

УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЕ ДИФфуЗИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ

© А. С. Нурадинов, Н. С. Уздиева, С. С.-С. Ахтаев, М. Р. Исаева
ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Россия, Грозный

В работе рассмотрена усовершенствованная технология нанесения на насосно-компрессорные трубы (НКТ), в том числе и на резьбовые соединения, диффузионного железозинкового покрытия нового поколения с высокими показателями по коррозионностойкости и износостойкости. Комплексными исследованиями образцов оцинкованных НКТ подтверждены их высокие качественные характеристики и соответствие стандартным требованиям для различных условий эксплуатации. Авторами подготовлен проект технологической инструкции по интерметаллидному диффузионному цинкованию НКТ, составлен перечень необходимого оборудования для нанесения диффузионного цинкового покрытия на насосно-компрессорные трубы. Разработаны рекомендации по применению НКТ с диффузионным железозинковым покрытием на предприятиях нефтегазодобывающего комплекса Чеченской Республики и РФ.

Ключевые слова: углеводороды, НКТ, защитное диффузионное железозинковое покрытие, износостойкость, коррозионностойкость, физико-химические свойства, стойкость к сероводородному растрескиванию.

Технология добычи углеводородного сырья в процессе разработки нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений предусматривает применение насосно-компрессорных труб для извлечения пластовых флюидов и нагнетания подтоварной воды с целью утилизации, применение различных растворов, содержащих агрессивные химические реагенты, и газов при капитальном и текущем ремонте скважин и др. В ходе эксплуатации скважин лифтовые трубы подвергаются воздействию коррозионно-агрессивных сред, содержащих в том или ином количестве минеральные соли, в том числе хлориды, сульфаты, карбонаты, уголекислоту, сероводород, абразивные компоненты [1]. Все эти факторы наряду с кислотными обработками, используемые при бурении, эксплуатации и обслуживании объектов добычи нефти и газа, обуславливают ускоренный износ труб. Анализ причин разрушения труб показывает, что в 70-75% случаев это коррозия, причем в наибольшей степени коррозионным повреждением подвергается внутренняя поверхность труб, по которым перекачивается пластовая вода или обводненная нефть и газ [2].

Если говорить конкретно о насосно-компрессорных трубах (НКТ), то наиболее распространенными причинами аварий являются коррозия, коррозионный износ и снижение качества герметичности соединений в резьбе трубы, усталостные разрушения и другие. Результаты исследований Американского нефтяного института (API) показали, что более 50% аварий в насосно-компрессорных трубах обусловлены разрушениями, происходящими в резьбе НКТ (рис. 1) [3]. Для повышения прочности НКТ используют стали с повышенным содержанием марганца (типа 36Г2С и др.) [4]. Марганец увеличивает ликвационную неоднородность стали, способствует образованию сульфидов в ее структуре, а на поверхности труб – рыхлых продуктов коррозии со слабой адгезией, повышенной пористостью, которые легко отслаиваются от поверхности. При этом образуются гальвано-параметалл-продукты коррозии и, как следствие, язвенная коррозия.

Применение в последние годы интенсивных методов отборов нефти и газа приводит к дальнейшему повышению жесткости условий использования скважинного оборудования, к числу которых относятся лифтовые трубы в

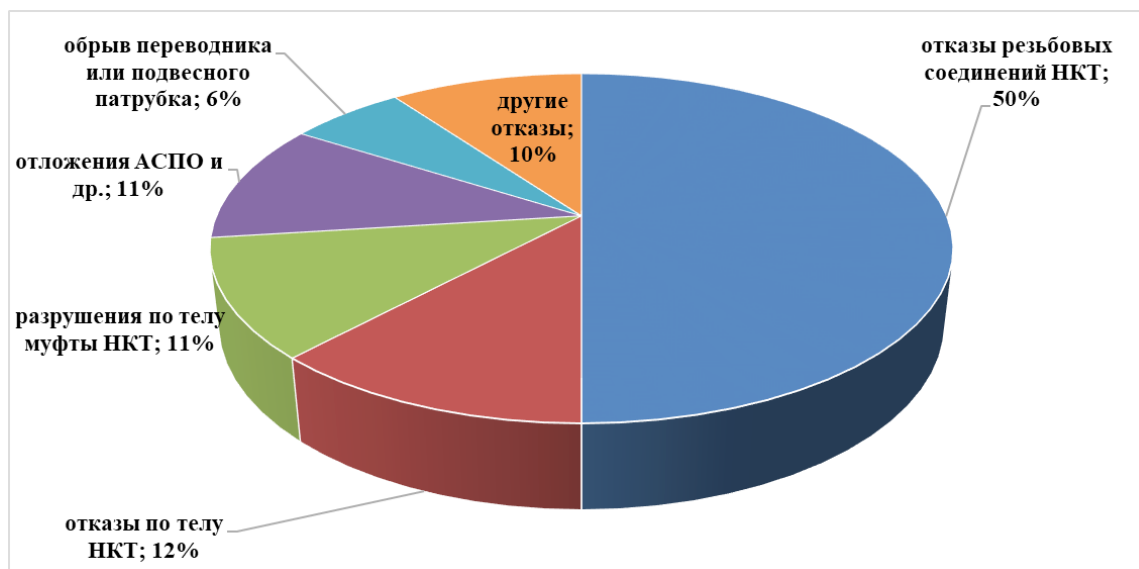


Рис. 1. Основные виды отказов НКТ в процессе их эксплуатации

скважинах. Экстремальными случаями коррозионных повреждений НКТ являются так называемые «полеты» глубинно-насосного оборудования, приводящие к потере скважин и экологическим катастрофам, связанные с разливом в больших объемах углеводородов и высокоминерализованных пластовых флюидов [5].

Мировой опыт показывает, что одним из эффективных и экономически обоснованных путей решения проблемы увеличения стойкости к коррозии и повышения срока службы НКТ является использование защитных покрытий. Вместе с тем, на сегодняшний день заводы России, производящие трубную продукцию, не производят насосно-компрессорные трубы с покрытиями для их надежной защиты. В основном используется цинкование резьбы в муфтовых соединениях труб гальваническим методом, или же фосфатируют.

Ведущие мировые компании, производящие трубную продукцию, изготавливают насосно-компрессорные трубы различных видов. Среди основных можно выделить трубы из стеклопластика, трубы с покрытиями из эпоксиды или силикато-эмали, а также с диффузионно-цинковым покрытием. При этом недостатки первых видов НКТ обусловлены тем, что и полимерами, и силикато-эмалиями покрывают только внутреннюю часть насосно-ком-

прессорных труб. В то же время резьбовая часть труб, которая подвергается максимальным жестким воздействиям в ходе эксплуатации, оказывается без защиты.

Отсутствие износостойкого и коррозионностойкого покрытия на резьбах труб и муфтовых соединений не обеспечивает эффективной защиты НКТ в жестких условиях эксплуатации [6].

Авторы работ [7-11] в своих исследованиях подчеркивают, что из перечисленных выше основных защитных покрытий, используемых ведущими мировыми производителями труб, наилучшие практические результаты приходятся на диффузионно-цинковые покрытия.

В зависимости от «механизма производства и физико-химических показателей» защитные покрытия оцинкованных труб дифференцируют на гальванические, металлизационные, цинконаполненные, горячецинковые, диффузионно-цинковые и комбинированные группы [3]. При этом следует подчеркнуть значительную разницу в защитных свойствах данных покрытий.

В справочнике Е.В. Проскуркина «Диффузионные цинковые покрытия: свойства, области применения» отмечается, что у защитного железоцинкового покрытия стойкость коррозии значительно выше, чем у чистого цинка. Это объясняется тем, что в пассивации

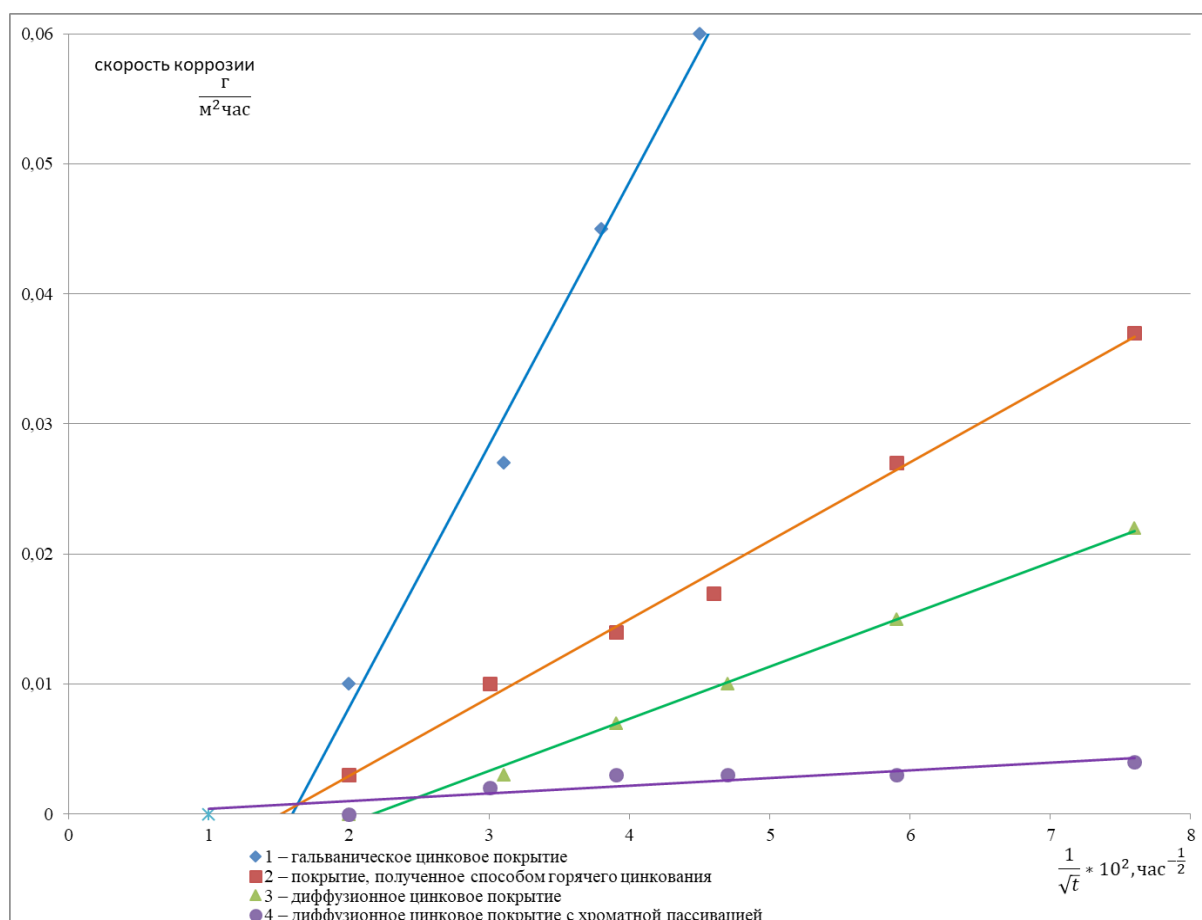


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии труб от способа цинкования

покрытия участвуют как оксиды цинка, так и ферриты цинка. Этот вывод хорошо подтверждается результатами сравнительных исследований, проведенных при взаимодействии хлорированной воды с разными покрытиями (гальванические, горячецинковые и диффузионно-цинковые) (рис. 2). Как видно из рис. 2, скорость коррозии обратно пропорциональна квадратному корню времени выдержки, и минимальной скоростью коррозии обладает диффузионное цинковое покрытие (кривые 3 и 4), что свидетельствует о перспективности использования таких покрытий.

Поэтому при разработке защитного покрытия из цинка и выборе технологического процесса покрытия НКТ предпочтение было отдано процессу диффузионного цинкования. Защитное покрытие труб, находящихся под воздействием жестких коррозионных и эрозийных сред в процессе нефтегазодобычи, наряду с высокими антикоррозионными свой-

ствами должно обладать и стойкостью против абразивного износа, а также характеризоваться высокой прочностью сцепления с площадью защищаемой поверхности НКТ.

В связи с этим в работе решалась задача разработки защитного железоцинкового покрытия нового поколения (заданной микроструктуры и химического состава) на поверхности насосно-компрессорных труб с высоким комплексом свойств и технологии его диффузионного нанесения. Сущность решаемой задачи заключалась в выборе научно обоснованного оптимального состава насыщающей диффузионной смеси и технологических режимов диффузионного цинкования (температуры и времени выдержки). При этом необходимо было обеспечить получение на всей поверхности труб, в том числе на их нарезных концах, равномерного защитного покрытия (интерметаллидные фазы) заданной толщины с высокими показателями физико-химических свойств.

В настоящее время при осуществлении диффузионного цинкового покрытия используют следующие типы порошков:

- смесь цинкового порошка с инертными материалами, такими как кварцевый песок, оксид алюминия и др.;
- смесь цинкового порошка с активаторами (NH_4Cl , ZnCl_2 , NaF и др.);
- комбинированные порошки, которые содержат как основные, так и инертные материалы, различные активаторы и добавки (алюминиевый порошок, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и др.).

Инертные добавки, или так называемые разбавители, позволяют увеличить температуру диффузионного цинкования сверх температуры плавления цинка, что, в свою очередь, позволяет защититься от сплавления и спекания цинкового порошка и уйти от процесса налипания его на поверхность цинкуемого изделия. А использование порошковых смесей с активаторами ускоряет процесс диффузионного цинкования и позволяет проводить его при более низких температурах (300–400°C).

В работе проводились исследования с целью интенсификации процесса насыщения и повышения защитных свойств покрытия, т.е. создания комбинированных порошковых смесей. Оптимальные результаты были получены при использовании смеси следующего состава:

кварцевый песок,	массовый %	55-75
цинковый порошок,	массовый %	25-45
аммоний хлористый,	массовый %	5.

Для разработки научно обоснованных технологических рекомендаций по диффузионной металлизации НКТ в лабораторных условиях были изготовлены опытные образцы диффузионно оцинкованных насосно-компрессорных труб из высокопрочной стали марки 36Г2С при различных температурно-временных параметрах (рис. 3).

В результате на поверхности труб образуется покрытие, которое состоит из железоцинкового сплава, определенного химического и структурного состава. Основные факторы, определяющие глубину его проникновения в поверхностные слои металла труб и муфт, это продолжительность диффузионного процесса и температура. При этом покрытие хорошо сцеплено с основным металлом, имеет равномерную толщину и плотную микроструктуру. Толщина железоцинкового покрытия в зависимости от температурно-временных параметров составила на гладкой части труб 43-78 мкм, на резьбовой части – 25-35 мкм.

Микроскопическое исследование структуры железоцинкового покрытия показало, что оно состоит из следующих фаз – γ -фаза и δ -фаза (рис. 4). γ -фаза – это тонкий переходный слой мощностью 2-4 мкм, находящийся на поверхности стального тела трубы и содержащий до 30% железа. Непосредственно к ней примыкает δ -фаза, представляющая собой интерметаллидное соединение столбчатой структуры, в составе которой от 7 до 12% железа.



Рис. 3. Резьбовое соединение НКТ после диффузионного оцинкования

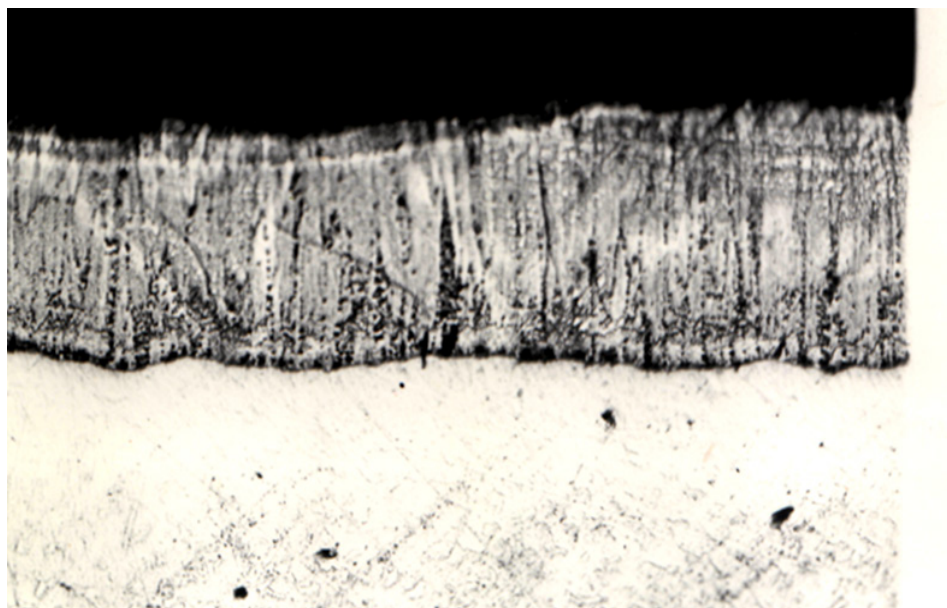


Рис. 4. Микроструктура диффузионного железоцинкового покрытия на НКТ

Визуальный осмотр резьбовых соединений муфт и ниппельных концов НКТ до и после испытаний на абразивный износ при операциях свинчивания-развинчивания показал, что после 30 операций ни сплющиваний и ни задиров на поверхности резьб не обнаружено, то есть в процессе испытания диффузионно-цинковое покрытие осталось неповрежденным. Анализ результатов металлографического исследования подтвердил данные, полученные в ходе визуального и микроскопического наблюдений.

Из опыта известно, что насосно-компрессорные трубы без покрытий могут выдержать не более 7 операций свинчивания-развинчивания, что подтверждает высокую надежность диффузионно оцинкованных труб в условиях эксплуатации.

Одним из важнейших качественных показателей диффузионных цинковых покрытий является микротвердость, поскольку она в значительной степени характеризует характеристики насосно-компрессорных труб в процессе их эксплуатации в агрессивных средах, содержащих как механические примеси, так и сероводород.

Результаты измерений микротвердости по сечению диффузионно оцинкованных НКТ ($\text{Æ}73 \times 5,5$ мм групп прочности Д и Е) до и по-

сле проведения коррозионных испытаний в течение 98 часов в среде, содержащей сероводород, с использованием методики NACE TM 0284 (состав среды: 5% NaCl, 0,5% CH_3COOH , 3000 мг/л H_2S , $\text{pH} = 3-4$) приведены в табл. 1. Из этих результатов видим, что на поверхности НКТ образуется качественный слой защитного диффузионного железоцинкового покрытия однородной толщины, в том числе на резьбовых участках труб и муфт, который сохраняет высокую твердость и, соответственно, износостойкость даже после коррозионных испытаний (табл. 1).

Кроме коррозионной устойчивости диффузионно оцинкованные НКТ испытаны на стойкость к сероводородному растрескиванию с применением методики NACE TM 0177, которые показали, что диффузионное цинкование усиливает стойкость насосно-компрессорных к сероводородному растрескиванию под напряжением. В ходе испытаний во внутреннюю часть образцов свинченных НКТ («труба-муфта-труба») общей длиной 700 мм подавали под давлением 30 Мпа агрессивную среду с содержанием сероводорода.

В ходе 720-часового эксперимента (базовое время) не было отмечено ни разрушение, ни потеря герметичности исследуемых образцов НКТ. То есть в течение регламентиро-

ванного времени рассматриваемое защитное диффузионное железоцинковое покрытие обусловило сохранение герметичности резьбовых соединений труб.

Указанное покрытие сохраняет высокие механические свойства даже после длитель-

ных коррозионных испытаний в средах, содержащих хлориды и сероводород (рис. 5).

По результатам испытаний образцов диффузионно оцинкованных НКТ на стойкость против коррозионного воздействия сероводородсодержащих сред можно сделать вывод, в

Таблица 1.

Микротвердость диффузионно оцинкованных НКТ по сечению

Группа прочности	Зона определения микротвердости	Микротвердость, МПа	
		до коррозионных испытаний	после коррозионных испытаний
Д	ДЦП	3707	4070
		3707	3942
		4070	3942
	Стальная основа	3295	3295
		3158	3030
		3138	2971
Е	ДЦП	4099	4168
		4197	4795
		4482	4482
	Стальная основа	3295	3295
		3295	3109
		3236	3079

Примечание: ДЦП – диффузионно-цинковое покрытие.

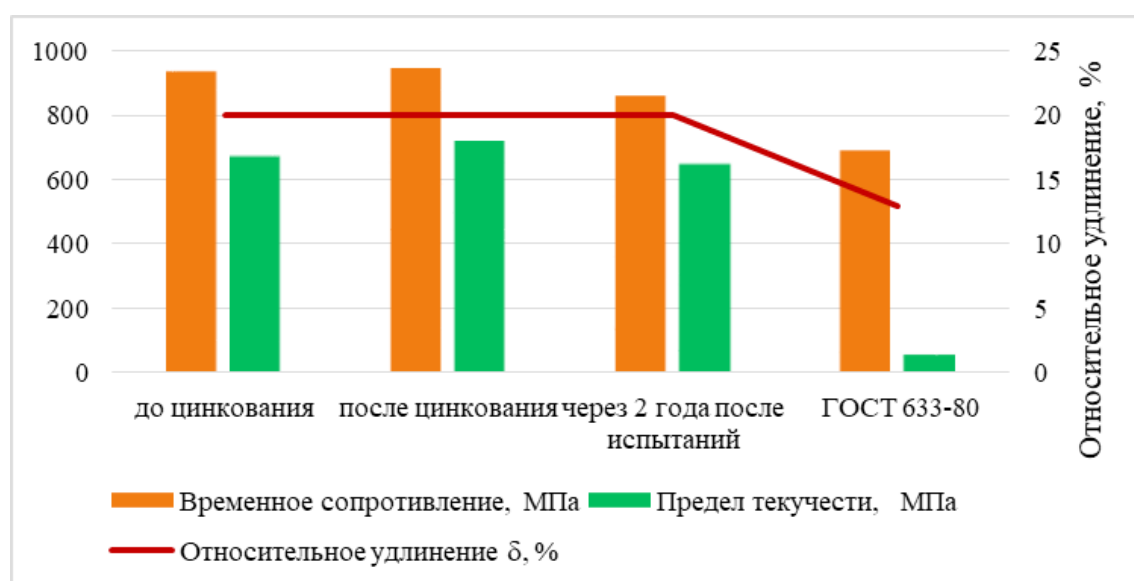


Рис. 5. Свойства насосно-компрессорных труб диаметром 73 мм (Е) до и после цинкования

том числе, о возможности их использования на нефтяных и газовых месторождениях, содержащих сероводород.

Таким образом, в результате лабораторных исследований разработано защитное покрытие нового поколения и научно обоснованные технологические режимы его нанесения на поверхность НКТ, которые обеспечивают получение на их поверхностях и резьбовых соединениях железоцинкового покрытия с регламентированной микроструктурой, содержащей коррозионностойкую, износостойкую и прочную железоцинковую интерметаллидную δ -фазу.

Несмотря на высокую энергоемкость диффузионной металлизации, выбор этого способа получения коррозионностойкого и износостойкого железоцинкового покрытия основывается

на том, что при этом обеспечивается высокая прочность связи покрытия с поверхностью трубы в результате внедрения атомов наносимого на поверхность элемента в кристаллическую решетку защищаемого металла. В результате образующаяся интерметаллидная δ -фаза железоцинкового покрытия имеет высокий уровень физико-химических и механических свойств. При эксплуатации труб с таким покрытием при повышенных температурах и давлениях в агрессивных нефтепромысловых средах (сероводород, уголекислота и др.) на поверхности НКТ появляются вследствие коррозии крепкие слои, характеризующиеся защитными свойствами. Вследствие барьерного эффекта продуктов коррозии (эффект самозащиты) эти слои защищают нижележащую поверхность труб от последующего разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1982. 231 с.
2. Федоров А. В., Оспанов К. К., Ломаев Е. Н., Алешков А. М., Минцаев М. Ш. Анализ статистики и причинно-следственных связей аварий на объектах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России и Казахстана // Технологии техносферной безопасности. 2021. № 2 (92). С. 156-168.
3. Проскуркин Е. В., Поликарпов М. П., Петров И. В. и др. Диффузионные цинковые покрытия для защиты труб и других металлоизделий // Сталь. 2016. № 4. С. 31-34.
4. Нурадинов А. С., Уздиева Н. С., Ахтаев С. С.-С., Исаева М. Р. Моделирование процесса валковой разливки-прокатки металлов // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2021. Т. 17. № 3 (25). С. 25-32.
5. Нурадинов А. С., Уздиева Н. С. Способ повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности насосно-компрессорных труб // «Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа». Коллективная монография по материалам X Всероссийской научно-технической конференции в 2-х частях. 2020. С. 444-451.
6. Proskurkin E. V., Gorbunov N. S. Galvanizing Sherardizing and other zinc diffusion coatings. London: Technicopy Ltd. Publishing House and Zinc development association, 1975. 261 p.
7. Завьялов В. В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М.: Недра, 2005. 331 с.
8. Маркин Н. М. О механизме уголекислотной коррозии стали // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 497-503.
9. Уздиева Н. С., Ахтаев С. С.-С., Эльмурзаев А. А., Нурадинов А. С. Влияние теплофизических условий затвердевания стальных слитков на их химическую неоднородность // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2021. Т. 17. № 1 (23). С. 26-37.
10. Проскуркин Е. В., Сухомлин Д. А. Сравнительный анализ диффузионных цинковых покрытий и их коррозионной стойкости в системах горячего водоснабжения // Коррозия: Материалы, защита. 2008. № 4. С. 26-32.
11. Тарамов Ю. Х., Ахъядов Р. И., Эльмурзаев А. А. Производство водорода электролизом воды из полимерной электролитной мембраны (ПЭМ) // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2021. Т. 17. № 4 (26). С. 33-37.

ADVANCED DIFFUSION COATING PUMPING AND COMPRESSOR PIPES

© A. S. Nuradinov, N. S. Uzdieva, S. S-S. Akhtaev, M. R. Isaeva

GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

The paper considers an improved technology for applying a new generation diffusion iron-zinc coating with high corrosion resistance and wear resistance to pumping and compressor pipes (TUBING), including threaded connections. Comprehensive studies of galvanized tubing samples have confirmed their high quality characteristics and compliance with today's requirements for various operating conditions. The authors have prepared a draft of technological instructions for intermetallic diffusion galvanizing of tubing, compiled a list of necessary equipment for applying diffusion zinc coating to pumping and compressor pipes. Recommendations have been developed for the use of tubing with diffusion iron-zinc coating at oil and gas production enterprises of the Chechen Republic and the Russian Federation.

Keywords: Hydrocarbons, tubing, protective diffusion iron-zinc coating, wear resistance, corrosion resistance, physico-chemical properties, resistance to hydrogen sulfide cracking.

REFERENCES

1. Saakiyan, L. S. and Efremov, A. P. (1982) Zashchita neftegazopromyslovogo oborudovaniya ot korrozii. [Protection of oil and gas equipment against corrosion]. M.: Nedra. P. 231.
2. Fedorov, A. V., Ospanov, K. K., Lomaev, E. N., Aleshkov, A. M. and Mintshev, M. Sh. (2021) Analiz statistiki i prichinno-sledstvennykh svyazei avarii na ob'ektakh neftepererabatyvayushchei i neftekhimicheskoi promyshlennosti Rossii i Kazakhstana. Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti. [Analysis of statistics and cause-and-effect relationships of accidents at the facilities of the oil refining and petrochemical industries in Russia and Kazakhstan]. Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti. №2 (92). Pp. 156-168.
3. Proskurkin, E. V., Polikarpov, M. P. and Petrov, I. V. (2016) Diffuzionnye tsinkovye pokrytiya dlya zashchity trub i drugikh metalloizdelii. [Diffusion zinc coatings for the protection of pipes and other metal products]. Steel. №4. Pp. 31-34.
4. Nuradinov, A. S., Uzdieva, N. S., Akhtaev, S. S. S. and Isaeva, M. R. (2021) Modelirovanie protsessa valkovoi razlivki-prokatki metallov. [Modeling of the process of roll casting-rolling of metals. Herald of GSTOU. Engineering sciences]. Vol. 17. №3 (25). Pp. 25-32.
5. Nuradinov, A. S. and Uzdieva, N. S. (2020) Sposob povysheniya korroziionnoi stoikosti i ekspluatatsionnoi nadezhnosti nasosno-kompressornykh trub. «Sovremennye problemy geologii, geofiziki i geoekologii Severnogo Kavkaza» [Method for improving corrosion resistance and operational reliability of tubing. «Modern problems of geology, geophysics and geoecology of the North Caucasus»]. Collective monograph based on the materials of the X All-Russian Scientific and Technical Conference in 2 parts. Pp. 444-451.
6. Proskurkin, E. V. and Gorbunov N. S. (1975) Galvanizing Sherardizing and other zinc diffusion coatings. London: Technicopy Ltd. Publishing House and Zinc development association. P. 261.
7. Zavyalov, V. V. (2005) Problemy ekspluatatsionnoi nadezhnosti truboprovodov na pozdnei stadii razrabotki mestorozhdenii. [Problems of operational reliability of pipelines at a late stage of field development]. M.: Nedra. P. 331.
8. Markin, N. M. (1996) O mekhanizme uglekislotnoi korrozii stali. Zashchita metallov. [On the mechanism of carbon dioxide corrosion of steel. Protection of metals]. V. 32. №5. Pp. 497-503.
9. Uzdieva, N. S., Akhtaev, S. S.-S., Elmurzaev, A. A. and Nuradinov, A. S. (2021) Vliyanie teplofizicheskikh uslovii zatverdevaniya stal'nykh slitkov na ikh khimicheskuyu neodnorodnost'. [Influence of thermophysical conditions of solidification of steel ingots on their chemical inhomogeneity]. Herald of GSTOU. Engineering sciences. V. 17. №1 (23). Pp. 26-37.

10. Proskurkin E.V. and Sukhomlin D.A. (2008) Sravnitel'nyi analiz diffuzionnykh tsinkovykh pokrytii i ikh korrozionnoi stoikosti v sistemakh goryachego vodosnabzheniya. [Comparative analysis of diffusion zinc coatings and their corrosion resistance in hot water supply systems]. Corrosion: Materials, protection. №4. Pp. 26-32.
11. Taramov, Yu. Kh., Akhyadov, R. I. and Elmurzaev, A. A. (2021) 'Proizvodstvo vodoroda elektrolizom vody iz polimernoi elektrolitnoi membrany (PEM)'. *Vestnik GGNTU. Tekhnicheskie nauki*. [Production of hydrogen by electrolysis of water from a polymer electrolyte membrane (PEM). Ythald of GSTOU. Technical sciences.], V. 17. №4 (26). Pp. 33-37.