

М.Р. ЧУЧМАН, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ,
м. Львів

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ ЗАПІРНОЇ НАФТОГАЗОВОЇ АРМАТУРИ

Досліджено електрохімічні властивості, опірність розтріскуванню, ініційовану воднем, та швидкість корозії у стандартному сірководневому розчині NACE трьох сплавів, які розглядаються як перспективні для наплавлення ущільнювальних поверхонь запірної нафтогазової арматури. Встановлено, що сплави на основі нікелю і кобальту, на відміну від сплаву на основі заліза, виявляють високу опірність сірководневій корозії в потоці розчину, в т. ч. в присутності абразиву, та нечутливі до розтріскування, ініційованого воднем, тому можуть бути використані для підвищення експлуатаційних характеристик деталей фонтанної арматури.

Исследовано электрохимические свойства, сопротивляемость растрескиванию, инициированную водородом, и скорость коррозии в стандартном сероводородной растворе NACE трех сплавов, которые рассматриваются как перспективные для наплавки уплотнительных поверхностей запорной нефтегазовой арматуры. Установлено, что сплавы на основе никеля и кобальта, в отличие от сплава на основе железа обнаруживают высокую сопротивляемость сероводородной коррозии в потоке раствора, в т.ч. в присутствии абразива, и нечувствительны к растрескиванию, инициированного водородом, поэтому могут быть использованы для повышения эксплуатационных характеристик деталей фонтанной арматуры.

Investigational electrochemical properties, resistance to cracking, initiator hydrogen, that speed of corrosion in standard sulphuretted hydrogen solution of NACE of three alloys which are examined as perspective for welding of ущільнювальних surfaces of oil-gas armature. It is set that alloys are on the basis of nickel and cobalt, unlike an alloy on the basis of iron, find out high-resistivity sulphuretted hydrogen corrosion in the stream of solution, including in the presence of abrasive, and insensitive to cracking, to initiator hydrogen, that is why can be utilized for the increase of operating descriptions of details of armature

Вступ.

Практика експлуатації газовидобувного обладнання засвідчує, що основною причиною виходу його з ладу є руйнування під впливом корозійно-активних компонентів видобувного продукту, серед яких лідерська роль належить сірководню.

В першу чергу це стосується гирлового устаткування, зокрема, запірної арматури, пошкодження якої часто зводять нанівець уже зроблені затрати, а в

аварійних ситуаціях можуть призвести до відкритого фонтанування та пожежі.

Для забезпечення надійної роботоздатності запірної арматури її слід виготовляти з корозійнотривких матеріалів з високою опірністю сірководневій корозії, наводнюванню та сірководневому корозійному розтріскуванню під напруженням (СКРН).

Ущільнювальні поверхні окремих деталей арматури, як-то шибери, сидла, повинні бути ще й стійкими до корозійно-абразивного зношування.

Мета дослідження – вибір корозійнотривкого сплаву для наплавлювання деталей засувної арматури зі сталі у т. зв. сірководневотривкому виконанні для підвищення її опірності корозійно-абразивному зношуванню.

Матеріали та методи досліджень.

Для плазмово-порошкового наплавлення зразків використовували порошки зі сплавів на основі нікелю – ПР-НХ15СР3, кобальту – ПН-АН34, заліза – ПР-Х16Н8С5 фракції 63...80 мкм.

З напавленого металу виготовляли зразки завтовшки 2...2,5 мм, робочі поверхні яких шліфували та полірували до класу шорсткості 9 ($R_a \leq 32$).

Випробувальне середовище – стандартний сірководневий розчин NACE (5 %-й розчин NaCl + 0,5 % CH₃COOH + H₂S, нас.; pH 3...4; 24 ± 3 °C) [1].

Швидкість корозії визначали масометричним методом [2] у потоці розчину (швидкість потоку 4,1 м·с⁻¹) без абразиву та з додатком 1 % (мас.) кварцового піску фракції 0,14 мм при 27 ± 3 °C і тискові 0,5 МПа [3].

База випробувань 20 год.

Опірність металу розтріскуванню, ініційованому воднем, визначали згідно з вимогами [4].

Результати досліджень.

На підставі аналізу публікацій та наявного досвіду промислового застосування плазмово-порошкового наплавлення деталей арматури для суднобудівної, енергетичної, хімічної та інших галузей промисловості для досліджень було вибрано 3 типи сплавів: на основі заліза 10X16H8C5; на основі кобальту 70X30H5B4CP та на основі нікелю 60X14H70C4P3.

Хімічний склад напавлених металів подано в таблиці.

Швидкість загальної корозії напавленого сплаву на основі кобальту у потоці розчину NACE без абразиву становить 0,008 г/(м²·год).

Швидкість корозії наплавленого металу на основі нікелю у 3,5 рази вища – 0,028 г/(м²·год).

Натомість, швидкість корозії наплавленого металу на основі заліза набагато більша – 0,352 г/(м²·год).

Наплавлені метали відрізняються також характером кородування: на основі кобальту і нікелю кородують рівномірно, а на основі заліза, зважаючи на малий час випробувань, мають локальні мікрОВИРАЗКИ та мікротріщини незначної глибини.

Таблиця

Хімічний склад і твердість наплавленого металу

Тип наплавленого металу	Вміст елементів, % (мас)						Твердість, HRC
	Si	Cr	Fe	Ni	Co	Інші	
60X14H70C4P3	4,48	14,07	13,87	основа	–	2,4 В	50 – 54
70X30H5B4CP	1,15	36,07	15,54	5,20	основа	0,7 В 4,94 W	48 – 50
10X16H8C5 (IP-X16H8C5)	4,15	20,95	основа	8,02	–	–	42 – 44

Після уведення у розчин NACE 1 % абразиву опірність корозійному руйнуванню наплавлених сплавів на основі кобальту і нікелю знизилась – швидкість втрати маси становить 0,031 і 0,043 г/(м²·год), відповідно, і, навпаки, опірність наплавленого металу на основі заліза підвищилась, хоча швидкість втрати маси для нього залишається найвищою з-поміж досліджених і становить 0,252 г/(м²·год).

Випробування на опірність наплавлених металів розтріскуванню, ініційованому воднем, показали, що метали на основі кобальту і нікелю у розчині NACE не чутливі до поверхневого пухиріння та внутрішнього водневого розтріскування.

Збільшення часу випробувань з 96 год, як того вимагає відповідний стандарт [4], до 200 год не призвело до їх корозійно-водневих пошкоджень.

Натомість наплавлений метал на основі заліза виявив високу схильність до корозійно-водневого руйнування.

На поверхні зразків після 96-годинного витримування у згаданому розчині утворилася сітка тріщин і виразок (рис. 1), які в експлуатаційних умовах можуть сприяти подальшому корозійно-механічному руйнуванню.

За результатами корозійних випробувань сплав на основі заліза X16H8C5 не можна використати для наплавлення деталей засувної арматури, яка працює у сірководневих середовищах.

Тому детальніші дослідження його інших властивостей недоцільні.

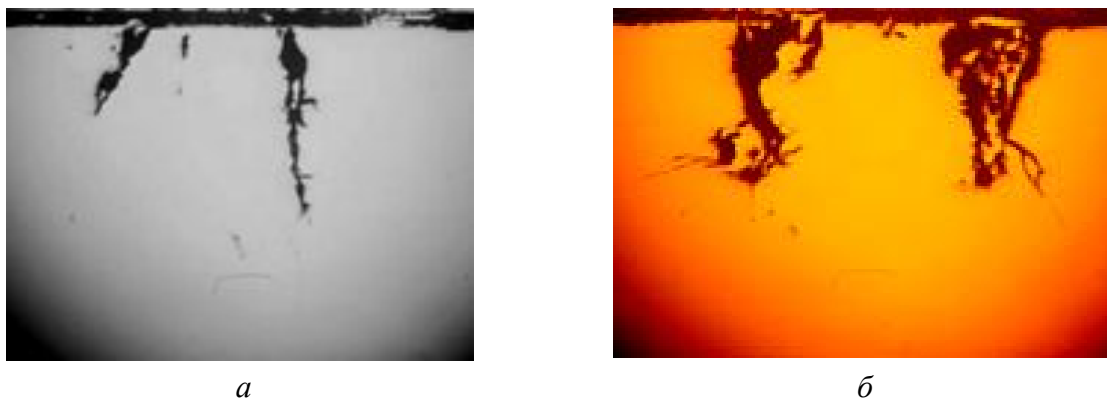


Рис. 1. Корозійні тріщини та виразки у наплавленому сплаві на основі заліза X16H8C5, які утворилися за 96 год витримки у сірководневому розчині NACE \times 125.

Результати поляризаційних потенціодинамічних вимірювань засвідчили, що наплавлений сплав на основі кобальту у сірководневому розчині кородує в активному стані з водневою деполяризацією (рис. 2а).

Густина струму корозії, визначена за нахилом тафелівських ділянок поляризаційних кривих, становить $3,54 \text{ А/м}^2$.

Електродний потенціал за 20 год зсувається від початкового значення $-0,5 \text{ В}$ до $-0,565 \text{ В}$.

Тобто продукти корозії не утворюють на поверхні металу плівок з високими пасивувальними характеристиками [2].

Для наплавленого сплаву на основі нікелю анодний струм у діапазоні 80 мВ від стаціонарного потенціалу різко зростає, проходить через максимум, знижується, далі знову підіймається (рис. 2б).

Густина струму пасивації досить висока – $1,18 \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$.

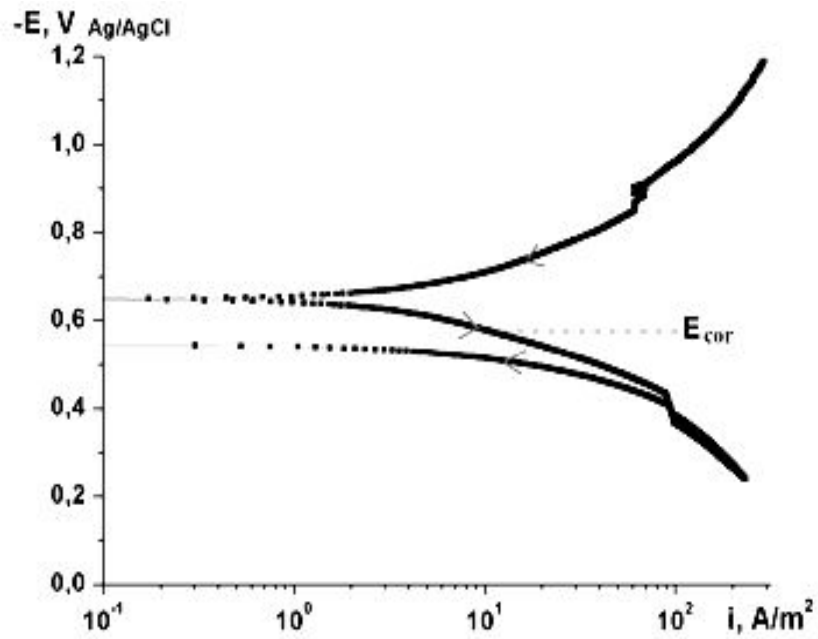
Потенціал корозії після 20 год витримання практично відповідає потенціалу початку пасивації на поляризаційній кривій.

Можна припустити, що пасивна плівка, сформована на наплавленому металі на основі нікелю, також не має високих захисних характеристик.

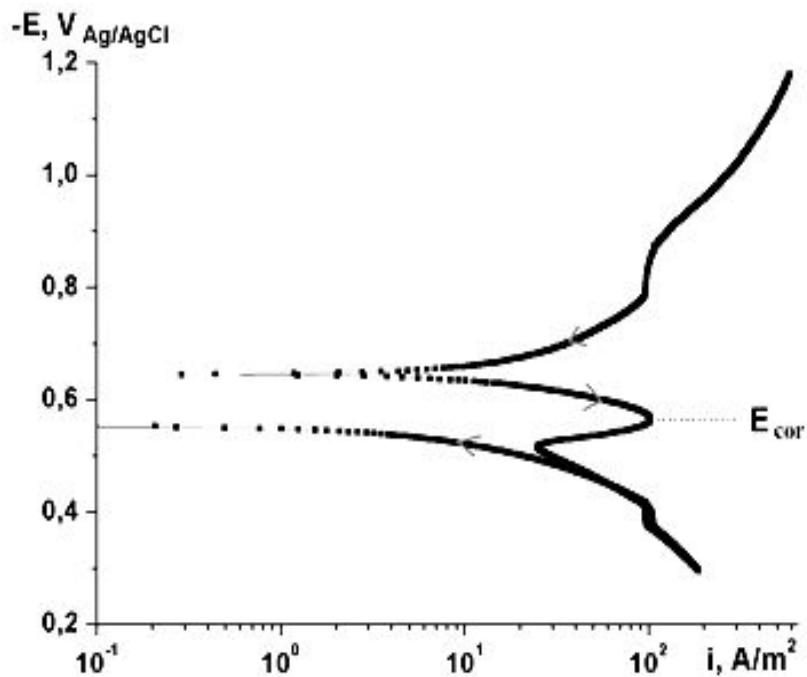
Порушення пасивного стану за $E = -0,55 \text{ В}$ і другий підйом густини струму не пов'язані зі стійким пітінгоутворенням, оскільки за зворотної розгортки потенціалу на кривій $E - i$ відсутня гістерезисна петля.

Густина струму корозії для цього сплаву становить $4,4 \text{ А/м}^2$.

Тобто, за даними електрохімічних характеристик наплавлений сплав на основі нікелю менш корозійнотривкий, ніж на основі кобальту, що узгоджується з даними масометричних досліджень швидкості корозії.



a



b

Рис. 2. Поляризаційні криві наплавлених сплавів на основі кобальту (а) і нікелю (б), зняті в сірководневому розчині NACE зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/с після катодного активування зразків при $E = -1,2$ В (10 хв). $E_{кор}$ – потенціал корозії, що встановився після 20 год витримування зразка у розчині.

Висновок.

Через низьку корозійну тривкість та схильність до розтріскування, ініційованого воднем, сплав на основі заліза X16H8C5 не може використовуватися для наплавлення деталей обладнання, яке експлуатується у сірководневих середовищах.

Сплави на основі кобальту і нікелю продемонстрували високі протикорозійні властивості, тому можуть використовуватися для наплавлення деталей запірної арматури у сірководневотривкому виконанні, проте за співвідношенням "експлуатаційні властивості – ціна" перевагу слід надавати хромо-нікелевому сплаву.

Список літератури: 1. NACE Standard TM 0177-90. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 1990. – 22 p. 2. Коррозия: справ. изд. / под ред. Л.Л. Шрайера; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с. 3. Радкевич О. Автоклав для корозійних досліджень у середовищах з домішками H₂S і CO₂ / [О. Радкевич, О. П'ясецький, Г. Круцан та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – Т. 2. – (Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів). – С. 682 – 687. 4. NACE Standard TM-02-84-90. Standard Test Method Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 1990. – 20 p.

Надійшла до редколегії 15.05.10