Н. А. Кидалов¹, В. Н. Томов², Ю. В. Гребнев¹, Е. В. Фомина¹, В. А. Гурьев³
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО АЛЮМОЦИНКОВАНИЯ
СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

¹ Волгоградский государственный технический университет

² ООО «Протек», ³ ООО «Волнар»

e-mail:mitlp@vstu.ru

Предложен новый состав порошковой смеси и режим термодиффузионного алюмоцинкования со ступенчатым нагревом для стальных изделий нефтегазового оборудования, работающих в среде, содержащей сероводород.

Ключевые слова: термодиффузионное алюмоцинкование, порошковая смесь, активатор, инертный наполнитель, защитное покрытие.

N. A. Kidalov¹, V. N. Tomov², Yu. V. Grebnev¹, E. V. Fomina¹, V. A. Guriev³
FEATURES OF THERMODIFFUSION ALUMINO-ZINC PLATING
OF STEEL PRODUCTS FOR THE OIL AND GAS INDUSTRY

¹ Volgograd State Technical University

² ООО «Protek», ³ ООО «Volnar»

A new composition of a powder mixture and a mode of thermal diffusion alumina-zinc plating with step heating to increase the corrosion resistance of steel products of oil and gas equipment operating in an environment containing hydrogen sulfide are proposed.

Keywords: thermal diffusion alumino-zinc plating, powder mixture, activator, inert filler, protective coating.

Введение

Повышение надежности и долговечности стальных изделий, работающих в различных агрессивных средах, является актуальной задачей современного машиностроения. Наиболее остро данная проблема стоит перед нефтяной и газовой промышленностью, где оборудование для добычи нефти и газа, а также конструктивные элементы нефте- и газоперерабатывающих установок, традиционно изготавливаемые из углеродистых и низколегированных сталей, эксплуатируются в средах, содержащих сероводород, присутствие которого сильно активизирует коррозионные процессы.

Основными направлениями в повышении коррозионной стойкости деталей и узлов механизмов, работающих в сероводородсодержащей среде являются следующие [1]: использование коррозионно-стойких сталей и сплавов; нанесение защитных покрытий (газотермическое напыление, гальваническое и химическое осаждение различных металлов, нанесение полимерных материалов); плакирование; протекторная защита; защита от коррозии с помощью ингибиторов.

Следует отметить, что каждый из перечисленных методов повышения коррозионной стойкости с защитной, технологической, экономической и экологической точки зрения выбирается с учетом используемого материала и конкретных условий эксплуатации оборудования.

Одним из эффективных способов повышения коррозионной стойкости стальных изделий при воздействии на них различных агрессивных сред является нанесение защитного покрытия методом термодиффузионного цинкования в порошковых смесях [2]. Однако цинковые покрытия не могут надежно защитить изделия от коррозии при их эксплуатации в средах, содержащих сероводород.

Известно, что одним из элементов, замедляющим процесс сероводородной коррозии, является алюминий. Поэтому в состав порошковой смеси для термодиффузионной обработки стальных изделий, помимо цинка, активатора и инертного наполнителя, необходимо вводить фиксированное количество алюминия, а сформированные защитные покрытия должны содержать две основные фазы, а именно, цинк и алюминий. При этом высокие коррозионные свойства формируемого покрытия будут обеспечиваться при строго определенном процентном соотношении указанных элементов и обя-

зательной минимизации неизбежного содержания в нем третьей фазы – железа.

В отечественной практике известны работы, в которых при термодиффузионном цинковании стальных изделий в порошковую смесь вводится алюминий [3–4]. Однако, использование в составе активатора и инертного наполнителя компонентов, традиционно применяемых для термодиффузионного цинкования железоуглеродистых сталей и сплавов, а также стандартные режимы обработки, не обеспечивают требуемого насыщения алюминием кристаллической решетки материала. В данном случае алюминий только интенсифицирует процессы насыщения поверхности цинком.

Целью настоящей работы является разработка мероприятий по интенсификации процесса формирования термодиффузионных защитных покрытий системы Zn-Al-Fe на стальных изделиях нефтегазового оборудования, работающих в среде, содержащей сероводород.

Методика проведения исследований

Нанесение термодиффузионных алюмоцинковых защитных покрытий на резьбовые образцы НКТ (патрубки и муфты) нефтедобывающего оборудования, изготовленных их стали 35ГС осуществляли на производственной базе ООО «Протек» (г. Копейск) в печи фирмы «Distec», рис. 1.

Рис. 1. Образцы НКТ после термодиффузионного алюмоцинкования

Ресурсные испытания на коррозионную стойкость натуральных образцов НКТ проводили в лаборатории ООО «НИИнефтетрубы» (г. Самара) в циркулирующем стенде на базе 30 суток.

Режимы испытания и коррозионно-агрессивная среда были максимально приближены к реальным условиям добычи нефти на скважинах Большетирского месторождения: нагрев

системы до 60 °С; общее давление в системе до 1,5 МПа; коррозионно-агрессивная среда – водонефтяная эмульсия (в соотношении 30 % нефть и 70 % вода) насыщалась до 0,5 % H_2S и 1,5 % CO_2 ; циркуляция коррозионно-агрессивной среды в стенде осуществлялась за счет последовательно подключенного насоса. За основные критерии коррозионной стойкости были выбраны два параметра: наличие и характер коррозионных повреждений на рабочих поверхностях образцов и изменение геометрических размеров образцов до и после испытаний.

Определение содержания цинка, алюминия и железа на поверхности защитного покрытия проводили на электронном микроскопе VERSA-3D.

Результаты исследований и их обсуждение

Разработана насыщающая порошковая смесь и технология термодиффузионного алюмоцинкования для стальных изделий, работающих в агрессивных средах, содержащих сероводород.

Порошковая смесь состоит из цинкового и алюминиевого порошка, активатора и инертного наполнителя. В состав активатора включены компоненты, интенсифицирующие процесс насыщения поверхности стальных изделий как цинком (силикокальций, фторид натрия, кремний металлический, оксид железа, хлорид алюминия), так и алюминием (хлорид лития, хлорид калия, хлорид цинка).

Так, например, силикокальций является активным дегазатором и десульфуризатором, тем самым препятствует насыщению металла водородом, исключая возникновение водородной хрупкости материала при термодиффузионной обработке, а также нейтрализует отрицательное влияние серы, входящей в марочный состав сталей.

Фторид натрия, повышая термодиффузионную активность процесса, ускоряет перенос атомов цинка на обрабатываемую поверхность изделия и диффузию цинка в железную матрицу, тем самым увеличивая толщину покрытия.

Оксид железа, являясь катализатором, при взаимодействии с металлическим кремнием резко активизирует процесс протекания экзотермической реакции, тем самым повышая эффективность насыщения поверхности изделия цинком.

Хлорид аммония способствует созданию защитной атмосферы в печи, ускорению реакции цинкования за счет активного перемешивания реагирующих материалов, повышению плотности цинкового покрытия.

Комплексное использование в составе активатора хлорида лития, хлорида калия и хлорида цинка повышает термодиффузионную активность алюминиевого порошка, способствует растворению на его поверхности окислов, а также препятствует их образованию при высоких температурах обработки, что и определяет ускорение процесса диффузии алюминия в поверхностные слои изделия, а также повышает плотность и коррозионную стойкость сформированных покрытий.

В качестве инертного наполнителя использовался огнеупорный прочный и сыпучий материал, например, оксид кремния или кварцевый песок в виде отдельных компонентов или в любом их процентном соотношении. Использование данных материалов позволяет повысить температуру плавления порошковой смеси, увеличить ее кроющую способность и обеспечить очистку поверхности изделия от налипшей порошковой смеси в процессе термодиффузионной обработки.

В табл. 1 приведен сбалансированный состав компонентов активатора.

Таблица 1

Содержание компонентов в составе активатора

Содержание компонентов в составе активатора, мас. %							
Силикокальций	Фторид натрия	Кремний кристаллический	Оксид железа	Хлорид аммония	Хлорид лития	Хлорид калия	Хлорид цинка
20–25	7–10	3–5	5–7	2–3	20–25	15–17	остальное

Таблица 2

Содержание ингредиентов в составе порошковой смеси

Содержание ингредиентов в составе порошковой смеси, мас. %			
Цинковый порошок	Алюминиевый порошок	Активатор	Инертный наполнитель
35–37	35–37	4–7	остальное

В табл. 2 приведен сбалансированный состав ингредиентов в разработанной порошковой смеси.

Отработка режимов термодиффузионного алюмоцинкования осуществлялась с учетом различной термодинамической активности цинка и алюминия. В результате многочисленных экспериментов была установлена необходимость в проведении ступенчатого нагрева

с фиксированными температурой и выдержкой для каждой ступени.

В табл. 3 приведены режимы ступенчатого нагрева при термодиффузионном алюмоцинковании стальных изделий с использованием разработанной порошковой смеси (см. табл. 1 и 2) и соответствующие данным режимам содержание в поверхностном слое защитного покрытия цинка, алюминия и железа.

Таблица 3

Влияние режимов ступенчатого нагрева при термодиффузионном алюмоцинковании стальных изделий на содержание в поверхностном слое защитного покрытия цинка, алюминия и железа

Режим ступенчатого нагрева		Содержание цинка, %	Содержание алюминия, %	Содержание железа, %
Первая ступень	Вторая ступень	55–65	20–25	5–7
400–450 °С, выдержка 25–30 мин.	500–550 °С, выдержка 30–35 мин.			

Приведенные в табл. 3 режимы ступенчатого нагрева при термодиффузионном алюмоцинковании в совокупности с применением разработанной порошковой смеси (табл. 1 и 2) позволяют формировать в поверхностном слое стальных изделий трехфазные структуры системы Zn – Al – Fe, состоящие из 55–65 % цинка, 20–25 % алюминия с содержанием железа не

более 7 %, что и обеспечивает высокую их коррозионную стойкость в агрессивной среде, содержащей сероводород.

Следует особо отметить, что все компоненты, используемые для приготовления разработанной порошковой смеси выпускаются отечественной промышленностью и не являются дефицитом.

а

б

Рис. 2. Вид образцов НКТ после испытаний в циркулирующем стенде с термодиффузионным алюмоцинковым покрытием (а) и газотермическим алюминиевым покрытием (б)

На рис. 2, а приведен продольный разрез образцов НКТ в сборе (патрубки+муфта) с термодиффузионным алюмоцинковым покрытием после испытаний в циркулирующем стенде. Видно, что на внутренней рабочей поверхности образца полностью отсутствуют коррозионные повреждения.

Для сравнения на рис. 2, б приведен продольный разрез образца НКТ в сборе с газотермическим алюминиевым покрытием после испытаний в циркулирующем стенде. На внутренней рабочей поверхности образца выявлены

многочисленные отслоения покрытия от основного металла.

Заключение

По результатам проведенных испытаний натуральных образцов НКТ в циркулирующем стенде, лабораторией ООО «НИИнефтегаз» (г. Самара) было дано предварительное заключение, что термодиффузионные алюмоцинковые покрытия обладают целым рядом защитных свойств, позволяющих их безаварийную эксплуатацию на нефтяном фоне Большетирского месторождения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Томашов, Н. Д.* Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1973. – 232 с.
2. ГОСТ 9.316–2006 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия термодиффузионные цинковые. Общие требования и методы контроля. – М. : Стандартинформ, 2006. – 12 с.
3. А.с. SU1138430, МКП С 23 С 10/36. Состав для диффузионного цинкования стальных деталей / Ю. А. Агарев; Н. А. Кудрейко (СССР). – №3607867/22-02; заяв. 21.07.83; опубл. 07.02.85, Бюл.№5. – 4 с.
4. А.с. SU1571103, МКП С 23 С 10/28. Состав для диффузионного цинкования стальных изделий / Ю. А. Агарев; Н. А. Кудрейко, В. А. Цейтленок, М. П. Овдиенко, В. А. Мамай (СССР). – №4419282/23-02; заявл.04.05.88; опубл. 15.06.90, Бюл.№22. – 3 с.