и никелем протекает полигонизация, а затем рекристаллизация, вызывая изменение ячеистой структуры на субзёрненную.

3. В электролитических покрытиях из сплавов никеля с молибденом при повышении содержания молибдена фазовый состав изменяется в последовательности: от кристаллического через аморфно-кристаллическое к аморфному, как при отклонении условий электроосаждения от равновесных.

4. Отжиг электролитических покрытий из сплавов никеля с молибденом, содержащих 25 % молибдена, приводит к выделению интерметаллидной фазы, что способствует снижению коррозионной стойкости. При содержании молибдена более 30% покрытия имеют аморфное строение и сохраняют высокие защитные свойства.

Степень достоверности и апробация результатов

При выполнении работы использовали современные методы физического металловедения. При обработке результатов экспериментов применялись статистические методы обработки. Выводы делались на основе данных полученных взаимодополняющими методами. Все экспериментальные результаты диссертационной работы согласуются с теоретическими положениями, представленными в отечественных и зарубежных источниках.

Основные тезисы диссертации были опубликованы в статьях в рецензируемых журналах, апробированы на конференциях Международного и Всероссийского

уровня. Среди них: Всероссийский конгресс молодых учёных ИТМО (г. Санкт-Петербург, 2016-2019 гг.), Международная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (г. Екатеринбург, 2017-2018 гг.), Уральская школа металлостроителей (г. Киров, 2004, г. Магнитогорск, 2018), Международная конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование» (г. Минск, 2016), Международная конференция «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 2007-2018 гг.); Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (г. Екатеринбург, 2016), «Техника и технологии машиностроения» (г. Омск, 2015), Международная конференция «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (г. Томск, 2018 г), Национальная с международным участием конференция «Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна (опыт, инновации)» (г. Тюмень, 2019), Международная конференция молодых исследователей им. Д.И. Менделеева (г. Тюмень, 2016-2020 гг.).

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, решаемых в диссертационной работе, их реализации, выполнении математического моделирования эксперимента, его проведении; обработке, анализе и обобщении результатов исследований; обсуждении и формулировке положений, выносимых на защиту; подготовке к публикации научных статей и докладов, выступлении на научно-технических конференциях.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 31 работе, из них 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 7 статей опубликованы в изданиях индексируемых в *Scopus* и *Web of Science*. Получен 1 патент РФ (RU 124803) и 1 свидетельство на полезную модель (RU 26848).

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»: п. 2 «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях»; п.3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов»; п.7 «Изучение взаимодействия металлов и сплавов с внешними средами в условиях работы различных технических устройств, оценка и прогнозирование на этой основе работоспособности металлов и сплавов».

Структура и объем диссертации

Общий объем диссертационной работы составляет 133 страницы. В её состав входит введение, четыре главы, заключение, список литературы и три приложения. В основной части диссертационная работа содержит 36 иллюстраций, 13 таблиц, 150 источников литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы цель и задачи исследования, показана актуальность, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** проведён анализ научно-технической литературы, касающейся особенностей формирования структуры электролитических покрытий в процессе получения и термической обработки. Рассмотрены существующие методы защиты от коррозии оборудования, эксплуатируемого в различных средах.

Анализ показывает, что вопросами противокоррозионной защиты оборудования, эксплуатируемого в сложных климатических условиях, занимались многие российские и зарубежные исследователи. В то же время вопросы влияния термической обработки на коррозионные свойства гальванических покрытий исследованы недо-

статочно. Практически во всех работах исследователи проводили ускоренные коррозионные испытания, используя стандартные среды без учёта конкретных условий эксплуатации. Применение подтоварных и попутнодобываемых вод находит отражение в работах, связанных с ингибиторной защитой трубопроводов. Однако, нефтепромысловое оборудование, работающее в условиях добычи углеводородов, испытывает наибольшее коррозионное воздействие. Использовать ингибиторную защиту на этой стадии не представляется возможным. Перспективным представляется применение защитных электролитических покрытий с заданными коррозионными свойствами.

Во второй главе приведены методики получения покрытий и методы их исследования.

В качестве объекта исследования использовали гальванические покрытия, традиционно применяемые для защиты от коррозии, такие как *Zn*, *Cd*, *Cr*, *Ni* и электролитические сплавы *Ni-Mo* различного состава. Покрытия получали в заводских и лабораторных условиях на подложке из стали 45, широко используемой для изготовления деталей нефтепромыслового оборудования.

Внутренние напряжения определяли методом голографической интерферометрии по схеме гибкого катода на специально разработанной и запатентованной установке.

Для оценки адгезионной прочности покрытий использовали метод отрыва конического штифта.

Данные по скорости коррозии покрытий получали количественным гравиметрическим методом. В качестве коррозионных сред использовали попутнодобываемые воды месторождений Западной и Восточной Сибири (таблица 1), а также среды сравнения, состоящие из 3% *NaCl* и 3% *NaCl* с добавлением ледяной уксусной кислоты.

Таблица 1 – Состав коррозионных сред

Среда (месторождение)	<i>pH</i>	Содержание ионов, мг/л							Суммарная минерализация	
		<i>Cl</i>	<i>HCO₃⁻</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>Ca²⁺</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Na⁺ + K⁺</i>	<i>Fe_{общ}</i>	мг/л	мг-экв/л
Кальчинское	8,03	5751	3416	5,6	72	7,8	4918,92	0,08	14171	419,1
Еты-Пуровское	7	4468	549	8	276	12	2725	0	8038	258,8
Куюмбинское	4,26	188150	28,06	170	42000	8640	57244,7	1,32	296234	10413,8

Третья глава посвящена изучению структурных особенностей и свойств электролитических покрытий металлами: цинком, кадмием, хромом и никелем.

Условно было принято разделить режимы электроосаждения на мягкие, средние и жёсткие. Для учёта влияния режимов электроосаждения учитывали отношение E/E_{np} , где E_{np} – перенапряжение, соответствующее предельному току (i_{np}). Приняты следующие режимы осаждения: $E < 0,33E_{np}$ – мягкие, $E = (0,33 - 0,66)E_{np}$ – средние, $E > 0,66E_{np}$ – жёсткие.

По данным просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что при электроосаждении металлов происходит формирование характерного типа структуры (рисунок 1).

Таблица 2 – Типы структур покрытий после осаждения

Режим электроосаждения	Группа	Металлы	Тип структуры	Средний размер зерна, мкм
Жёсткий	I	<i>Cr, Ni</i>	Ячеистая	0,01
	II	<i>Zn, Cd</i>	Субзёрная	10
Средний	I	<i>Cr, Ni</i>	Субзёрная	0,1
	II	<i>Zn, Cd</i>	Субзёрная	10
Мягкий	I	<i>Cr, Ni</i>	Моноблочная	1
	II	<i>Zn, Cd</i>	Моноблочная	100

Для металлов первой группы (*Cr, Ni*) имеющих относительно высокие температуры плавления, осаждённых при жёстких режимах характерна ячеистая структура. При перенапряжениях катода ниже $(0,7-0,6)E_{np}$ эти границы представляют собой плоские дислокационные стенки. Наконец, при $E < 0,33E_{np}$ структура осаждённых покрытий состоит из крупных не фрагментированных зёрен (рисунок 1).

Металлы второй группы (*Zn, Cd*), с относительно низкими температурами плавления, осажденные при мягких режимах формируются с моноклочной структурой. Перенапряжения выше $(0,3-0,4)E_{np}$ позволяют получить субзёрненную структуру. Ячеистая структура формируется только в тугоплавких металлах, режимы электролиза которых обуславливают развитие значительных внутренних напряжений. В легкоплавких металлах получение ячеистой структуры невозможно даже при предельных значениях перенапряжения.

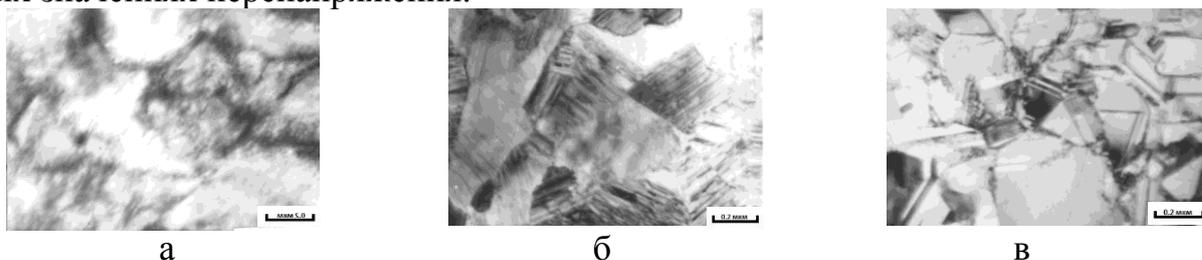


Рисунок 1 – Характерные типы структур никелевых покрытий:

а - ячеистая; б - субзёрненная; в - моноклочная

Отжиг покрытий сопровождается изменением их структуры:

при отжиге металлов первой группы, осажденных при жёстких режимах, ячеистая структура превращается в субзёрненную с существенной разориентировкой субзёрен. Как это имеет место при полигонизации. При повышении температуры отжига наблюдается укрупнение зёрен, и их аномальный рост. Такие изменения структуры идентичны стадиям вторичной и собирательной рекристаллизации в металлах после пластической деформации;

в покрытиях металлами первой группы, осаждённых на мягких режимах и характеризующихся моноклочной структурой, при отжиге наблюдается классическое развитие процессов полигонизации, когда перераспределение дислокаций приводит к образованию разделённых малоугловыми границами субзёрен, а затем при рекристаллизации формируются новые зерна с более совершенной структурой, чем исходные, окружённые высокоугловыми границами;

в электроосаждённых легкоплавких металлах, гомологические температуры возврата и рекристаллизации которых ниже комнатных, то в них структурные изменения, характеризующие полигонизацию и рекристаллизацию, протекают непосредственно после получения в процессе естественного старения. Стабилизация структуры легкоплавких покрытий достигается отжигом при температурах 100 - 150°C продолжительностью 1,0-1,5 ч. При отжиге исходная структура легкоплавких покрытий, вне зависимости от того была она субзёрненной или моноклочной существенно изменяется. Идёт образование новых зёрен, вследствие этого покрытия после отжига имеют повышенные значения твёрдости и коррозионной стойкости по сравнению с электроосаждённым состоянием (таблица 3, рисунки 2 и 3).

Таблица 3 – Изменения микротвёрдости электролитических легкоплавких металлов при отжиге

Металлы	Электроосаждение		Отжиг t , °C		
	Тип структуры	Микротвёрдость HV , ГПа	50	100	150
			HV	HV	HV
<i>Zn</i>	Субзёрненная	0,95	0,68	0,50	0,36
	Моноклочная	0,73	0,52	0,40	0,35
<i>Cd</i>	Субзёрненная	0,62	0,41	0,32	0,29
	Моноклочная	0,45	0,35	0,29	0,27

Изменение скорости коррозии легкоплавких электролитических металлов в зависимости от температуры отжига приведено на рисунках 2 и 3.

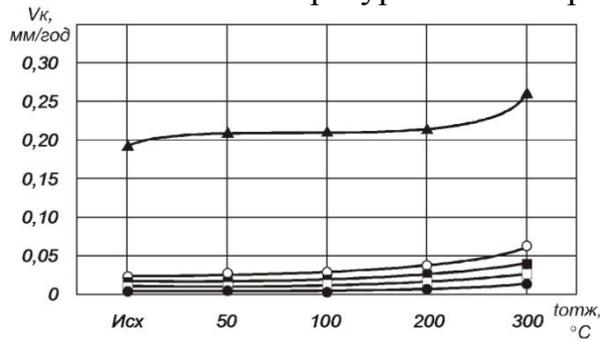


Рисунок 2 - Влияние температуры отжига ($t_{отж}$) на скорость коррозии (V_k) кадмиевых покрытий: ▲ – 3% $NaCl$ + CH_3COOH (pH 4,97); ○ – 3 % $NaCl$ (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

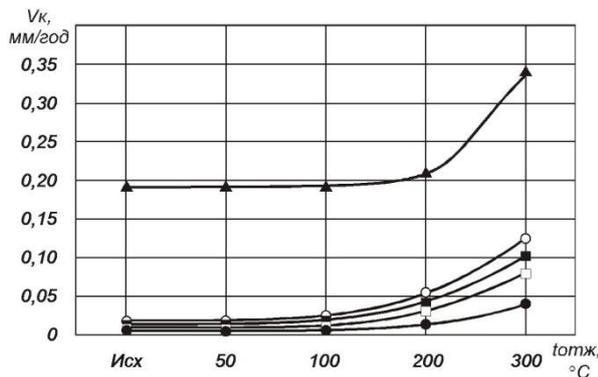


Рисунок 3 - Влияние температуры отжига ($t_{отж}$) на скорость коррозии (V_k) цинковых покрытий: ▲ – 3% $NaCl$ + CH_3COOH (pH 4,97); ○ – 3 % $NaCl$ (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

Рассмотрим характер изменения микротвёрдости и скорости коррозии при отжиге покрытий, имеющих после электроосаждения различный тип структуры (таблица 4, рисунки 4 и 5).

Таблица 4 - Изменение микротвёрдости электролитических покрытий из тугоплавких металлов с различным типом структуры при отжиге

Металлы	Электроосаждение		Отжиг		
	Тип структуры	микротвёрдость HV, ГПа	(0,25-0,30)T _{пл}	(0,30-0,35)T _{пл}	(0,35-0,40)T _{пл}
			HV	HV	HV
Ni	Ячеистая	5,1	6,5	3,5	2,0
	Субзеренная	4,5	5,2	4,5	3,1
	Моноблочная	4,0	3,0	2,2	2,0
Cr	Ячеистая	7,0	10,5	6,2	4,6
	Субзеренная	6,5	8,3	7,2	4,5
	Моноблочная	5,8	4,8	4,6	4,2

Данные полученные в результате экспериментов свидетельствуют, что отжиг покрытий с ячеистой структурой на ранних стадиях приводит к упрочнению. Это объясняется наличием примесных частиц, входящих в состав промышленных электролитов, которые способствуют закреплению подвижных дислокаций. Подобное этому явление наблюдалось ранее на других металлах (железо, кобальт) и описано в литературных источниках. На более поздних стадиях полигонизации микротвёрдость снижается, и при рекристаллизационном отжиге происходит разупрочнение покрытий.

Если отжигу подвергаются покрытия, имеющие после электроосаждения субзеренную структуру, то эффект упрочнения при полигонизации проявляется в меньшей степени, чем в покрытиях с ячеистой структурой. Это объясняется тем, что по-

крытия с субзёрненной структурой отличаются пониженной плотностью дислокаций по сравнению с ячеистой.

Наконец, в покрытиях с монокристаллической структурой в соответствии с классическим развитием структурных превращений при отжиге происходит снижение микротвёрдости на всех стадиях полигонизации и рекристаллизации.

Изменение скорости коррозии покрытий из тугоплавких металлов, полученных при электроосаждении, в зависимости от температуры отжига приведено на рисунках 4 и 5.

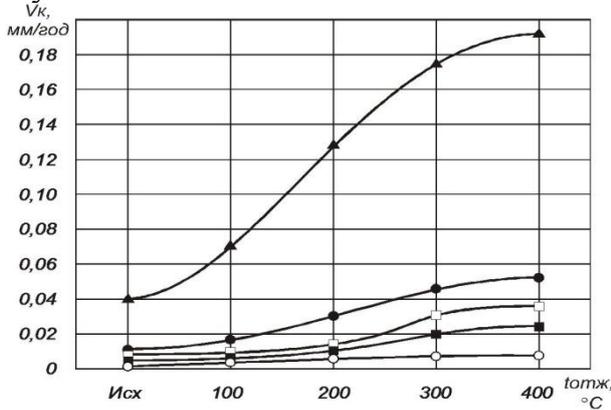


Рисунок 4 – Влияние температуры отжига ($t_{отж}$) на скорость коррозии (V_k) хромовых покрытий: ▲ – 3% NaCl + CH₃COOH (pH 4,97); ○ – 3% NaCl (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

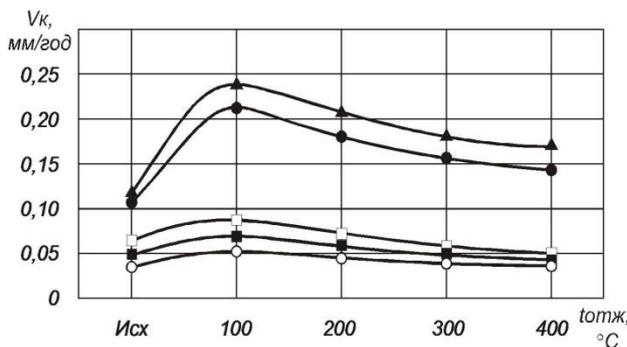


Рисунок 5 - Влияние температуры отжига ($t_{отж}$) на скорость коррозии (V_k) никелевых покрытий: ▲ – 3% NaCl + CH₃COOH (pH 4,97); ○ – 3% NaCl (pH 7); ■ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

Анализируя изменения скорости коррозии (см. рисунки 4 и 5) установлено, что её максимальное значение наблюдается на стадии дорекристаллизационного отжига покрытий. Рекристаллизационный отжиг приводит к образованию новых зёрен с резко пониженной плотностью точечных и линейных дефектов, вследствие чего защитные свойства покрытий повышаются.

Таким образом, формируя различную структуру в процессе электроосаждения и последующего термического воздействия, можно получать металлические покрытия с улучшенными коррозионными свойствами для конкретных условий эксплуатации.

Четвертая глава посвящена изучению структуры и свойств электролитических сплавов никеля с молибденом. Осаждение сплавов никеля с молибденом, содержащих от 5 до 30% молибдена проводили из пирофосфатного электролита.

Электроосаждение покрытий происходит в неравновесных термодинамических условиях. В электролитических сплавах это выражается не только в формировании дисперсной и дефектной структуры, но и в образовании неравновесных фаз. Такими фазами в сплавах являются интерметаллидные соединения и пересыщенные твёрдые растворы.

На состояние электроосажденных сплавов оказывает влияние, как химический состав, так и условия получения.

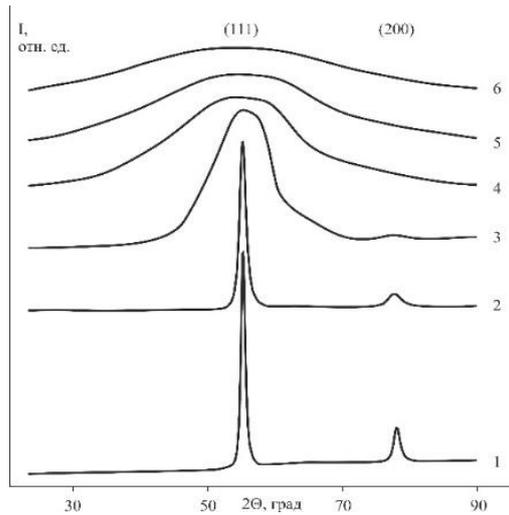


Рисунок 6 – Фрагмент дифрактограмм сплавов *Ni-Mo* (обработка программным продуктом *Drwin*). Содержание молибдена в сплаве: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 12,5 %; 4 – 18 %; 5 – 25 %; 6 – 30 %

Таблица 5 – Фазовый состав сплавов *Ni-Mo* после электроосаждения и отжига

№ п/п	Содержание <i>Mo</i> в сплаве, % масс	Фазовый состав по диаграмме равновесия	Режимы электроосаждения			Режимы отжига сплавов, электроосажденных при $E > 0,66 E_{np}$	
			$E < 0,33E_{np}$	$E = (0,33-0,66)E_{np}$	$E > 0,66E_{np}$	(550°C – 10 ч.)	(550°C – 100ч.)
1	5,0	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
2	12,5	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
3	18,0	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i>	<i>Ni(Mo)</i>
4	25	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)</i> **	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>
5	30	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>	<i>Ni(Mo)</i> **	<i>Ni(Mo)</i> **	<i>Ni(Mo)</i> *	<i>Ni(Mo)</i> + <i>MoNi₄</i>

*Ni(Mo)** пересыщенные твердые растворы молибдена в никеле

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

В рамках настоящей работы рассмотрено влияние содержания молибдена в сплавах на их структуру и фазовый состав. Исследованы покрытия сплавами осаждённые на средних режимах. Согласно равновесной диаграмме состояния сплавы, содержащие менее 20% молибдена, однофазны и представляют собой твёрдые растворы молибдена в никеле (таблица 5). Рентгеноструктурный фазовый анализа подтверждает, что структура сплава никеля с содержанием 5% молибдена является твёрдым раствором атомов *Mo* в ГЦК- решётке никеля. Рефлексы, смещённые относительно спектра чистого никеля представлены на дифрактограмме покрытий. С повышением содержания молибдена в сплавах до 12,5 – 18% сохраняется равновесный фазовый состав. Происходит диспергирование зерна, параметр кристаллической решётки сплавов возрастает (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние содержания молибдена на структурные характеристики электроосажденных сплавов *Ni-Mo*

Структурные характеристики осадка	Содержание Mo в сплавах (% масс), электроосажденных при $E=(0,33-0,66)E_{пр}$				
	5,0	12,5	18,0	25,0	30,0
Параметр кристаллической решетки a , нм	0,3520	0,3556	0,3590	0,3615	Аморфная структура
Размер зерна d , нм	50,0	36,0	12,0	10,0	Аморфная структура

При дальнейшем увеличении содержания молибдена до 25 % на дифрактограмме осадка никаких дополнительных рефлексов, кроме рефлексов никелевой матрицы, не наблюдается, хотя сплав *Ni-25%Mo* согласно равновесной диаграмме является двухфазным. Увеличенный параметр кристаллической решётки указывает на то, что такой сплав является пересыщенным твёрдым раствором молибдена в никеле.

Интенсивность рефлексов уменьшается, а сами они становятся диффузными. Это наблюдается с увеличением концентрации молибдена. Одновременно происходит диспергирование структуры покрытий. Все эти признаки свидетельствуют о тенденции к переходу сплава в аморфное состояние при повышении концентрации молибдена в осадке. Действительно, сплавы *Ni-30%Mo* можно характеризовать как аморфные. На дифрактограмме таких сплавов присутствует только один диффузный пик, соответствующий линии наибольшей интенсивности, а электронограмма сплава характерна для аморфного состояния.

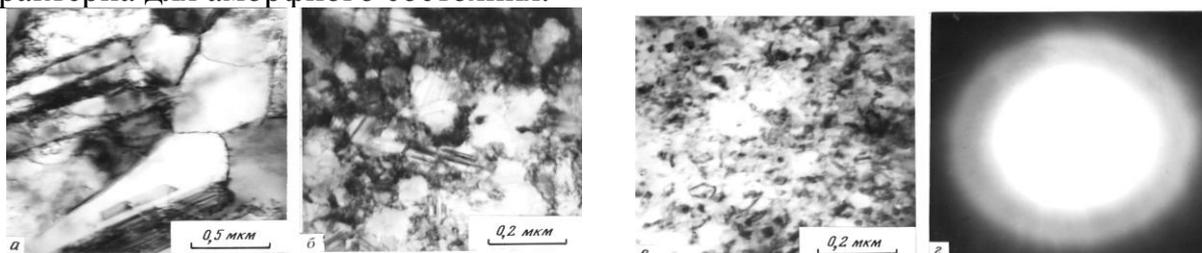


Рисунок 7 - Микроструктуры чистого никеля (а), сплавов Ni-Mo 12,5 % (б) и 25% (в) и электронограмма сплава Ni-25% Mo (г)

Для оценки влияния на структуру и фазовый состав режимов электроосаждения вначале рассмотрены покрытия, содержащие до 20% молибдена. Такие сплавы, при получении их в равновесных условиях – однофазны. Они представляют собой твёрдые растворы молибдена в никеле. При получении покрытий на мягких и средних режимах фазовый состав сплавов соответствует равновесному (таблица 5). На жёстких режимах выделяются интерметаллиды $MoNi_4$. Этому свидетельствует уменьшающийся параметр кристаллической решётки, и появление на рентгенограммах новых рефлексов. Установлено, что по мере перехода от мягкого режима к жёсткому происходит измельчение структуры покрытий (таблица 7).

В отличие от однофазных сплавов никеля формирование структуры в двухфазных сплавах с содержанием молибдена 25-30% имеет некоторые особенности. При электроосаждении на мягких режимах, согласно рентгеноструктурного анализа, фазовый состав двухфазных сплавов как и однофазных, соответствует равновесному (см. таблицу 2). При средних режимах покрытия сплавами представляют собой пересыщенные твёрдые растворы. На рентгенограммах таких сплавов отсутствуют рефлексы, соответствующие интерметаллической фазе. Переход от мягких и средних к жёстким режимам электроосаждения приводит к переходу покрытий в аморфное состояние.

Таблица 7 – Влияние режима электроосаждения и отжига на параметр кристаллической решётки a и дисперсность d сплавов $Ni-Mo$

№ п/п	Mo, % масс	Режимы электроосаждения						Отжиг сплавов, электроосажденных при $E > 0,66E_{np}$
		$E < 0,33E_{np}$		$E = (0,33-0,66)E_{np}$		$E > 0,66 E_{np}$		
		$a, \text{нм}$	$d, \text{нм}$	$a, \text{нм}$	$d, \text{нм}$	$a, \text{нм}$	$d, \text{нм}$	
1	5,0	0,3522	82	0,3520	50	0,3518	42	0,3531
2	12,5	0,3558	65	0,3556	36	0,3532	28	0,3561
3	18,0	0,3595	52	0,3590	12	0,3540	10	0,3598
4	25,0	0,3610	41	0,3615	10	аморф	аморф	0,3611
5	30,0	0,3611	35	аморф	аморф	аморф	аморф	0,3612

Результаты показывают, что увеличение концентрации молибдена оказывает на структуру никель-молибденовых сплавов такое же влияние, как и отклонение условий электроосаждения от термодинамически равновесных.

Образование избыточных интерметаллических фаз является одной из форм неравновесности исследуемых электролитических сплавов, которые содержат до 18% молибдена и осаждены при жёстких режимах. В равновесном состоянии такие сплавы однофазны (таблица 5). Отжиг сплавов при температурах (0,4 – 0,5) $T_{пл}$ ведет к гомогенизации структуры и сравнительно быстро вызывает растворение избыточных фаз. Об этом свидетельствуют отсутствие на рентгенограммах рефлексов интерметаллической фазы $MoNi_4$ и увеличение параметров кристаллической решётки сплавов (таблица 4).

При отжиге сплавов, содержащих более 18% молибдена и формирующихся на подложке в виде пересыщенных твёрдых растворов, напротив, происходит гетерогенизация структуры. Твёрдые растворы распадаются. О чем свидетельствует рентгеноструктурный анализ. Наконец, при отжиге сплавов $Ni-30\% Mo$, которые после электроосаждения на жёстких режимах аморфны, изменение структуры происходит последовательно через стадии, ведущие к уменьшению степени её неравновесности: аморфное состояние – пересыщенный твёрдый раствор молибдена в никеле – двухфазное состояние $Ni(Mo) + MoNi_4$, соответствующее равновесной диаграмме.

Электроосаждение сплавов при высоких плотностях тока ($\geq 8,5 \text{ А/дм}^2$) сопровождается значительными внутренними напряжениями. Релаксация внутренних напряжений достигается отжигом, температура которого ограничена развитием вторичной пористости в структуре сплава (400-450 °С). На рисунке 8 представлена зависимость внутренних напряжений покрытий сплавами никель-молибден от содержания легирующего элемента непосредственно после электроосаждения и после отжига при 400 °С.

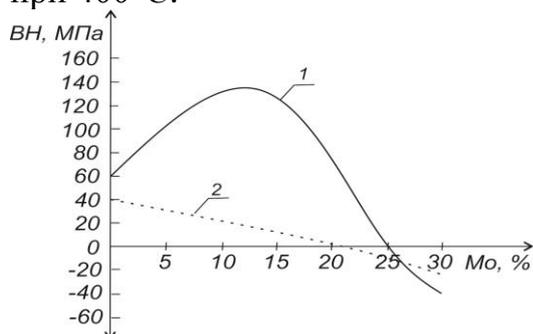


Рисунок - 8. Зависимость внутренних напряжений (ВН) покрытий сплавами $Ni-Mo$ от содержания молибдена:

- 1 – после электроосаждения;
2 – после отжига 400 °С

В сплавах с содержанием молибдена до 12,5% наблюдается рост внутренних напряжений растяжения, которые объясняются образованием пересыщенных твёрдых растворов. Дальнейшее увеличение концентрации молибдена в сплаве приводит к образованию аморфной структуры и к изменению знака внутренних напряжений. Можно полагать, что внутренние напряжения сжатия возникают вследствие наличия в аморфной структуре сплавов свободного объёма. При отжиге (200-250 °С) аморфных осадков в результате структурной релаксации уровень напряжений резко снижается.

За морфологическую единицу структуры покрытий принято кристаллическое зерно. С увеличением содержания молибдена в сплавах зерно измельчается. Диспергирование структуры приводит к изменению микротвёрдости электролитических сплавов. На рисунке 9 показано изменение микротвёрдости ($H\mu$) и дисперсности (d) сплавов никель – молибден в зависимости от степени легирования.

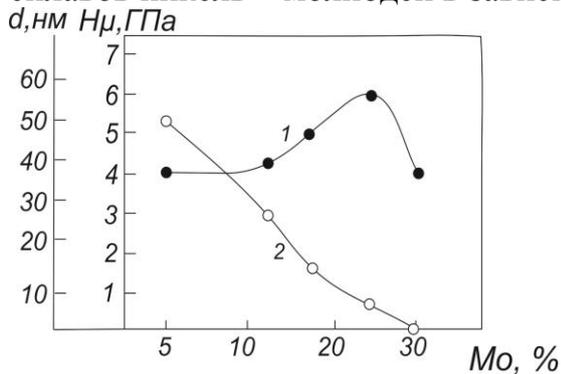


Рисунок -9 Зависимость микротвёрдости ($H\mu$) и дисперсности (d) сплавов никель-молибден от содержания молибдена: 1 – микротвёрдость; 2 – дисперсность

Результаты определения скорости коррозии приведены на рисунках 10 и 11.

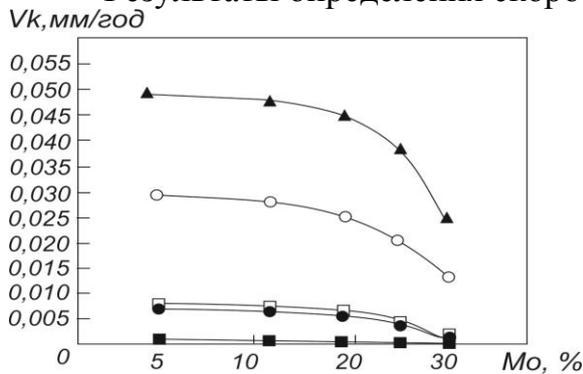


Рисунок - 10 Влияние содержания молибдена в сплаве на скорость коррозии (V_k): ■ – 3% NaCl + CH₃COOH (pH 4,97); ○ – 3% NaCl (pH 7); ▲ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

Снижение скорости коррозии при повышении концентрации молибдена обусловлено большей устойчивостью молибдена в кислых средах. К тому же увеличение концентрации легирующего элемента до 30% сопровождается аморфизацией покрытий и снижением активных центров коррозии.

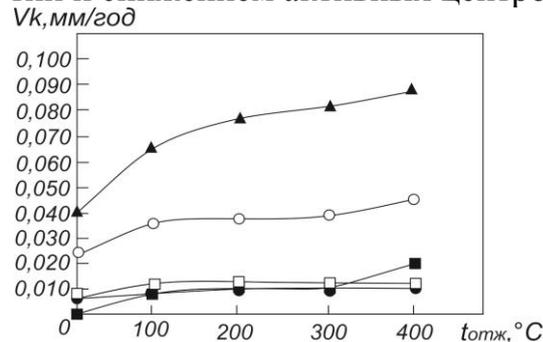


Рисунок - 11 Влияние температуры отжига ($t_{отж}$) на скорость коррозии сплава никель-25% молибдена: ■ – 3% NaCl + CH₃COOH (pH 4,97); ○ – 3% NaCl (pH 7); ▲ – Кальчинское месторождение (pH 8,03); □ – Еты-Пуровское месторождение (pH 7); ● – Куюмбинское месторождение (pH 4,26)

Возрастание скорости коррозии после отжига при температуре 400°C объясняется прохождением начальных стадий рекристаллизации в покрытиях и повышением числа активных центров коррозии.

Необходимо отметить, что отжиг после электроосаждения не оказывает отрицательного влияния на прочность сцепления покрытий с подложкой.

Установлено, что наибольшими защитными свойствами (скорость коррозии не превышает 0,005 мм/год) обладают покрытия с содержанием молибдена 30%, формируемые с аморфным строением. При этом рекомендуемая температура отжига для снятия внутренних напряжений не должна превышать 200-250°C. Наиболее эффективны данные покрытия при защите оборудования в среде Куюмбинского месторождения, обладающего высокой степенью минерализации и кислотным *pH*.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Показано, что в зависимости от величины перенапряжения при электроосаждении металлами с различной температурой плавления формируются различные типы структур – моноблочная, субзёрненная или ячеистая.

2. Электроосаждение покрытий сопровождается образованием внутренних напряжений, которые варьируются от 100 до 1100 МПа для металлов с относительно высокими температурами плавления (*Ni*, *Cr*), от 20 до 60 МПа для металлов с относительно низкими температурами плавления (*Zn*, *Cd*), оказывая негативное влияние на защитные характеристики. Проведение отжига при температурах, не превышающих $0,2T_{пл}$, приводит к релаксации внутренних напряжений и повышению коррозионной стойкости.

3. Определяющим фактором, влияющим на скорость коррозии нефтепромышленного оборудования в попутнодобываемых водах нефтяных месторождений, является *pH* среды и её минерализация. Установлено, что наименьшая скорость коррозии ($V_{к} \leq 0,005$ мм/год) в попутнодобываемых водах с *pH* 4,6 и суммарной минерализацией 296,234 г/л (Куюмбинское месторождение) наблюдается у покрытий цинком и кадмием. В покрытиях никелем и хромом коррозионная стойкость в этих условиях имеет наихудшее значение ($V_{к} \geq 0,05$ мм/год). Наименьшая скорость коррозии в покрытиях никелем и хромом наблюдается в средах с нейтральным *pH* 7 или щелочным *pH* 8,03 и невысокой степенью минерализации 80-141 г/л (Кальчинское и Еты-Пуровское месторождения). Значения скорости коррозии у цинка и кадмия в этих условиях максимальны.

4. В электролитических сплавах никель-молибден с повышением содержания молибдена до 30% образуется аморфная структура, что в свою очередь снижает скорость коррозии до 0,005 мм/год. Релаксация внутренних напряжений образующихся в процессе электроосаждения, достигается отжигом от температуре не выше 200-250°C.

5. Проведение опытно-промышленных испытаний покрытий на Кльчинском месторождении позволило рекомендовать к внедрению установленные нами режимы электроосаждения и отжига покрытий при производстве деталей нефтепромышленного оборудования. Полученные данные используются в образовательном процессе. Разработанная установка для определения внутренних напряжений используется при проведении научно-исследовательских работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в журналах из Перечня ВАК РФ:

1. Конструктивная прочность металлических покрытий / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина), Н.Л. Венедиктов, Е.В. Корешкова, А.Н. Венедиктов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2005. - № 6 - С.113-116.

2. Электролитическое легирование железа фосфором и молибденом / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина), Е.В. Корешкова, Е.В. Золотарева // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. - 2008. - №4 - С.55-58.
3. Изменения структуры и свойств металлических электроосажденных покрытий в процессе эксплуатации / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина), А.Н. Венедиктов, А.Г. Обухов, И.А. Венедиктова // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2012г. - №2 - С. 101-107.
- 4 Ковенский, И. М. Формирование структуры и свойств металлических покрытий, адаптированных к различным условиям эксплуатации / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина) // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2013г. - №5 - С. 103-107.
5. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге / И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина), И.А. Венедиктова, А.Г. Обухов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2015г. - №2 - С. 97-100.
6. Влияние условий получения покрытий на структуру и свойства электроосажденного никеля и сплавов на его основе / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский, А.В. Афонаскин, В.В. Поветкин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2018. - № 3. - С. 123-127.
7. Кулемина, А. А. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2021. - Т.19. - №1. - С.35-41.

Публикации в изданиях, входящих в наукометрические базы Web of Science и Scopus:

1. I.M. Kovenskiy, A.A. Kulemina. Influence of the Conditions of Electrode Position and Heat Treatment on the Structure and Properties of Metallic Coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - 127(1). – 012041.
2. E.V. Koreshkova, A.A. Kulemina. Influence of molybdenum on structure and properties of iron-based alloys // Key Engineering Materials. – 2017. – 736. - P. 3–7.
3. I.M. Kovenskiy, A.A. Kulemina. Structure of electrolytic nickel-molybdenum alloys after deposition and heat treatment // AIP Conference Proceedings. - 2017. - 1886. - 020101.
4. E.V. Koreshkova, A.A. Kulemina. Effect of elemental composition on structure and corrosion resistance of electrolytic iron-based alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - 357(1). - 012020.
5. A.A. Kulemina, I.M. Kovenskiy. Influence of alloying and heat treatment on the corrosion properties of electrolytic alloys on the basis of nickel // AIP Conference Proceedings. - 2018. - Vol. 2015. - 020051.
6. A. Kulemina, I. Kovenskiy. Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties // Materials Today: Proceedings. - 2019. - 11. - P. 311–316.
7. A.A. Kulemina, I.M. Kovenskiy, S.S. Michiy. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2019. - 511(1). - 12015.

Охранные документы:

1. Свидетельство на полезную модель RU 26848 U1. Установка для определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях / И.М. Ковенский, Е.В. Корешкова, А.А. Неупокоева (Кулемина). Заявл. 12.08.2002; опубл. 2002. Бюл. №35.
2. Пат. RU 124803 U1 Образец для механических и структурных испытаний / И.М. Ковенский, К.В. Кусков, А.А. Неупокоева (Кулемина). Заявл. 17.07.2012; опубл.10.02.2013. Бюл. №4.

Публикации в сборниках трудов конференций:

1. Неупокоева (Кулемина), А. А. Повышение качества электролитических покрытий термической обработкой / А.А. Неупокоева, Е.В. Корешкова // Материалы четвертой уральской школы-семинара металлосведов – молодых ученых, Екатеринбург, 2002. - С. 100.
2. Ковенский, И. М., Влияние технологических параметров на структуру электролитических покрытий / И.М. Ковенский, Е.В. Корешкова, А.А. Неупокоева (Кулемина) // В сборнике: Нефть и газ Западной Сибири. Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 40-летию Тюменского государственного нефтегазового университета (Индустриального института). - Тюмень, 2003. - С. 63-64.
3. Структура и свойства электролитических сплавов железа / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, А.А. Неупокоева (Кулемина), Е.В. Корешкова // Материалы XVII Уральской школы металлосведов-термистов. - Киров - Екатеринбург, 2004 г. - С. 114.
4. Поветкин, В. В. Нанесение электролитических покрытий на детали нефтегазового оборудования / В.В. Поветкин, А.А. Неупокоева (Кулемина), Е.В. Корешкова, Е.В. Золотарева // Материалы всероссийской научно-технической конференции "Нефть и газ Западной Сибири". Тюмень, 2007. - С. 144-146
5. Дорофеева, А. Г. Защита деталей нефтепромыслового оборудования гальваническими покрытиями кадмия и цинка / А.Г. Дорофеева, А.А. Неупокоева (Кулемина) // Новые технологии - нефтегазовому региону: материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Тюмень, 2015. - С. 157-160.
6. Дорофеева, А.Г. Защита деталей нефтепромыслового оборудования кадмиевыми гальваническими покрытиями / А. Г. Дорофеева, А. А. Неупокоева (Кулемина) // Техника и технологии машиностроения: материалы IV междунар. студ. Науч.-практ. конф. - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. - С. 64-66.
7. Кулемина, А.А. Применение никель-молибденовых сплавов для защиты нефтепромыслового оборудования / А.А. Кулемина // Новые технологии - нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции. – Тюмень, 2016. - С. 242-243.
8. Корешкова, Е. В. Влияние молибдена на структуру и свойства сплавов на основе железа / Е.В. Корешкова, А.А. Кулемина // Материалы X Международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций». - Екатеринбург, 2016. - С. 232-233.
9. Корешкова, Е. В. Влияние молибдена на структуру сплавов на основе железа / Е. В. Корешкова, А. А. Кулемина // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции. - Минск: БГТУ, 2016. - С. 21-24
10. Кулемина, А. А. Структура никель-молибденовых электролитических сплавов после осаждения и термической обработки / А.А. Кулемина // Тезисы докладов IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017». - Екатеринбург: УрФУ, 2017. - С. 38-39.
11. Кулемина, А. А. Влияние элементов аморфизаторов на структуру и свойства никелевых покрытий / А. А. Кулемина // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. - СПб: Университет ИТМО, 2017. - Режим доступа: http://kmu.ifmo.ru/collections_article/5956/vliyanie_elementov_amorfizatorov_na_strukturu_i_svoystva_nikelevyh_pokrytiy.htm
12. Кулемина, А. А. Защита от коррозии нефтепромыслового оборудования электролитическими сплавами на основе никеля / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции. - Тюмень, 2017. - С. 66-67.

13. Кулемина, А. А. Влияние легирования и термической обработки на коррозионные свойства электролитических сплавов на основе никеля [Электр.] / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортва «Физика. Технологии. Инновации».- Екатеринбург, 2018. - Режим доступа: <http://fizteh.urfu.ru/conference/ru/tezisy-v/item/36-v-mezhdunarodnaya-molodezhnaya-nauchnaya-konferentsiya-fizika-tekhnologii-innovatsii-fti-2018-chast-4-materialovedenie.html>
14. Кулемина, А. А. Влияние термической обработки на коррозионную стойкость металлических покрытий (тезисы)[Электр.] / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание [Электронный ресурс] – СПб: Университет ИТМО, 2018. - Режим доступа: http://kmu.ifmo.ru/collections_article/8313/vliyanie_termicheskoy_obrabotki_na_korrozionnuyu_stoykost_metallicheskih_pokrytiy.htm
15. Кулемина, А. А. Влияние термической обработки на коррозионную стойкость гальванических сплавов на основе никеля / А.А. Кулемина // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: материалы XXIV Уальскоая школа металловедов-термистов. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорскую госю техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018 – С. 131-132.
16. Кулемина, А. А. Влияние условий получения на коррозионные свойства гальванических покрытий / А.А. Кулемина, С.С. Мичий // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения. Сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции. - Томск, 2018. - С. 306-307.
17. Кулемина, А. А. Влияние условий получения и эксплуатации на коррозионные свойства металлически покрытий / А.А. Кулемина, И.М. Ковенский, В.В. Проботюк // Нефть и газ: технологии и инновации: материалы Национальной научно-практической конференции. – Тюмень, 2019. - С. 78-79.
18. Ковенский, И. М. Поведение электросажденных покрытий в коррозионной среде месторождений Западной Сибири / И.М. Ковенский, А.А. Кулемина // Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна (опыт, инновации). Материалы Национальной научно-технической конференции с международным участием. - Тюмень, 2019. - С. 195-196.