

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ, В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Соколов А.Г., Артемьев В.П., Чалов А.А.
Кубанский государственный технологический университет

Воздействие сероводородных сред на стали вызывает их коррозию и коррозионное растрескивание. Нанесение никельсодержащих покрытий на стали, на один - два порядка снижает скорость коррозии стальных образцов, изготовленных как из конструкционных, так и инструментальной сталей. Никельсодержащие покрытия защищают, стали не только от коррозии, но и от сероводородного коррозионного растрескивания и, вследствие этого, они могут быть рекомендованы для нанесения их на элементы оборудования и механизмы, применяемые в геофизических исследованиях, нефти и газодобыче.

Введение

Работоспособность скважинного оборудования, геофизических приборов и механизмов, а также инструмента, применяемого для перфорации скважин, определяется стойкостью материала, из которого они изготовлены, в сероводородных средах. Воздействие сероводородных сред на стали вызывает их коррозию и коррозионное растрескивание. Данные виды разрушений имеют различную природу и, следовательно, для защиты от этих видов разрушений необходимы и различные металлургические и металловедческие подходы. Для повышения коррозионной стойкости необходимо легирование сталей хромом в количестве более 18%, никелем более 10%, титаном, молибденом и т.д. При этом такое легирование, защищая сталь от коррозии, не защищает ее от коррозионного растрескивания. Защита от коррозионного растрескивания требует либо еще большей степени легирования, либо использования не стойких к коррозии малоуглеродистых сталей, которые имеют низкие механические свойства, и не могут, например, использоваться для изготовления инструмента или конструкций, испытывающих высокие нагрузки. Вследствие этого, наиболее перспективным направлением является защита стальных изделий путем диффузионной металлизации их поверхностей.

В настоящее время существует большое число технологий диффузионной металлизации, при этом большинство из этих технологий являются сложными,

требуют применения дорогостоящего оборудования, что делает их промышленно нереализуемыми. На фоне этих технологий выгодно выделяется технология диффузионной металлизации сталей из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. Перспективность данной технологии связана с простотой ее реализации, возможностью использования стандартного термического оборудования, совмещения данной технологии с термической обработкой покрываемых изделий и т.п., а, самое главное, с возможностью получения качественных покрытий и регулирования свойств этих покрытий за счет варьирования технологических режимов.

Диффузионная металлизация из среды легкоплавких жидкометаллических растворов основана на явлении селективного изотермического переноса металлических элементов на металлические материалы [1,2,3,4]. Технологически данный процесс осуществляется путем погружения и выдержки изделий в легкоплавком расплаве, содержащем в растворенном состоянии элемент, на базе которого формируются диффузионные покрытия.

Использование данной технологии позволяет получать на поверхности изделий однокомпонентные и многокомпонентные диффузионные покрытия на базе различных металлических элементов. Наиболее перспективными покрытиями, с точки зрения защиты стальных изделий от воздействия сероводородных сред, являются покрытия на базе никеля. Однако, образующиеся при диффузионном никелировании покрытия, повышая вязкость поверхностных слоев, не всегда имеют достаточную коррозионную стойкость, а, самое главное, недостаточную абразивную и эрозионную износостойкость. Вследствие этого, более перспективными являются двухкомпонентные покрытия систем никель-медь, никель-хром. Данные виды покрытий имеют высокую коррозионную стойкость и стойкость к износу. Стойкость никель-медных покрытий к износу связана с деформационным упрочнением данного вида покрытий, а никель-хромовых - с образованием в поверхностных слоях покрытия твердого, износостойкого слоя, содержащего карбиды хрома.

Целью данных исследований явилось определение влияния никельсодержащих покрытий на коррозионную стойкость и стойкость стальных изделий к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащих средах.

Методика проведения исследований

Нанесение диффузионных никельсодержащих покрытий осуществлялось путем погружения и выдержки заданное время образцов, изготовленных из различных сталей, в ванне с легкоплавким расплавом. В качестве легкоплавкого (транспортного) расплава, обеспечивающего доставку элемента покрытия к поверхности образцов, использовались расплавы свинец-висмут-литий, в которые в заданном количестве в порошкообразном или в компактном виде (кусочков) вводились элементы покрытия. Процесс осуществлялся в модернизированной электропечи СГВ –2,4-2/15-ИЗ, позволяющей проводить нагрев изделий в среде инертных газов. Модернизация печи была проведена с целью обеспечения возможности нанесения покрытий в открытой жидкометаллической ванне и проведения термической обработки покрываемого материала.

Нанесение покрытий осуществлялось на стали, используемые для изготовления геофизических приборов, механизмов и роликов, применяемых для целевой перфорации скважин. В частности, покрытия наносились на конструкционные стали 20 и 30ХГС и инструментальную сталь Х12МФ. Из этих сталей, в соответствии с ГОСТом 1497, изготавливались цилиндрические образцы диаметром 5мм, которые подвергались статическим механическим испытаниям для оценки влияния покрытий на механические свойства этих сталей, испытаниям на общую коррозию и на стойкость к сероводородному растрескиванию.

Нанесение покрытий проводилось в изотермическом цикле при температуре 1100°С и режиме термоциклирования в интервале температур 1050 - 400°С. Длительность выдержки 10 часов.

Исследование покрытий и изменений, происходящих в металлизированном материале в процессе диффузионной металлизации, включали: металлографические исследования, микрорентгеноспектральный анализ.

Металлографические исследования проводились на микрошлифах, приготовленных по стандартной методике. Шлифы, приготовленные из исследуемых сталей, протравливались в 3% растворе азотной кислоты в спирте. Толщина, структура и строение диффузионных покрытий, а также структура основы определялись и исследовались на металлографическом микроскопе МИМ-8. Определение микротвердости осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3.

Микрорентгеноспектральный анализ использовался для определения состава диффузионных покрытий и приповерхностных слоев покрываемого материала и осуществлялся на микроанализаторах MAP-2, «Сатеса».

Испытания на общую коррозию проводились по двум методикам. По первой образцы испытывались в автоклаве при температуре 150°C с парциальным давлением сероводорода 1,5 МПа и диоксида углерода - 2,5 МПа. Длительность испытаний 100 часов. Испытательная среда представляла собой насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5 вес.% NaCl и 0,5 вес.% уксусной кислоты. Начальное значение $\text{pH} \geq 3,0$. По второй методике коррозионные испытания проводились по стандарту NACE TM 0177-96 в соответствии с которым образцы выдерживались в растворе, содержащем 50 г/л NaCl и 5 мл CH_3COOH pH раствора 2,7. В процессе испытаний раствор насыщался сероводородом при давлении 0,1 МПа. Время испытаний 48 часов при температуре 20°C, без перемешивания. Концентрация сероводорода в конце испытаний 1054 мг/л.

Испытания на стойкость к сероводородному коррозионному растрескиванию проводились по методике МСКР – 01-85. Методика предназначена для оценки стойкости против сероводородного коррозионного растрескивания сталей, применяемых для изготовления труб и оборудования добычи, транспортировки и переработки газа, нефти, содержащих сероводород.

В соответствии с данной методикой стойкость исследуемых сталей с покрытиями и без них к сероводородному растрескиванию оценивалась путем проведения автоклавных коррозионных испытаний образцов под напряжением, при уровнях напряжений $0,3 \dots 0,9\sigma_T$, длительность испытаний 720 часов. Параметры среды были аналогичны параметрам среды, которая применялась при испытаниях на общую коррозию. После коррозионных испытаний под напряжением неразрушившиеся образцы подвергались испытаниям на растяжения с целью определения влияния воздействия сероводородной среды на механические свойства исследуемых сталей. Исследования механических свойств осуществлялись по стандартным методикам.

Результаты исследований и их обсуждение

Характеристика покрытий.

При нанесении на исследуемые стали диффузионных никель-медных покрытий на их поверхностях формируются однослойные покрытия, состоящие из твердого раствора никеля, железа, меди, а также легирующих элементов, входящих в состав стали. Максимальная концентрация диффундирующих элементов наблюдается на поверхности, при этом концентрация никеля, в зависимости от режимов и среды насыщения, лежит в пределах от 60% до 50% (масс.), а меди от 40% до 22% (масс.). По внешнему виду покрытия похожи на мельхиор. Они пластичны. Микротвердость покрытий вследствие переменной концентрации элементов, входящих в состав покрытия, также переменна и лежит в пределах от 1200 до 1600 МПа. Покрытия склонны к деформационному упрочнению, их твердость после механического воздействия на них увеличивается до 5800 МПа.

Никель-медные покрытия обладают высокой совместимостью с материалом основы. При деформировании покрытой стали покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от основы. Отличительной особенностью никель-медных покрытий является их высокая теплопроводность.

Никель-хромовые покрытия по своему строению и механизму формирования отличаются от никель-медных покрытий. При формировании данных покрытий на сталях состав и структура покрытия зависят от количества углерода в покрываемой стали, а также от режимов диффузионной металлизации, в частности, от температуры насыщения. На средне и высокоуглеродистых сталях покрытия получаются двухслойными. Наружный слой формируется на базе карбида хрома, и на стали Х12МФ его микротвердость достигает 20000 МПа. Внутренний слой представляет собой твердый раствор диффундирующих элементов никеля и хрома в железе. Также, как и никель-медные покрытия, никель-хромовые покрытия обладают хорошей совместимостью с основным материалом. За счет наличия между карбидным слоем и основным материалом вязкого твердорастворного слоя покрытия, даже при наличии карбидного слоя, не склонны к растрескиванию и не охрупчивают основной материал.

Испытания на общую коррозию.

Анализ результатов испытания образцов сталей на общую коррозию показывает, что в сероводородсодержащих средах исследуемые стали имеют низкую коррозионную стойкость, так, скорость коррозии стали X12МФ даже при температуре сероводородсодержащего раствора 20°С составила 3мм/год. При этом коррозионная стойкость сталей зависит от жесткости условий испытаний и наличия в них легирующих элементов. Скорость коррозии исследуемых сталей возрастает при увеличении давления сероводорода и температуры коррозионной среды.

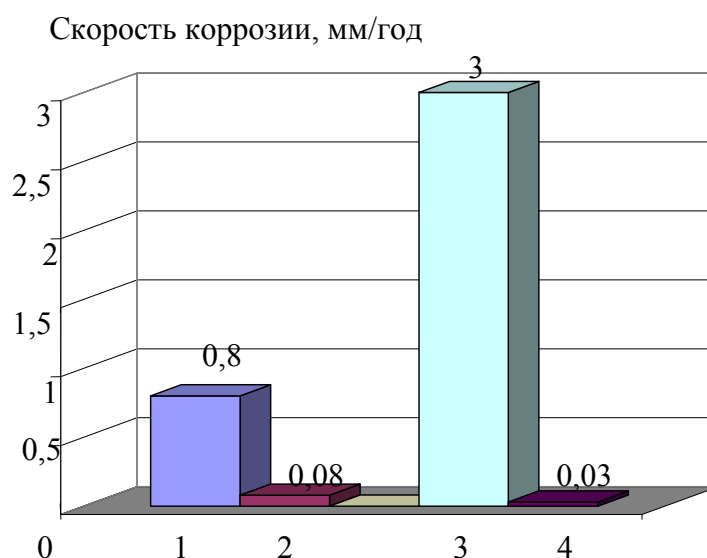


Рисунок 1. Скорость коррозии сталей 20 и X12МФ в сероводородсодержащем растворе (стандарт NACE TM 0177-96)
 1 – сталь 20 без покрытия; 2 – сталь 20 никель-медные покрытия;
 3 – сталь X12МФ без покрытия; 4 – сталь X12МФ никель-медное покрытие.

Нанесение никельсодержащих покрытий на стали, минимум на порядок снижает скорость коррозии стальных образцов, изготовленных как из конструкционных, так и инструментальной сталей (рис.1, рис.2). Так, например, скорость коррозии стали 20 за счет нанесения на нее никель-медных покрытий снижается с 0,8 мм/год до 0,08 мм/год, а у стали X12МФ за счет никель-медных покрытий скорость коррозии снижается на два порядка с 3 мм/год до 0,03 мм/год. При этом необходимо отметить, что, как видно из результатов испытаний,

диффузионные покрытия, получаемые на различных сталях, обладают различной коррозионной стойкостью. Более высокая коррозионная стойкостью никель-медных покрытий наблюдается у покрытий, формирующихся на стали Х12МФ (0,03 мм/год), по сравнению с коррозионной стойкостью никель-медных покрытий, получаемых на нелегированной стали 20 (0,08 мм/год). Такое повышение коррозионной стойкости никель-медных покрытий может быть объяснено легированием этого покрытия хромом, содержащемся в стали Х12МФ, за счет его диффузии из стали в процессе диффузионной металлизации.

Скорость коррозии, г/м²час

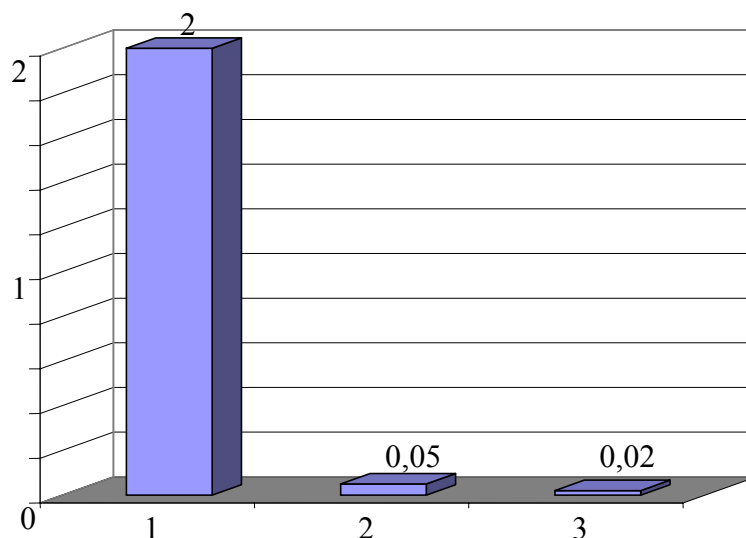


Рисунок 2. Скорость коррозии стали 30ХГСА в сероводородсодержащем растворе высоких параметров (методика МСКР – 01-85)
1 – без покрытия; 2 – с никель-медным покрытием; 3 – с никель-хромовым покрытием

Как следует из анализа величин скорости коррозии стали 30ХГСА без покрытия, с никель-медным и никель-хромовым покрытиями даже при автоклавных испытаниях - при давлении сероводорода 1,5 МПа, диоксида углерода - 2,5 МПа и при температуре 150°С, никельсодержащие покрытия значительно повышают коррозионную стойкость сталей. При этом наибольшей коррозионной стойкостью обладают никель-хромовые покрытия (рис.2), у которых скорость коррозии даже при автоклавных испытаниях составляет 0,02 г/м²час, что 2,5 раза меньше, чем скорость коррозии никель-медных покрытий.

Коррозионно-механические испытания.

Результаты испытаний зависимости стойкости образцов стали 30ХГСА к растрескиванию от уровня напряжений представлены на рис.3.

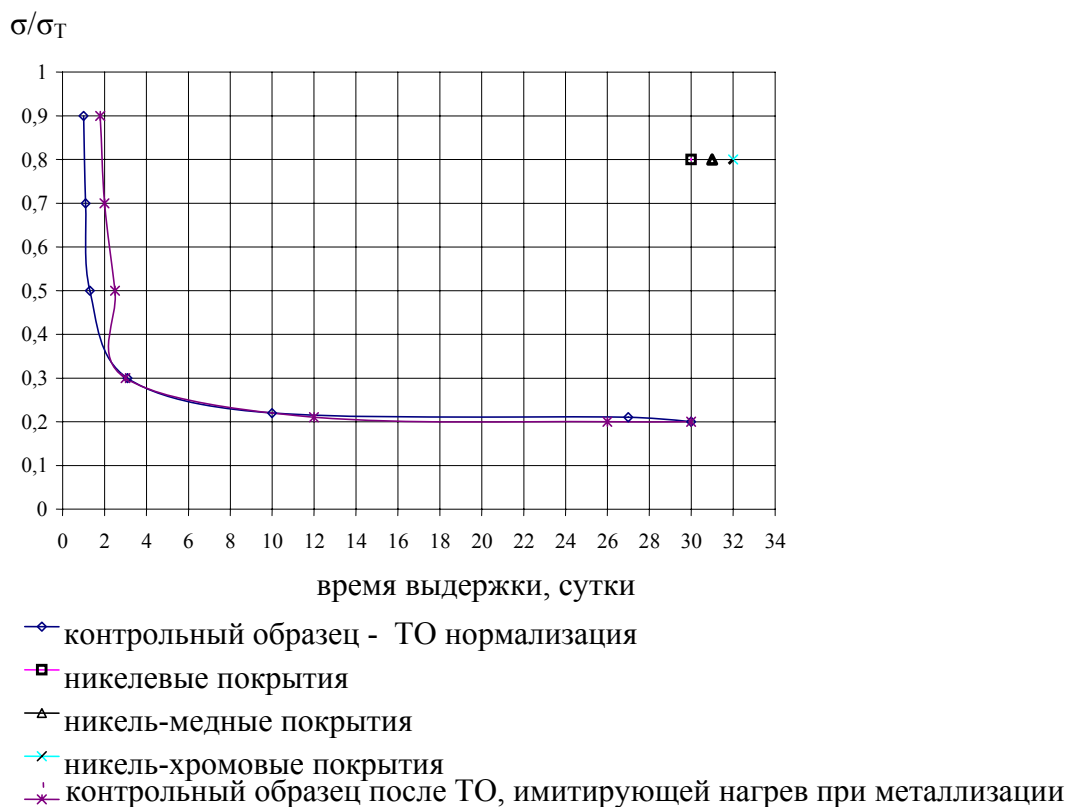


Рисунок 3. Стойкость к растрескиванию под напряжением образцов из стали 30ХГСА методика МСКР 01-85

Как показывает анализ результатов испытаний, контрольные образцы без покрытий при уровнях напряжений более $0,2 \sigma_{0,2}$ подвержены быстрому коррозионному растрескиванию, и с увеличением нагрузки их стойкость к растрескиванию снижается.

Образцы с никельсодержащими покрытиями показали высокую стойкость к сероводородному растрескиванию. Все покрытые образцы при напряжениях $0,8 \sigma_{0,2}$ выдержали автоклавные испытания в течение базового времени 720 часов без разрушения, в то время как непокрытые образцы при данных напряжениях и условиях испытаний разрушились через 22 часа. Таким образом, никель-медные и никель-хромовые покрытия полностью устраняют возможность коррозионного

растрескивания стали 30ХГСА в сероводородсодержащих средах высоких параметров.

С целью установления влияния воздействия среды на механические свойства стали, образцы, выдержавшие коррозионные испытания под напряжением по методике МСКР 01-85, были подвергнуты статическим механическим испытаниям.

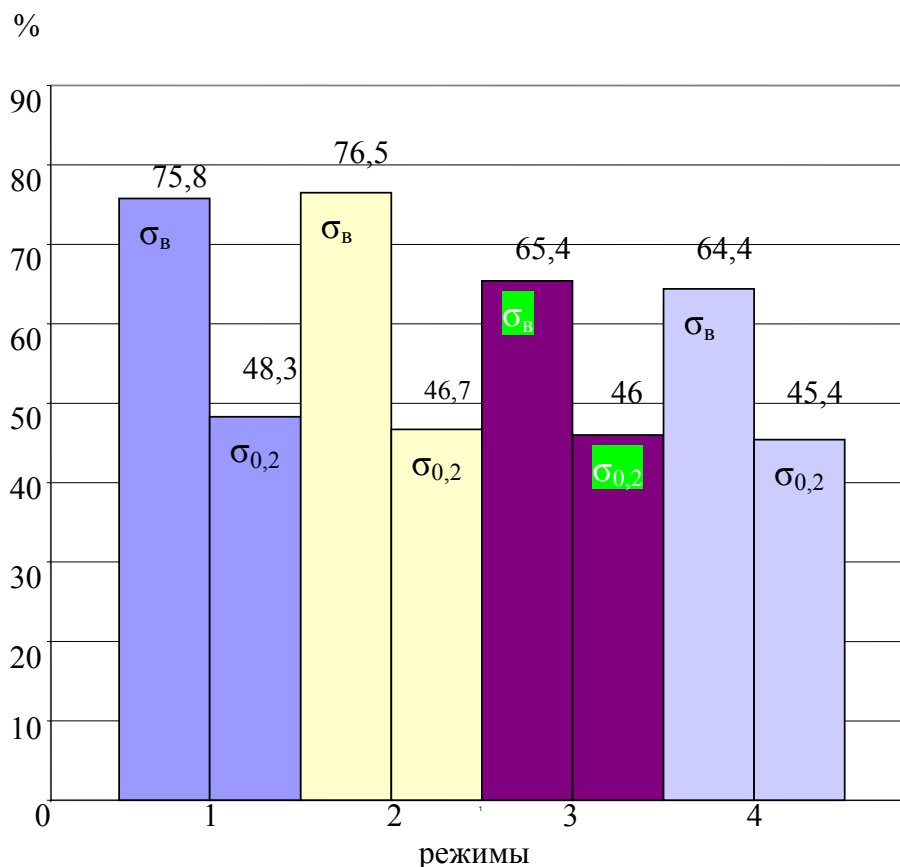


Рисунок 4. Характеристики прочности $\sigma_{\text{в}}$ и $\sigma_{0,2}$ стали 30ХГСА после различных обработок:

- 1 – без покрытия, имитация ТО диффузионной металлизации;
- 2 – никелевое покрытие, изотермическая выдержка 1100°C, 5 час.;
- 3 – никель-медное покрытие, термоциклирование $t_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$, 10 час.;
- 4 – никель-хромовое покрытие, изотермическая выдержка 1100°C, 10 ч.

На рис. 4, 5 представлены характеристики прочности и пластичности стали 30ХГСА с никель-медными и никель-хромовыми покрытиями после коррозионно-механических испытаний. Как видно из сопоставления величин предела прочности $\sigma_{\text{в}}$, условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, а также характеристик пластичности относительного удлинения δ и относительного сужения φ до и после коррозионно-механических испытаний, 720 часовая выдержка образцов под

напряжением 0,8 от $\sigma_{0,2}$ в сероводородной среде высоких параметров не привела к изменению механических свойств исследуемой стали. Характеристики прочности и пластичности стали до коррозионно-механических испытаний и после отличаются друг от друга в пределах разброса экспериментальных данных, что свидетельствует о высоких защитных свойствах никельсодержащих покрытий от коррозионного растрескивания.

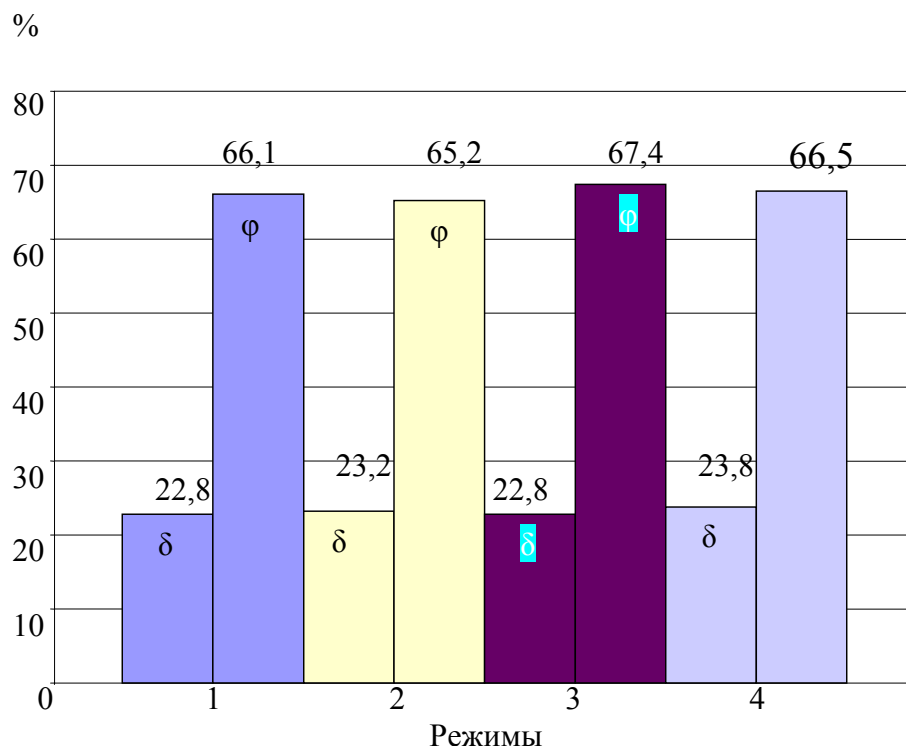


Рисунок 5. Характеристики пластичности ϕ и δ стали 30XГСА после различных обработок:

- 1 – без покрытия, имитация ТО диффузионной металлизации;
- 2 – никелевое покрытие, изотермическая выдержка 1100°C, 5 час.;
- 3 – никель-медное покрытие, термоциклирование $t_{\max} = 1050^\circ\text{C}$, 10 час.;
- 4 – никель-хромовое покрытие, изотермическая выдержка 1100°C, 10 ч.

Выводы

1. Никельсодержащие покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью в сероводородсодержащих средах, при этом наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия системы никель-хром.
2. Коррозионная стойкость диффузионных покрытий зависит не только от диффундирующих элементов, за счет которых формируется покрытие, но

и от природы и количества легирующих элементов, находящихся в покрываемой стали.

3. Никельсодержащие покрытия защищают стали не только от коррозии, но и от сероводородного коррозионного растрескивания и, вследствие этого, они могут быть рекомендованы для нанесения их на элементы оборудования и механизмы, применяемые в геофизических исследованиях, нефти и газодобыче.

Литература

1. Артемьев В.П., Чаевский М.И., “Диффузионное титанирование в среде жидко-металлических расплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов”, - Киев: Наукова думка, Вып. 16, с. 82-85, 1986.
2. Кинетика формирования медно-никелевых диффузионных покрытий на сталях./ Артемьев В.П., Соколов А.Г., Соколов Е.Г., Чалов А.А., Макарова И.В.// Инновации в машиностроении: сб. статей IV всероссийской науч.-практ. конф., Пенза, 2004.- С.12-15.
3. Под общей редакцией Лякишева Н.П., “Диаграммы состояния двойных металлических сталей // Справочник: В 3 т.: Том 2”, - Москва: Машиностроение, с. 1024, 1997.
4. Дьяков В.Г., Шрейдер А.В. Защита от сероводородной коррозии оборудования нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 35 с.