

**Сведения об авторах**

**Афонаскин Александр Васильевич**, д. т. н., профессор кафедры энергетики и технологии металлов, Курганский государственный университет, г. Курган, тел. 8(3522)432652

**Венедиктов Анатолий Николаевич**, к. т. н., доцент кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89044902920, e-mail: venediktovan@tyuiu.ru

**Ковенский Илья Моисеевич**, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

**Information about the authors**

**Afonaskin A. V.**, Doctor of Engineering, Professor at the Department of Energy and Metal Technology, Kurgan State University, phone: 8(3522)432652

**Venediktov A. N.**, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 89044902920, e-mail: venediktovan@tyuiu.ru

**Kovenskiy I. M.**, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

УДК 669.017

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ  
И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**INFLUENCE OF CONDITIONS FOR OBTAINING COATINGS  
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED  
NICKEL AND ITS ALLOYS**

**А. А. Кулемина, А. В. Афонаскин, И. М. Ковенский, В. В. Поветкин**

A. A. Kulemina, A. V. Afonaskin, I. M. Kovenskiy, V. V. Povetkin

*Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень  
Курганский государственный университет, г. Курган*

*Ключевые слова: структура; отжиг; коррозионная стойкость  
Key words: structure; annealing; corrosion resistance*

Модифицирование поверхности с помощью гальванических покрытий — один из наиболее известных и эффективных способов, позволяющих кардинальным образом изменить ее свойства. Применение гальванических покрытий в качестве защитных и защитно-декоративных известно довольно давно, однако потенциал, связанный с изменением структуры, а, следовательно, и свойств получаемых покрытий посредством термической обработки, изучен не в полной мере.

В работе рассматриваются условия получения и термической обработки покрытий никелем и сплавами Ni-Mo на его основе, которые могут использоваться в качестве защитных для нефтепромыслового оборудования. Покрытия толщиной 9–12 мкм электроосаждали при различных режимах (табл. 1) и подвергали отжигу в среде аргона, варьируя температурно-временными параметрами.

*Таблица 1*

**Покрытия и условия получения**

Материал покрытия	Состав электролита, г/л	Режим осаждения
Ni	NiSO <sub>4</sub> — 200–220 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — 25–30 NaCl — 8–10	Температура — 50–60 °C Катодная плотность тока — 1,2–2,5 А /дм <sup>2</sup>
Ni-Mo	NiSO <sub>4</sub> — 150 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> — 1–10 KCl — 20 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> — 5	Температура — 20–60 °C Катодная плотность тока — 2–15 А /дм <sup>2</sup>

При электроосаждении параметры тока варьировались от «мягких» до «жестких». Под «мягкими» понимали значения до 0,33 Е/Епр, «средними» — 0,33–0,66 Е/Епр и «жесткими» — свыше 0,66 Е/Епр, где Е/Епр — интегральный

показатель отношения имеющегося перенапряжения на катоде к перенапряжению, соответствующему предельной плотности тока ( $i_{пр}$ ) [1].

Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М, используя стандартный метод согласно ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Испытания на коррозионную стойкость проводили гравиметрическим методом (по убыли веса) в модельных средах, а также в средах, являющихся подтоварными водами нефтяных месторождений Западной и Восточной Сибири. Составы нефтепромысловых сред, применяемых для коррозионных испытаний, приведены в таблице 2.

Таблица 2

*Состав нефтепромысловых коррозионных сред*

Среда (месторождение)	pH	Содержание ионов, мг/л							Суммарная минерализация	
		Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Fe <sub>общ</sub>	мг/л	мг-экв/л
Кальчинское	8,03	5 751	3 416	5,6	72	7,8	4 918,92	0,08	14 171	419,1
Еты-Пуровское	7	4 468	549	8	276	12	2 725	0	8 038	258,8
Куюмбинское	4,26	18 8150	28,06	170	42 000	8 640	57 244,7	1,32	296 234	10 413,8

Электронно-микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе JEOLJSM-6510A и просвечивающем микроскопе Philips CM-12 методом тонких фольг.

Покрытия никелем в процессе электроосаждения на мягких режимах формируются с моноблочной структурой, которая представляет собой крупные зерна со средним размером  $10^{-4}$  мм. Переход к средним режимам приводит к появлению субзеренной структуры. Границы субзерен представляют собой плоские дислокационные стенки, причем по мере уменьшения катодной поляризации снижается плотность дислокаций в субграницах, и уменьшается до нескольких десятков минут угол разориентировки между субзернами. Дальнейшее ужесточение режимов приводит к получению ячеистой структуры. Ячейки состоят из объемов, относительно свободных от дислокаций, которые отделены друг от друга сплетениями дислокаций с высокой плотностью. Границы между ячейками нередко настолько размыты и широкие, что оказываются соизмеримыми с размерами ячеек. На микроэлектроннограммах, полученных с границ ячеек, наблюдаются расщепленные рефлексии, и азимутальный угол разориентировки составляет несколько градусов [1].

Формирование покрытий при электроосаждении происходит в термодинамически неравновесных условиях, приводя к высоким внутренним напряжениям, негативно влияющим на свойства получаемых покрытий. При отжиге происходит снятие внутренних напряжений при одновременном изменении внутреннего строения покрытий.

В никелевых покрытиях, полученных при условиях, близких максимальной плотности тока, и вследствие этого формирующихся с ячеистой структурой, при нагреве ячейки переходят в субзерна, которые значительно разориентированы относительно друг друга. В дальнейшем углы разориентировки становятся больше, и полигонизация уже исполняет роль начальной стадии рекристаллизации. С увеличением температуры нагрева и времени выдержки идут структурные изменения, приводящие к укрупнению рекристаллизованных зерен и их аномальному росту.

В покрытиях никелем, у которых при электроосаждении сформировалась субзеренная структура, возможны два варианта изменений внутреннего строения: первый — при сравнительно небольших температурах полигонизация составляет конкуренцию рекристаллизации; второй — с увеличением температуры полигонизация представляет собой начальную стадию рекристаллизации.

Покрyтия, сформированные с моноблочной структурой, при термической обработке ведут себя приближенно к металлургическим металлам. В процессе отжига идет образование субзерен с малоугловыми границами вследствие перераспределения дислокаций, а при увеличении температуры нагрева наступает стадия рекристаллизации с образованием новых зерен с высокоугловыми границами и структурой, близкой к равновесной.

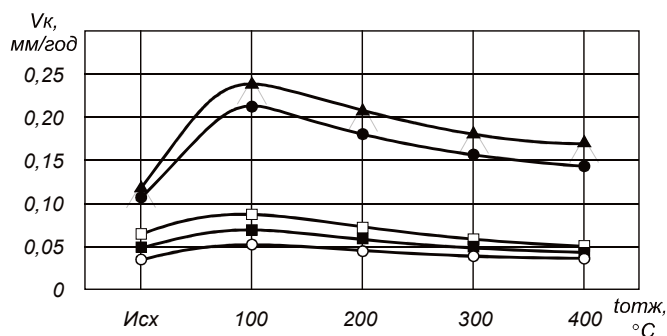
Протекание процессов рекристаллизации либо полигонизации при отжиге покрытий, сопровождаемое изменением свойств, можно использовать вариативно, в зависимости от конечной цели трансформации структуры. В таблице 3 показано изменение микротвердости покрытий в зависимости от температур отжига.

Таблица 3

**Изменение твердости (HV, ГПа) электроосажденных никелевых покрытий при отжиге**

Металл	Электроосаждение		Отжиг		
	Тип структуры	HV	0,25–0,30 Тпл	0,30–0,35 Тпл	0,35–0,40 Тпл
			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

Изменение скорости коррозии никелевых покрытий в зависимости от температуры отжига приведено на рисунке 1.



**Рис. 1. Изменение скорости коррозии никелевых покрытий**  
 (▲ — 3 % NaCl + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; ○ — 3 % NaCl; ■ — Кальчинское месторождение;  
 □ — Еты-Пуровское месторождение; ● — Куюмбинское месторождение)

Увеличение скорости коррозии для никелевых покрытий, отожженных при различных температурах (см. рис. 1), происходит при температуре отжига 100 °С, что может быть обусловлено процессами полигонизации и перераспределением подвижных дислокаций и, как следствие, увеличением активных центров коррозии, прежде всего поверхностных дефектов кристаллического строения.

Влияние коррозионной среды зависит от ее кислотности. Чем выше кислотность, тем среда более агрессивна по отношению к покрытиям. Таким образом, при подборе покрытий для оборудования, эксплуатируемого на месторождениях с хлоридно-натриевыми подтоварными водами, целесообразно руководствоваться рН средой.

Полученные данные показывают, что в отожженных покрытиях с ячеистой структурой при относительно невысоких температурах отжига наблюдается повышение значений твердости (до 70 %) и скорости коррозии (до 90 %), что можно объяснить выходом атомарного водорода и активизацией точечных дефектов, а также изменением конфигурации дислокационного строения [2].

В покрытиях с субзеренной структурой повышение твердости вследствие полигонизации проявляется меньше, так как плотность дислокаций в них ниже, по сравнению с покрытиями, имеющими ячеистую структуру. Подавление полигонизацией рекристаллизации и разупрочнение покрытий с субзеренной структурой происходят при больших температурах.

У покрытий с монокристаллической структурой, как и у металлургических металлов, происходит закономерное снижение твердости на стадиях протекания полигонизации и рекристаллизации.

При анализе фазового состава сплавов Ni–Mo, полученных при различных режимах электроосаждения [3], наибольший интерес представляют сплавы, полученные на «жестких» режимах, то есть сплавы, получаемые при плотностях тока, близких к предельным (табл. 4).

Таблица 4

Фазовый состав сплавов Ni-Mo после электроосаждения

Содержание Mo в сплаве, % масс	Фазовый состав по диаграмме равновесия	Режимы электроосаждения		
		$E < 0,33E_{пр}$	$E = (0,33-0,66) E_{пр}$	$E > 0,66 E_{пр}$
5,0	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)
12,5	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>
18,0	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo)	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>
25	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>	Ni(Mo)*	Ni(Mo)**
30	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>	Ni(Mo) + MoNi <sub>4</sub>	Ni(Mo)**	Ni(Mo)**

Примечание. Ni(Mo)\* — пересыщенные твердые растворы молибдена в никеле; Ni(Mo)\*\* — аморфное состояние сплавов никель-молибден.

На рисунке 2 представлена зависимость изменения скорости коррозии в зависимости от содержания легирующего элемента в сплаве и термической обработки.

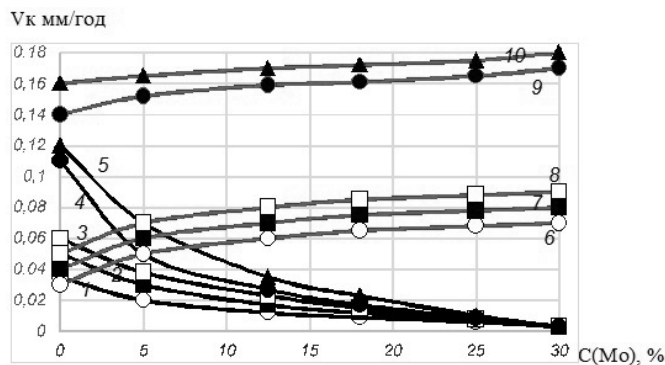


Рис. 2. Изменение скорости коррозии в зависимости от содержания легирующего элемента после осаждения (1–5) и после отжига 550 °С, 10 ч (6–10)

(▲ — кислотная; ○ — 3 % NaCl; ■ — Кальчинское месторождение; □ — Еты-Пуровское месторождение; ● — Куюмбинское месторождение)

С увеличением содержания молибдена в сплаве скорость коррозии покрытий снижается, что объясняется большей устойчивостью молибдена в кислых средах при малых концентрациях и аморфизацией структуры при концентрациях свыше 25 %. Увеличение скорости коррозии после отжига обусловлено трансформацией структуры и появлением активных центров коррозии.

Как и в случае с чистым никелем, скорость коррозии напрямую зависит от pH среды, в которой проводились испытания.

Образование новых зерен с большими углами разориентировки и пониженной плотностью дефектов при рекристаллизации приводит к повышению защитных свойств покрытий. При этом повышение коррозионной стойкости покрытий с субзеренной структурой наблюдается при более высоких температурах отжига, чем у покрытий, имеющих ячеистую структуру. Однако температура рекристаллизации ограничена пределом, выше которого развивается вторичная пористость и ухудшаются как защитные, так и прочностные свойства.

Таким образом, формирование структуры в процессе электроосаждения и последующей термической обработки, позволяет получать покрытия с повышенными значениями твердости, которые в сочетании с высокой коррозионной стойкостью могут быть адаптированы к различным условиям эксплуатации.

#### *Библиографический список*

1. Ковенский И. М., Неупокоева А. А. Формирование структуры и свойств металлических покрытий, адаптированных к различным условиям эксплуатации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 5. – С. 103–107.
2. Ковенский И. М. Термическая обработка электроосажденных металлов и сплавов. – М.: Наука и технологии, 2016. – 184 с.
3. Формирование структуры никель-молибденовых сплавов при электроосаждении и отжиге / И. М. Ковенский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 2. – № 2 – С. 97–100.

#### *Сведения об авторах*

**Кулемина Алёна Александровна**, аспирант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, ведущий специалист по организации научной работы Института промышленных технологий и инжиниринга, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283039, e-mail: kuleminaaa@tyuiu.ru

**Афонаскин Александр Васильевич**, д. т. н., профессор кафедры энергетики и технологии металлов, Курганский государственный университет, г. Курган, тел. 8(3522)432652

**Ковенский Илья Моисеевич**, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

**Поветкин Виктор Владимирович**, д. х. н., консультант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283611

#### *Information about the authors*

**Kulemina A. A.**, Postgraduate at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Leading Specialist, Institute of Industrial Technology and Engineering, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283039, e-mail: kuleminaaa@tyuiu.ru

**Afonaskin A. V.**, Doctor of Engineering, Professor at the Department of Energy and Metal Technology, Kurgan State University, phone: 8(3522)432652

**Kovenskiy I. M.**, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

**Povetkin V. V.**, Doctor of Chemistry, Consultant at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283611

## **Химия и технология переработки нефти и газа**

УДК 665.612.2

### **ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ. ЕГО ИСТОЧНИК, РЕСУРСЫ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

**OIL-ASSOCIATED GAS. ITS SOURCE, RESOURCES AND APPLICATION**

**М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт**

**M. A. Lur'ye, F. K. Shmidt**

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

*Ключевые слова: глубинные флюиды; нефть; нефтяной газ; состав; направления утилизации*  
*Key words: deep fluids; oil; oil-associated gas; composition; utilization*

Попутный нефтяной газ (ПНГ) — это газ, растворенный в пластовой нефти и выделяющийся в сепараторах из потока водно-нефтяной эмульсии при стандартных условиях (293 К, 101,3 кПа). Количество ПНГ в нефти (газовый фактор) зави-