

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

MATERIALS SCIENCE AND HEAT TREATMENT OF METALS

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 669.017

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41



ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Кулемина А.А., Ковенский И.М.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Аннотация. Постановка задачи: работа направлена на решение одной из наиболее актуальных задач в области материаловедения – защите от коррозии нефтяного оборудования путем применения электролитических покрытий. Для защиты от коррозии традиционно используются такие металлы, как хром, никель, цинк, кадмий. Однако получение защитного слоя не всегда является исчерпывающим решением. Наиболее перспективным представляется применение никель-молибденовых электролитических сплавов, послуживших основным предметом исследования. **Используемые методы:** в работе использовались современные методы изучения структуры и свойств материалов. Электроосаждение покрытий проводилось в лабораторных условиях из сернокислого электролита. Коррозионная стойкость определялась гравиметрическим методом в среде попутнодобываемых вод нефтяных месторождений. Структуру покрытий изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM-12 и растрового микроскопа JEOL JSM-6510 A. **Новизна:** впервые для электролитических сплавов никель-молибден были проведены испытания на коррозионную стойкость в условиях, приближенных к эксплуатационным. Установлена степень влияния легирования никеля и температуры отжига на скорость коррозии покрытий. **Практическая значимость:** полученные результаты позволяют сделать вывод об использовании электролитических покрытий сплавами никеля с молибденом вместо токсичных покрытий хромом. **Результат:** в данной работе представлены результаты исследования структуры и свойств никель-молибденовых электролитических покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования от коррозии. Приведены режимы получения и термической обработки электролитических покрытий, методики их исследования. Оценена возможность эксплуатации электролитических сплавов в условиях нефтяных месторождений. Установлено, что отжиг после электроосаждения покрытий не оказывает отрицательного влияния на прочность сцепления покрытий с основой, а в ряде случаев улучшает адгезию.

Ключевые слова: электролитические покрытия, термическая обработка, структура, свойства покрытий, эксплуатационные свойства, коррозионная стойкость.

© Кулемина А.А., Ковенский И.М., 2021

Для цитирования

Кулемина А.А., Ковенский И.М. Применение электролитических никель-молибденовых покрытий для защиты деталей нефтепромыслового оборудования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №1. С. 35–41. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ELECTROLYTIC NICKEL-MOLYBDENUM COATINGS APPLIED TO PROTECT PARTS OF OILFIELD EQUIPMENT

Kulemina A.A., Kovenskiy I.M.

The Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

Abstract. Problem Statement: Research is aimed at solving one of the most pressing problems in the field of materials science – protection against corrosion of oil equipment by using electrolytic coatings. To protect against corrosion, it is conventional to use metals, such as chromium, nickel, zinc, and cadmium. However, a protective layer is not always a comprehensive solution. The most promising is to use nickel-molybdenum electrolytic alloys, which served as a main subject of this research. **Methods Applied:** To carry out the research, we used modern methods of studying the structure and properties of materials. Electrodeposition of coatings was carried out in laboratory conditions from sulfuric acid electrolyte. Corrosion resistance was determined by a gravimetric method in produced water of oil fields. The coating structure was studied with Philips CM-12, a transmission electron microscope, and JEOL JSM-6510 A, a scanning microscope. **Originality:** For the first time for nickel-molybdenum electrolytic alloys we carried out the tests for corrosion resistance under conditions close to operational ones. We determined how nickel alloying and annealing temperature influence the corrosion rate of coatings. **Practical Relevance:** The obtained results allow us to make a conclusion about the use of electrolytic coatings with nickel-molybdenum alloys instead of toxic coatings with chromium. **Result:** This research paper presents the results of the studies on the structure and properties of nickel-molybdenum electrolytic coatings used for protection of oil field equipment parts against corrosion. The research contains the modes of production and thermal treatment of electrolytic coatings, and research methods. The authors assessed a potential operation of electrolytic alloys in oil fields. It has been found that annealing after electroplating of coatings does not adversely affect the adhesion of coatings to the substrate, and in some cases it improves the adhesion.

Keywords: electrolytic coatings, heat treatment, structure, coating properties, operational properties, resistance to corrosion.

For citation

Kulemina A.A., Kovenskiy I.M. Electrolytic Nickel-Molybdenum Coatings Applied to Protect Parts of Oilfield Equipment. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 1, pp. 35–41. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-35-41>

Введение

В нефтегазовой отрасли к одной из наиболее актуальных задач в области материаловедения относится защита от коррозии и в первую очередь путем применения электролитических покрытий. Для защиты от коррозии традиционно используются такие металлы, как хром, никель, цинк, кадмий. Однако получение защитного слоя не всегда является исчерпывающим решением. Зачастую коррозионные повреждения сочетаются с гидроабразивным износом. В этом случае к материалу покрытия дополнительно предъявляются требования по твердости и износостойкости, и на первое место выходят покрытия хромом. Однако применение хромовых покрытий имеет существенное ограничение из-за токсичности, так как под воздействием хлора малотоксичный трехвалентный хром переходит в более токсичный шестивалентный и возникает необходимость его замены. Наиболее перспективным представляется применение никель-молибденовых электролитических сплавов, о чем свидетельствует ряд работ отечественных и зарубежных авторов [1–4, 6].

Материалы и методика исследований

В настоящей работе рассматриваются электролитические покрытия сплавами никеля с различной концентрацией молибдена. Электроосаждение сплавов никель-молибден проводилось из сернокислого электролита никеля и молибдата натрия с добавлением хлорид-ионов и цитрата натрия в качестве комплексообразователя. Испытания покрытий проводили непосредственно после электроосаждения и после отжига при различных температурах. Для определения фазового состава получаемых покрытий применяли рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Микроструктуру покрытий изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM-12 и растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510A. Оценка микротвердости проводилась с использованием микротвердомера ПМТ-3М по методу восстановленного отпечатка при длительности испытаний 15 с и нагрузке 50 г. Внутренние напряжения определяли методом голографической интерферометрии. Коррозионную стойкость покрытий определяли гравиметриче-

ским методом в водоземulsionных средах попутнодобываемых вод нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири, а также в контрольных средах.

Полученные результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что сплавы никель-молибден, которые осаждали при плотностях тока 7–10 А/дм² и температуре электролита 40°C при концентрации до 18% молибдена, были однофазными и представляли собой твердый раствор молибдена в никеле. С увеличением концентрации молибдена до 25% на дифрактограмме (рис. 1) наблюдается уширение пика и его размытость, в то время как на классической диаграмме состояния такой сплав становится двухфазным и содержит помимо твердого раствора интерметаллид MoNi₄. При электроосаждении сплавов в условиях далеких от термодинамического равновесия данный сплав представляет собой пересыщенный твердый раствор молибдена в никеле. Увеличение концентрации сплава до 30% приводит к его аморфизации, и на дифрактограмме сплава отсутствуют рефлексы, которые свидетельствовали бы о его кристаллическом строении.

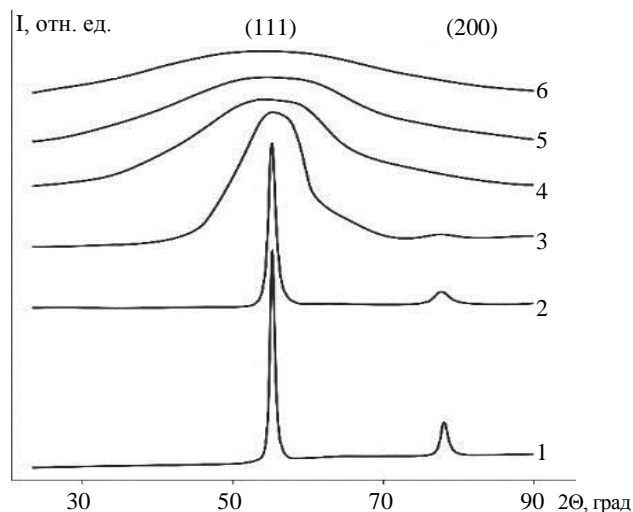


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм сплавов Ni-Mo: 1 – 100% Ni; 2 – Ni-5%Mo; 3 – Ni-12,5% Mo; 4 – Ni-18%Mo; 5 – Ni-25%Mo; 6 – Ni-30%Mo

Fig. 1. Fragments of Ni-Mo alloy diffractograms: 1 is 100% Ni; 2 is Ni-5%Mo; 3 is Ni-12,5% Mo; 4 is Ni-18%Mo; 5 is Ni-25%Mo; 6 is Ni-30%Mo

Микроструктура никеля и сплавов никель-молибден представлена на рис. 2. Микроструктура чистого никеля имеет субзерненное строение. При увеличении концентрации молибдена в сплавах наблюдается диспергирование структуры.

Для оценки эксплуатационных характеристик сплавов никель-молибден была изучена морфология поверхности (рис. 3).

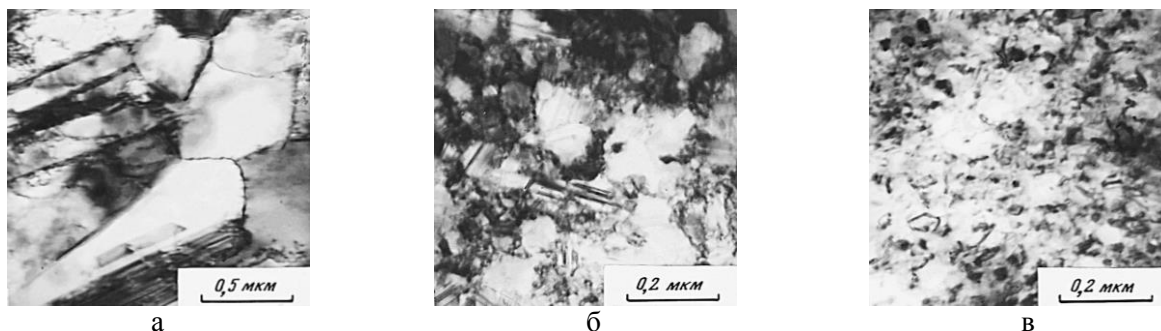


Рис. 2. Микроструктура: а – никеля; б – сплава никель – 12,5% молибдена; в – сплава никель – 25% молибдена

Fig. 2. Microstructure: a is nickel; б is nickel-12.5% molybdenum alloy; в is nickel-25% molybdenum alloy

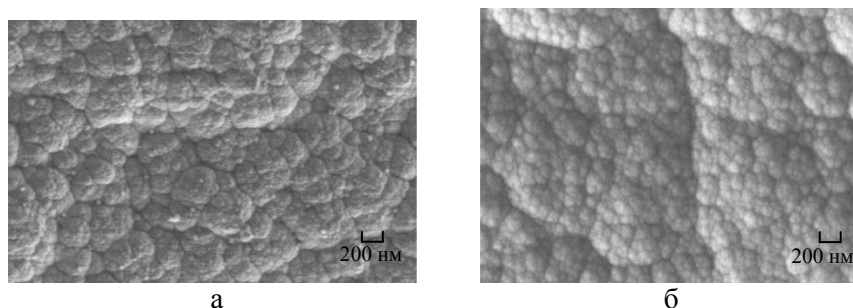


Рис. 3. Морфология поверхности электролитических сплавов никель-молибден: а – содержание молибдена 12,5%; б – содержание молибдена 25%

Fig. 3. Morphology of the surface of nickel-molybdenum electrolytic alloys: а is molybdenum content of 12.5%; б is molybdenum content of 25%

Установлено, что сплавы никеля с молибденом представляют собой плотные осадки без выраженных дефектов. В то же время электроосаждение сплавов при высоких плотностях тока ($\geq 8,5$ А/дм²) сопровождается значительными внутренними напряжениями, которые могут приводить к растрескиванию, увеличению пористости и уменьшению защитной способности получаемых покрытий, а также к отслаиванию их от основы. Релаксация внутренних напряжений достигается отжигом, температура которого ограничена развитием вторичной пористости в структуре сплава (400–450°C). На **рис. 4** представлена зависимость внутренних напряжений покрытий сплавами никель-молибден от содержания легирующего элемента непосредственно после электроосаждения и после отжига при 400°C.

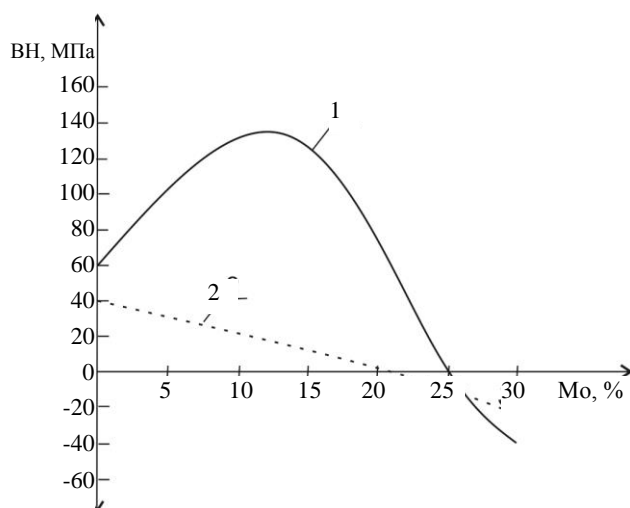


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений покрытий сплавами Ni-Mo от содержания молибдена: 1 – после электроосаждения; 2 – после отжига 400°C

Fig. 4. Dependence of internal stresses of coatings with Ni-Mo alloys on molybdenum content: 1 is after electrodeposition; 2 is after annealing at 400°C

В сплавах с содержанием молибдена до 12,5% наблюдается рост внутренних напряжений растяжения, которые объясняются образованием пересыщенных твердых растворов. Как было показано в [10], дальнейшее увеличение концентрации молибдена в сплаве приводит к образованию аморфной структуры и к изменению знака внутренних напряжений. Можно по-

лагать, что внутренние напряжения сжатия возникают вследствие наличия в аморфной структуре сплавов свободного объема. Определенную роль в формировании внутренних напряжений сжатия играют также субмикропустоты, заполненные водородом, и адсорбированные частицы оксидно-гидроксидных соединений. При отжиге (200–250°C) аморфных осадков в результате структурной релаксации уровень напряжений резко снижается.

За морфологическую единицу структуры принято кристаллическое зерно, поскольку особенности его строения отражают всю информацию об электрохимических и термодинамических условиях процесса осаждения покрытий. Диспергирование структуры приводит к изменению микротвердости электролитических сплавов. На **рис. 5** показано изменение микротвердости ($H\mu$) и дисперсности (d) сплавов никель-молибден в зависимости от степени легирования.

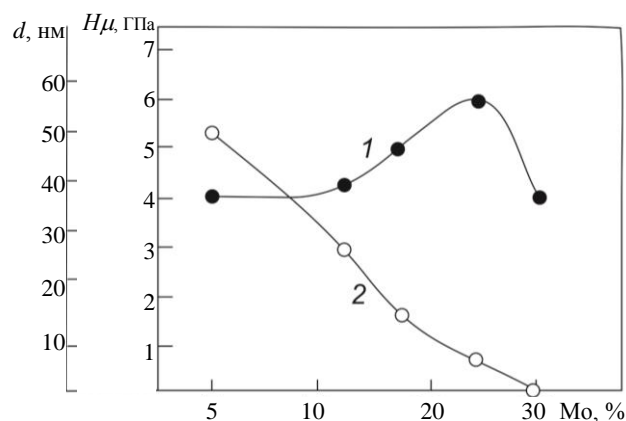


Рис. 5. Зависимость микротвердости и дисперсности сплавов никель-молибден от содержания легирующего элемента: 1 – микротвердость; 2 – дисперсность

Fig. 5. Dependence of microhardness and dispersion of nickel-molybdenum alloys on the alloying element content: 1 is microhardness; 2 is dispersion

Полученные нами данные согласуются с результатами других исследователей [2].

Коррозионную стойкость сплавов определяли в средах попутнодобываемых вод нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири. Составы сред приведены в **таблице**.

Таблица. Химический состав попутнодобываемых вод нефтяных месторождений
Table. Chemical composition of associated waters of oil fields

Среда	pH	Содержание ионов, мг/л							Суммарная минерализация	
		Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Fe _{общ}	мг/л	мг-экв/л
1	8,03	5751	3416	5,6	72	7,8	4918,92	0,08	14171	419,1
2	7	4468	549	8	276	12	2725	0	8038	258,8
3	4,26	188150	28,06	170	42000	8640	57244,7	1,32	296234	10413,8

Также использовались контрольные среды, состоящие из 3%-го раствора NaCl (pH 7) и 3%-го раствора NaCl с добавлением CH₃COOH (pH 4,97).

Результаты исследований приведены на рис. 6, 7.

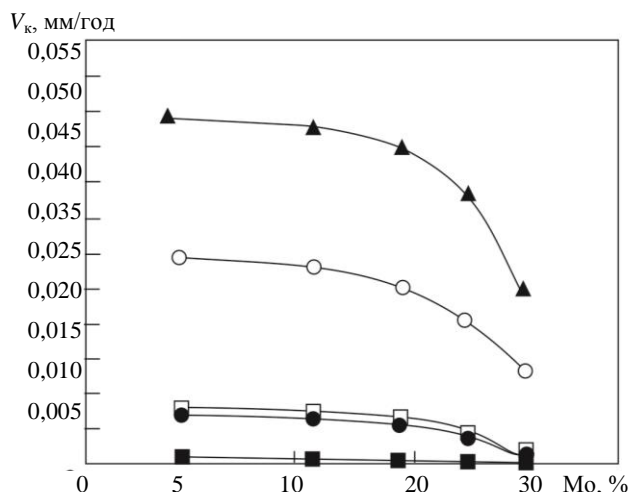


Рис. 6. Влияние содержания молибдена в сплаве на скорость коррозии V_k : ■ – 3% NaCl+ CH₃COOH (pH 4,97); ○ – 3 % NaCl (pH 7); ▲ – Месторождение 1 (pH 8,03); □ – Месторождение 2 (pH 7); ● – Месторождение 3 (pH 4,26)

Fig. 6. Effect of the molybdenum content in the alloy on the corrosion rate V_k : ■ 3% NaCl+ CH₃COOH (pH 4.97); ○ 3 % NaCl (pH 7); ▲ Field 1 (pH 8.03); □ Field 2 (pH 7); ● Field 3 (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.

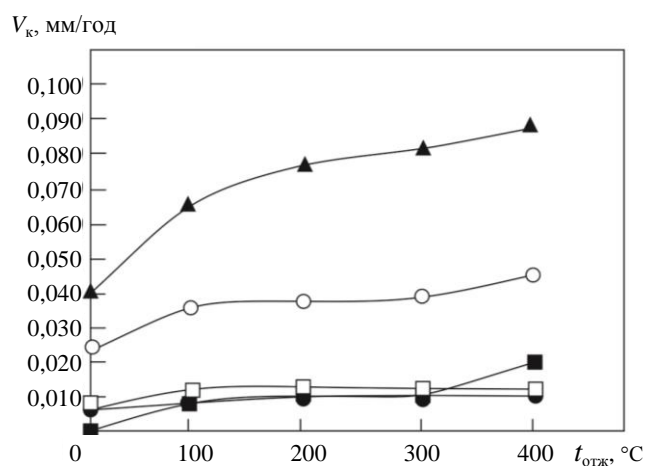


Рис. 7. Влияние температуры отжига на скорость коррозии сплава никель-25% молибдена:

■ – 3% NaCl+ CH₃COOH (pH 4,97);
○ – 3 % NaCl (pH 7);
▲ – Месторождение 1 (pH 8,03);
□ – Месторождение 2 (pH 7);
● – Месторождение 3 (pH 4,26)

Fig. 7. Effect of annealing temperature on the corrosion rate of nickel-25% molybdenum alloy:
■ 3% NaCl+ CH₃COOH (pH 4.97);
○ 3 % NaCl (pH 7); ▲ Field 1 (pH 8.03);
□ Field 2 (pH 7); ● Field 3 (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.

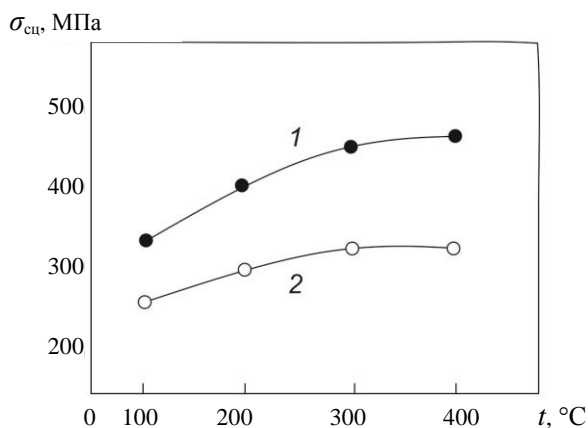


Рис. 8. Прочность сцепления покрытий сплавами никель-молибден от температуры отжига:

1 – сплав Ni-25%Mo; 2 – сплав Ni-30%Mo

Fig. 8. Adhesion of coatings with nickel-molybdenum alloys depending on annealing temperature:

1 is Ni-25%Mo alloy, 2 is Ni-30% Mo alloy

Оценка адгезии по методу отрыва конического штифта [5] показала, что в ряде случаев отжиг способствует улучшению адгезии, которое объяс-

няется ростом концентрации вакансий и эффектом так называемого «вакансионного насоса» [12].

Заключение

Проведя анализ полученных результатов исследования структуры и свойств электролитических никель-молибденовых сплавов, можно сделать следующие выводы:

Для получения работоспособных защитных покрытий рекомендуется получать покрытия с концентрацией 25–30% Мо и проводить отжиг для снятия напряжений при температуре, не превышающей 200–250°C. Полученные данные свидетельствуют, что структура никель-молибденовых сплавов, формируемая в процессе осаждения и при отжиге, весьма разнообразна, и её восприимчивость к влиянию природно-климатической среды различных регионов на коррозионную стойкость покрытий может существенно отличаться. Это обстоятельство необходимо учитывать при оптимизации технологических параметров электроосаждения и термообработки покрытий в зависимости от конкретных условий эксплуатации.

Список литературы

1. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders/ M.G. Pavlović [etc.] // Processing and Application of Ceramics. 2007. 1 [1–2]. Pp. 11–17.
2. Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production/ J. Halim [etc.] // Hindawi Publishing Corporation //Journal of Nanomaterials. 2012, Article ID 845673, 9 p. doi:10.1155/2012/845673
3. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy / Nitin P. Wasekar [etc.] // Surface & Coatings Technology. 2019. 370. Pp. 298–310.
4. Allahyarzadeh M.H., Roozbehani B., Ashrafi A. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive // Electrochimica Acta. 2011. 56. Pp.10210–10216.
5. Плеханов И.Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
6. Электролитическое легирование железа и никеля молибденом / В.В. Поветкин и др. // Металлы. 1997. № 4. С. 41–43.
7. Kulemina A.A., Kovenskiy I.M., Michiy S.S. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. 511. Pp. 012015. doi:10.1088/1757-899X/511/1/012015.
8. Kulemina, A. A., Kovenskiy I. M. Influence of the Conditions for Obtaining Coatings on the Structure and Properties // Materials Today: Proceedings. 2019. 11. Pp. 311–316.
9. Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse current / Yu.M. Stryuchkova [etc.] // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 857. Issue 1. Pp. 012046.
10. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге / И.М. Ковенский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2015. №2. С. 97–100.
11. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 248 с.
12. Влияние условий получения покрытий на структуру и свойства электроосажденного никеля и сплавов на его основе / А.А. Кулемина и др. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. № 3. С. 123–127.

References

1. M.G. Pavlović et al. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Mo alloy powders. Processing and Application of Ceramics, 2007, 1 [1–2], 11–17.
2. J. Halim et al. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials. 2012, Article ID 845673, doi:10.1155/2012/845673

3. Nitin P. Wasekar et al. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 370, 298–310.
4. Allahyarzadeh M.H., Roozbehani B., Ashrafi A. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 10210–10216.
5. Plekhanov I.F. *Raschet i konstruirovaniye ustroystv dlya naneseniya galvanicheskikh pokrytiy* [Calculation and design of devices for electrodeposited coatings]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1988, 224 p. (In Russ.)
6. Povetkin V.V. et al. Electrochemical alloying of iron and nickel with molybdenum. *Metally* [Metals], 1997, no. 4, pp. 41–43. (In Russ.)
7. Kulemina A.A., Kovenskiy I.M., Michiy S.S. Influence of annealing on corrosion properties of electroplated coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019, 511, pp.12–15 doi:10.1088/1757-899X/511/1/012015.
8. Kulemina A.A., Kovenskiy I.M. Influence of the conditions for obtaining coatings on the structure and properties. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 11, pp. 311–316.
9. Stryuchkova Yu.M. et al. Study of Ni-Mo electrodeposition in direct and pulse-reverse current. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 857, issue 1, 012046.
10. Kovenskiy I.M. et al. Forming the structure of nickel-molybdenum alloys during electrodeposition and annealing. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz* [Oil and Gas Studies], 2015, no. 2, pp. 97–100. (In Russ.)
11. Bokshtein B.S. *Diffuziya v metallakh* [Diffusion in metals]. Moscow: Metallurgy, 1978, 248 p. (In Russ.)
12. Kulemina A.A. et al. Effect of conditions of producing coatings on the structure and properties of electrodeposited nickel and nickel-based alloys. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz* [Oil and Gas Studies], 2018, no. 3, pp. 123–127. (In Russ.)

Поступила 13.02.2021; принята к публикации 19.02.2021; опубликована 25.03.2021
Submitted 13/02/2021; revised 19/02/2021; published 25/03/2021

Кулемина Алёна Александровна – старший преподаватель,
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия.
Email: kulemina.aaa@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-2076-166X

Ковенский Илья Моисеевич – доктор технических наук, профессор,
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия.
Email: kovenskijim@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-3241-8084

Alena A. Kulemina – Senior Lecturer,
The Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia.
Email: kulemina.aaa@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-2076-166X

Ilya M. Kovenskiy – DrSc (Eng.), Professor,
The Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia.
Email: kovenskijim@tyuiu.ru, ORCID 0000-0003-3241-8084