

УДК 620.194

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНА ПОВЕДІНКА ЗАХИСНИХ ПОКРИВІВ ЗАПІРНОЇ АРМАТУРИ ОБЛАДНАННЯ НАФТОГАЗОВИХ РОДОВИЩ

О. І. РАДКЕВИЧ, Г. В. ЧУМАЛО, Р. М. ЮРКЕВИЧ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено корозійну та корозійно-механічну поведінку нікель-хромового покриття, нанесеного на сталь 30ХМА плазмово-порошковим наплавлюванням. Виявлено його високу корозійну тривкість як у парогазовій, так і рідинній фазах середовища НАСЕ навіть за наявності абразиву (1%) та перемішування. Встановлено, що зона сплавлення основного металу та матеріалу наплавки неушкоджена та без розшарувань після 200 h випробувань на воднем ініційоване розтріскування у середовищі НАСЕ. Випробування на схильність до сірководневого корозійного розтріскування під напруженням пройшли всі зразки за навантаження $0,8\sigma_{0,2}$ основного металу (30ХМА) і не зруйнувалися за бази випробувань 720 h. Матеріал наплавки продемонстрував хороші корозійно-механічні властивості, тому його можна успішно використовувати для виготовлення елементів фонтанної та запірної арматури, що зазнають впливу сірководню.

Ключові слова: *плазмове наплавлення, корозійна тривкість, сірководневе корозійне розтріскування під напруженням.*

Для забезпечення надійної роботи нафтогазових родовищ, технологічний продукт яких містить сірководень, їх необхідно облаштовувати сірководнево-тривким устаткуванням. Однією з відповідальних його частин є гирлове обладнання або фонтанна арматура свердловин, яка утримує колони насосно-компресорних труб, герметизує затрубний простір між колонами обсадних і насосно-компресорних труб, а також регулює режими відбору нафти чи природного газу та спрямовує продукцію свердловини у трубопроводи. Тому запірні арматури повинні мати високу опірність корозійному та корозійно-механічному руйнуванню, в тому числі сірководнево корозійному розтріскуванню під напруженням (СКРН), воднем ініційованому розтріскуванню (ВІР), а деталі, що зазнають тертя, – високу твердість. Одним із шляхів забезпечення належної корозійної та корозійно-механічної тривкості сталей та сплавів в умовах дії технологічних середовищ і робочих навантажень є наплавлення на основний матеріал. Плазмове наплавлення відрізняється незначним проплавленням основного металу, високою якістю наплавленого металу, можливістю наплавлення тонких шарів з допомогою присадних матеріалів [1–3]. Цей спосіб привабливий тоді, коли основою виробу є вуглецева або низьковуглецева сталі, а наплавлений метал – дороговартісний сплав на основі нікелю та кобальту.

Нижче вивчено корозійні та корозійно-механічні властивості матеріалів відповідальних деталей газовидобувного обладнання, зокрема шибера, під час виготовлення якого використано плазмове наплавлення нікель-хромового сплаву на сталь 30ХМА.

Матеріал та методи досліджень. Наплавляють шибери та сідла на Контотопському арматурному заводі на спеціальній установці ОБ2184М, сконструйованій та виготовленій в ІСЗ ім. О. Б. Патона НАН України. Для цього ви-

користують плазмову дугу, яку отримують у плазмотроні з неплавильним електродом. Присадкою були порошки із зносо- та корозійнотривких нікелевих сплавів. Порошки (табл. 1) для наплавлювання виготовляє російська фірма ВАТ “Полема” згідно з ТУ 1422-33-90.

Таблиця. 1. Хімічний склад порошків (mass.%) та твердість наплавленого металу

Порошок	C	Si	Cr	B	Fe	Ni	Твердість наплавленого металу, HRC
ПР-НХ15СР2	0,35...0,60	2,8...3,5	14,0...16,0	1,8...2,3	≤ 5	Основа	45...47
ПР-НХ16СР3	0,6...0,9	2,7...3,7	15,0...17,0	2,3...3,0	≤ 5	Основа	50...55

Поковки шибєрів виготовлені на молоті вільного кування зі сталі 30ХМА (ГОСТ 4543-71) та термооброблені за режимом: гартування від 860°C ± 10°C, охолодження в оливі; відпуск при 660°C, охолодження на повітрі; твердість 217...235 НВ. Заздалегідь робочі поверхні шибєрів підігрівали в електропечі до 560...580°C. Наплавлений шибєр без переохолодження поміщали в піч з температурою 620°C ± 10°C, витримували дві години, охолоджували з піччю до 150°C, далі – на повітрі. Після візуального огляду шибєра на відсутність тріщин, пор, свищів, ділянок несплавлення шару з основним металом тощо виконували чистове фрезерування та кольорову дефектоскопію; далі його механічно обробляли та притирали робочі поверхні на плитах.

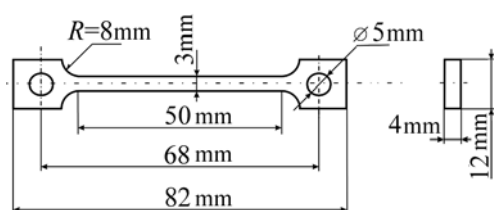


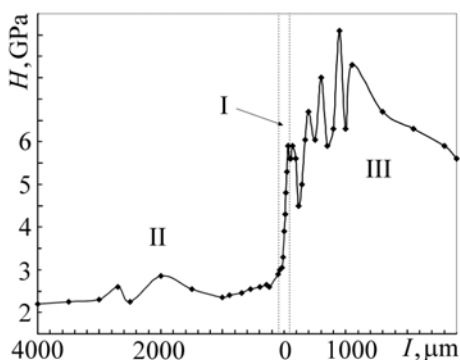
Рис. 1. Плоский зразок для дослідження СКРН.

Fig. 1. A plane specimen for SSCC.

Зі зменшенням глибини проплавлення основного металу іноді наплавлений метал під час експлуатації відшаровується від деталі. Тому досліджували корозійні, корозійно-механічні та електрохімічні властивості наплавленого та основного металу, а також зони сплавлення. Корозійну тривкість основного та наплавленого металу вивчали за втратою маси зразка за одиницю часу з одиниці поверхні у розчині NACE (5%-й водний розчин NaCl + 0,5% CH₃COOH + H₂S_{нас.}, рН 3...4, 20°C). Для дослідження схильності матеріалу до ВІР та поверхневого пухиріння використовували прямокутні зразки 100×20×2 mm, які витримували в сірководневому розчині NACE від 96 до 200 h [4]. Опірність матеріалу до СКРН оцінювали за результатами випробувань плоских зразків (рис. 1), які статично навантажували на установках важільного типу [5] в цьому ж середовищі. Товщини наплавки та основного металу 2 mm.

Електрохімічні властивості вивчали на потенціостаті ІРС-Про у розчині NACE. Електрод порівняння – насичений хлоросрібляний. Мікротвердість різних зон шибєра (основний метал, наплавка, зона сплавлення) виміряно приладом ПМТ-3. Розподіл легувальних елементів по лінії сплавлення досліджено в Центрі електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу, створеному на базі відділу фізико-хімічних методів зміцнення матеріалів Фізико-механічного інституту НАН України, на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP (фірма Carl Zeiss) зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 (фірма Oxford Instruments).

Результати та їх обговорення. Встановлено (рис. 2), що в зоні наплавки мікротвердість в 2–4 рази вища, ніж в основному металі, що повинно забезпе-



чувати високу зносотривкість наплавленого покриття, а глибина пропалвлення основного металу всього 35 μm.

Рис. 2. Мікротвердість різних зон фрагмента шибера з наплавкою: I – зона сплавлення; II – наплавка; III – сталь 30XMA.

Fig. 2. Microhardness of different zones of fragment of a gate with surfacing: I – welding zone; II – overlayer; III – 30XMA steel.

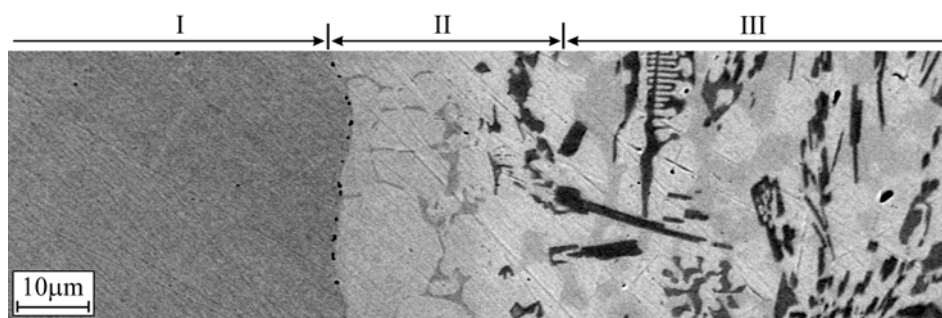


Рис. 3. Структура матеріалу шибера з наплавкою: I – сталь 30XMA; II – зона сплавлення; III – наплавка.

Fig. 3. Structure of the material of the gate with surfacing: I – 30XMA steel; II – fusing zone; III – surfacing.

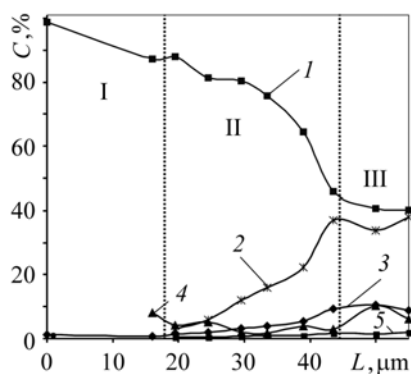


Рис. 4. Розподіл легувальних елементів по лінії сплавлення: 1 – Fe; 2 – Ni; 3 – Cr; 4 – B; 5 – Si.

Fig. 4. Distribution of alloying elements along a fusing line: 1 – Fe; 2 – Ni; 3 – Cr; 4 – B; 5 – Si.

Видно (рис. 3) чітку межу між сталлю 30XMA та матеріалом наплавки, вздовж якої локалізуються мікротріщини, найімовірніше, сполуки бору, оскільки саме тут зафіксовано підвищену його концентрацію (рис. 4). В зоні сплавлення спостерігається взаємодифузія нікелю та заліза і часткова аустенітизація. Загалом зона сплавлення суцільна, без розшарувань.

Під час експлуатації обладнання у середовищах з високим вмістом сірководню, наприклад нафті й газі, тріщини в сталях утворюються внаслідок ВІР, тобто за відсутності навантажень під дією високого тиску молекулярного водню біля внутрішніх дефектів. Тріщини орієнтовані переважно вздовж напрямку вальцювання труб та інших деталей. Опірність ВІР та поверхневу пухирінню визначають і для деталей фонтанної та запірної арматури, оскільки такий тест обов'язковий під час вибору матеріалів, які зазнають впливу наводнювального сірководневого середовища. В нашому випадку важливо дослідити поведінку матеріалу наплавки та зони сплавлення.

Важливо вздовж напрямку вальцювання труб та інших деталей. Опірність ВІР та поверхневу пухирінню визначають і для деталей фонтанної та запірної арматури, оскільки такий тест обов'язковий під час вибору матеріалів, які зазнають впливу наводнювального сірководневого середовища. В нашому випадку важливо дослідити поведінку матеріалу наплавки та зони сплавлення.

Виявлено високу опірність ВІР як основного металу, так і зон сплавлення та наплавки (рис. 5). Зона сплавлення основного металу та наплавки неушкоджена, відшарування не зафіксовані навіть після 200 h витримки в середовищі NACE. Досліджували зміну потенціалу в часі нікель-хромової наплавки та знімали потенціодинамічні поляризаційні криві.



Рис. 5. Структура матеріалу шибера з наплавкою після витримки в розчині NACE (200 h): I – сталь 30XMA; II – наплавка.

Fig. 5. Structure of the material of the gate with surfacing after holding in hydrogenated NACE solution (200 h): I – 30XMA steel; II – surfacing.

Анодна крива має чітко виражену область пасивності ~ 350 mV, однак, потенціал корозії (-160 mV) встановлюється на межі пасивної зони та зони нестабільної пасивації і незначне зміщення його в позитивну область може призвести до активного анодного розчинення.

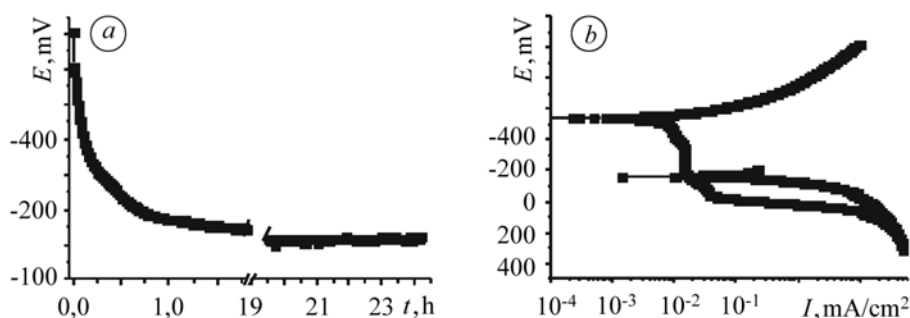


Рис. 6. Зміна потенціалу в часі Ni–Cr наплавки в розчині NACE ($\tau = 24$ h, $E_{cor} = -160$ mV) (a) та поляризаційні криві матеріалу наплавки (b) ($E_{cath} = -1200$ mV, 10 min, $V_{scan} = 1$ mV/s).

Fig. 6. Potential change versus time of Ni–Cr surfacing in NACE solution ($\tau = 24$ h, $E_{cor} = -160$ mV) (a) and polarization curves of surfacing material (b) ($E_{cath} = -1200$ mV, 10 min, $V_{scan} = 1$ mV/s).

Таблиця 2. Швидкість корозії основного металу та наплавленого

Матеріал	Середовище	K_m , g/m ² ·h	K_n , mm/year
Сталь 30XMA (осн. метал)	NACE (рідка фаза)	2,049	2,283
	NACE (парогазова)	0,711	0,792
	NACE (рідка фаза + абразив)	4,680	5,214
Нікелева наплавка	NACE (рідка фаза)	0,039	0,434
	NACE(парогазова)	0,016	0,018
	NACE (рідка фаза + абразив)	0,077	0,086

Швидкість корозії вивчали за умов, наближених до реальних роботи нафтогазовидобувного обладнання: перемішування середовища до 6 m/s, тиск 0,5 МПа. Досліджували у рідинній (р-н NACE) та парогазовій фазах з абразивом (1 mass.% кварцевого піску, фракція 14) та без нього (табл. 2). Матеріал наплавки виявився корозійно тривким як у парогазовій, так і у рідинній фа-

зах. Абразив у рідинній фазі збільшує швидкість корозії матеріалу вдвічі, однак, вона не перевищує $0,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. За десятибальною шкалою корозійної тривкості металів (ГОСТ 5272-68) матеріал наплавки відноситься до групи “тривкі” та відповідає 4- та 5-му (випробування з абразивом) балам тривкості.

Поведінку матеріалу наплавки досліджували в умовах дії змінних напружень і корозивно-агресивного середовища: зразки витримали лише 38000 циклів за амплітуди $\Delta K = 3,25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, а швидкість поширення тріщини $6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Схильність до СКРН вивчали у сірководневому середовищі на плоских зразках за напружень $0,7\sigma_{0,2}$ та $0,8\sigma_{0,2}$ (сталь 30ХМА) ($\sigma_{0,2} = 414 \text{ MPa}$). Зразки не зруйнувалися на базі випробувань 720 h, що підтверджує високі корозійно-механічні можливості матеріалу шибера.

ВИСНОВКИ

Виявлено високу корозійну тривкість нікель-хромового покриття як у парогазовій, так і рідинній фазах середовища NACE навіть за наявності абразиву (1%) та перемішування. Встановлено, що зона сплавлення основного металу і матеріалу наплавки неушкоджена та не розшарувалася після 200 h випробувань на ВІР у середовищі NACE. Випробування на схильність до СКРН пройшли всі зразки під навантаженням $0,8\sigma_{0,2}$ основного металу (30ХМА) і не зруйнувалися за бази випробувань 720 h. Матеріал наплавки продемонстрував хороші корозійні та корозійно-механічні властивості та може успішно використовуватись для виготовлення шибера, які застосовують на родовищах з сірководнем.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионное и коррозионно-механическое поведение никель-хромового покрытия, нанесенного на сталь 30ХМА путем плазменно-порошкового напыления. Выявлено высокую коррозионную стойкость никель-хромового покрытия как в парогазовой, так и жидкой фазах раствора NACE даже в присутствии абразива (1%) и при перемешивании. Установлено, что зона сплавления основного металла и материала наплавки не повреждена, не расслоилась после 200 h испытаний на ВІР в растворе NACE. Испытания на склонность к СКРН прошли все образцы при нагружении $0,8\sigma_{0,2}$ основного металла (30ХМА) и не разрушились при базе испытаний 720 h. Материал наплавки продемонстрировал хорошие коррозионно-механические свойства и может успешно использоваться для изготовления элементов фонтанной и запорной арматуры, которые подвергаются воздействию сероводорода.

SUMMARY. Corrosion and corrosion-mechanical behavior of nickel-chromium coating deposited on 30ХМА steel by plasma-powder surfacing have been investigated. The high corrosion-resistance of nickel-chromium coating both in steam and gas phase and liquid phase of NACE solution even in the presence of abrasive (1%) and during mixing was found. It is established that the fusing zone of the base metal and surfacing material are not damaged and not foliated after 200 h of HIC testing in NACE solution. All specimens were SSCC tested under $0.8\sigma_{0,2}$ loading of the base metal (30ХМА) and remain undamaged after 720 h of testing. In general the surfacing material demonstrates good corrosion-mechanical behavior and can be successfully used for production of the elements of flow control and stop valves that are subjected to the effect of hydrogen sulfide.

1. Гоголицын М., Фрумин И. Плазменная наплавка // Автомат. сварка. – 1965. – № 3. – С. 23–27.
2. Зусин В. Я., Цыплюхин А. В. Сварка и наплавка цветных металлов и сплавов на предприятиях Мариупольского региона // Там же. – 2009. – № 9. – С. 45–47.
3. Стеклов О. И., Александров О. А. Повышение стойкости против отслаивания наплавленного слоя нержавеющей стали при плазменно-дуговой наплавке // Там же. – 1994. – № 9. – С. 38–39.
4. NACE Standard TM0284-2003. Standard Test Method. Evaluation of Pipeline and pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. – Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE). – 2003. – 12 p.
5. NACE Standard TM-0177-2005. Standard Test Method. Laboratory Testing of for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. – Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE). – 2005. – 39 p.

Одержано 14.10.2009