

Розробка корозійностійких матеріалів для виготовлення клапанних пар «сідло-куля» до нафтових свердловинних насосів

В. Я. Науменко

*к.т.н., доцент Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, тел. 095-93-468-59*

Ю. В. Момот

*к.п.н., асистент кафедри хімії ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі»
вул. Коваля, 3, м. Полтава, 36014, july_tomot@bigmir.net, тел. 066-057-21-61*

В. І. Івченко

*провідний інженер-металург Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН
України, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03142, тел. 044-424-15-24*

Проведено дослідження корозійної стійкості карбід-хромових сплавів, легованих нікелем, нержавіючих сталей, сплавів стелітів та твердих сплавів у кислому, лужному та соляному середовищах при звичайних температурах, а також при температурі 600°C в залежності від часу випробування. Встановлена значна перевага корозійної стійкості карбід-хромових сплавів, легованих нікелем, в будь-якому середовищі, що є підставою для виготовлення ефективних клапанних пар «сідло-куля» для нафтових свердловинних насосів.

Проведено исследование коррозионной устойчивости карбид-хромовых сплавов, легированных никелем, нержавеющей стали, сплавов стеллитов и твердых сплавов в кислой, щелочной и соляной среде при обычных температурах, а также при температуре 600°C в зависимости от времени пребывания. Установлено значительное преимущество коррозионной устойчивости карбид-хромовых сплавов, легированных никелем, в любой среде, что обосновывает изготовление эффективных клапанных пар «седло-шар» для нефтяных скважинных насосов.

Research of corrosive resistance carbide-chromic alloys alloyed by a nickel, stainless steel, alloys of stellites and hard alloys in acidic, alkaline and salt environments at different temperatures has been conducted. The advantage of corrosive firmness of carbide-chromic alloys alloyed by a nickel in any environment has been proved. These alloys can be effectively used for oil borehole pumps.

В даний час актуальним завданням є підвищення видобутку нафти й газу як основних сировинних джерел. Видобуток нафти і газового конденсату, в основному, здійснюється за допомогою нафтових свердловинних насосів, у яких важливим вузлом є клапанна пара «сідло-куля» – серце насосу. Клапанна пара працює в жорстких умовах: високий тиск і підвищена температура, постійно високе механічно-абразивне зношування і велика корозія (кислоти, луги, солі, сірководень, сірка та ін.). Такі умови разом з абразивною пульпою призводять до швидкого зношування робочих поверхонь клапанної пари, що веде до зупинки процесу свердління, а також зменшенню продуктивності видобутку нафти і газу.

Більшість країн світу, в тому числі і Україна, для виготовлення клапанних пар застосовують леговані або нержавіючі сталі, кобальт-хромові сплави (стеліти), тверді сплави типу ВК та ін., які працюють від 1-го до 5-ти місяців. Через високе зношування і корозію клапанні пари розгерметизуються і виходять з ладу.

З метою усунення вищенаведених недоліків Київське науково-виробниче МП «Металокераміка» спільно з Інститутом проблем матеріалознавства НАН України розробили нові композиційні металокерамічні матеріали на основі карбіду хрому (Cr_3C_2), леговані нікелем, які дозволили значно підвищити корозійну стійкість клапанних пар нафтових насосів в будь-якому середовищі. Проблема подальшого підвищення корозійної стійкості згаданих виробів залишається актуальною.

Відомо, що сам карбід хрому (Cr_3C_2) є одним з корозійних матеріалів [1] як при кімнатних, так і при підвищених температурах (не окислюється практично до 1000°C). Легування його домішками нікелю сприяє збільшенню корозійної стійкості завдяки утворенню складних карбідів $(\text{CrNi})_7\text{C}_3$, які містять до 14-16 мас. % хрому [2; 3].

Дослідження корозійної стійкості проводили на зразках діаметром 15 і висотою 10 мм, виготовлених із карбід-хромового сплаву оптимального складу (85 % Cr_3C_2 + 15 % Ni) загальновідомими методами порошкової металургії [3; 4]. Зразки нержавіючих сталей і сплавів стеліту (до ≈ 30 мас. % Co) виготовляли методом лиття. Зразки із твердого сплаву ВК-8 виготовляли – методом порошкової металургії. Пористість зразків складала 0 %. Швидкість корозії визначали за формулою:

$$K = \frac{(m_0 - m_1)}{S * \tau},$$

де: m_0 - початкова маса зразка, г;
 m_1 - маса зразка після вилучення продуктів корозії, г;
 S - площа зразка до випробування, м²;
 τ - час випробування, год.

Дослідження корозії проводили при $t=600$ °С (при $t>500$ °С більшість металів і сплавів починають активно окислюватися). Нагрівання здійснювали на повітрі зі швидкістю 10°С/хв. протягом 20 годин. Вимірювання зміни (збільшення) маси зразків проводили через кожні 2 год. на аналітичних терезах АДВ-200 з точністю до 10⁻⁴ г. Результати визначення швидкості корозії зразків наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність швидкості корозії від часу
($t = 600$ °С, повітря, $\tau = 20$ год.)

№ за/п	Назва матеріалу	Швидкість корозії К, г/м ²									
		Час випробування τ , год.									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
1.	Нержавіючі сталі (40х13)	6,2	6,8	7,4	7,8	8,3	8,7	9,1	9,6	9,9	10,3
2.	Стеліти (основа 30% Со +28% Сr)	5,4	5,8	6,0	6,3	6,7	7,0	7,3	7,7	8,0	8,6
3.	Тверді сплави типу ВК (ВК-8)	3,5	3,8	4,4	4,7	5,1	5,3	5,6	5,9	6,1	6,4
4.	Карбідхромові сплави (КХН – 15)	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,35	1,4	1,45	1,47	1,5

На рис. 1 наведена залежність швидкості корозії зразків різних матеріалів при температурі 600°С на повітрі від часу випробування. З малюнку видно, що втрата маси зразків має близьку до лінійної залежність від часу випробувань. Крім того, з табл. 1 і рис. 1 видно, що найбільшу корозійну стійкість мають зразки, виготовлені із карбід-хромонікелевого сплаву. Це зумовлено тим, що нікель підвищує корозійну стійкість завдяки утворенню складних нікель-хромових карбідів.

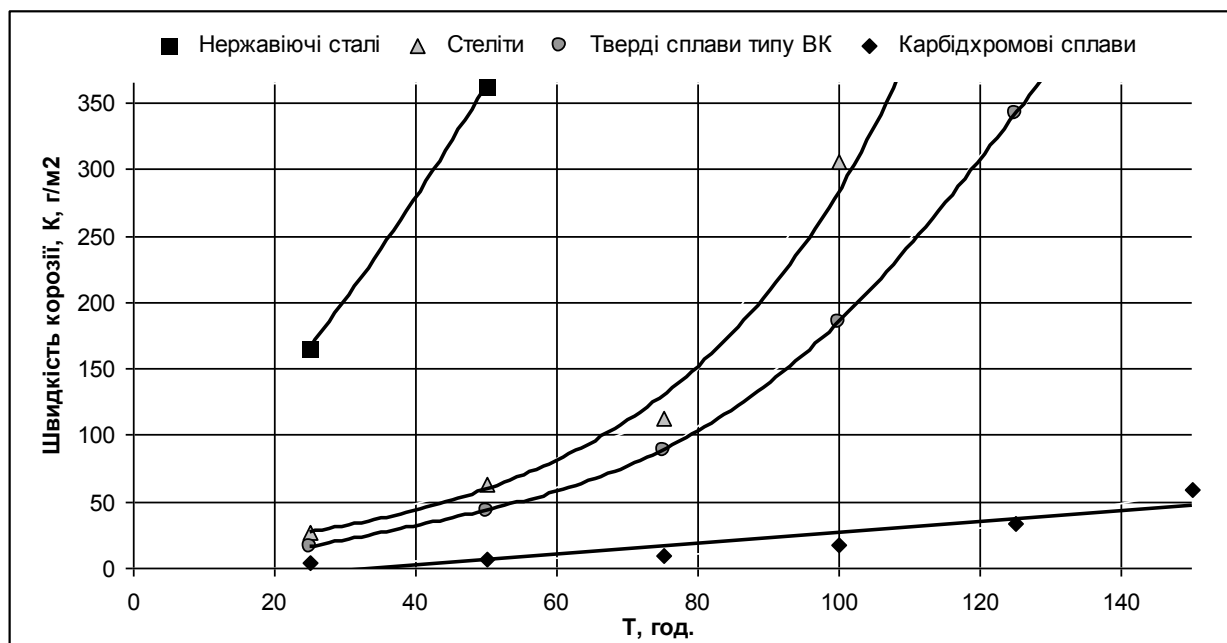


Рис. 1. Залежність швидкості корозії від часу випробування при температурі 600 °С

Поряд з цим були проведені дослідження корозійної стійкості матеріалів в кислому, лужному та соляному середовищах протягом 24 год. Результати наведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, після випробування в агресивних середовищах, перевага карбід-хромонікелевих сплавів є очевидною. Швидкість корозії зразків, виготовлених із сплавів КХН-15, в 5-30 разів менша ніж відомих матеріалів.

Таблиця 2

**Корозійна стійкість матеріалів (втрата маси, г/м²)
в агресивних середовищах**

№ за/п	Назва матеріалу	Швидкість корозії К, г/м ²							
		H ₂ SO ₄ 10%	H ₂ SO ₄ 50%	HNO ₃ 35%	50% HNO ₃ + 50% HO	NaOH 5%	NaOH 50%	CaCl ₂	Молочна кислота
1.	Нержавіючі сталі (40x13)	165	730	45,2	розч. повністю	0,5	0,9	0,15	0,5
2.	Стеліти (основа 30 % Со + 28 % Cr)	27,3	70,3	38,4	435,0	3,8	6,3	8,5	27,3
3.	Тверді сплави типу ВК (ВК-8)	15,8	35,6	25,2	282,0	2,2	3,8	5,2	17,6
4.	Карбідохромові сплави (КХН -15)	3,4	5,1	1,9	81,0	0,05	0,1	0,03	0,5

У зв'язку з тим, що у більшості перспективних щодо видобутку нафти і газу середовищ сірководневе середовище є основним, проведені дослідження щодо швидкості корозії у 10 % розчині H₂SO₄, що відповідає умовам «Чорноморнафтогазу» щодо вмісту сірководню. Результати досліджень подані в табл. 3.

Таблиця 3

**Результати випробування швидкості корозії (г/м²)
в залежності від часу випробування (τ = 24 год.)**

№ за/п	Назва матеріалу	Час окислення, год.					
		25	50	75	100	125	150
1.	Нержавіючі сталі (40x13)	165,0	362,8	603,6	розч. повністю	-	-
2.	Стеліти (основа 30 % Со + 28 % Cr)	27,3	62,5	112,3	305,6	розч. повністю	-
3.	Тверді сплави типу ВК (ВК-8)	15,8	43,2	88,5	185,3	341,6	485,3
4.	Карбідохромові сплави (КХН - 15)	3,4	6,7	9,3	16,8	33,5	58,6

На рис. 2 показана залежність швидкості корозії від часу випробувань у середовищі 10 % H₂SO₄.

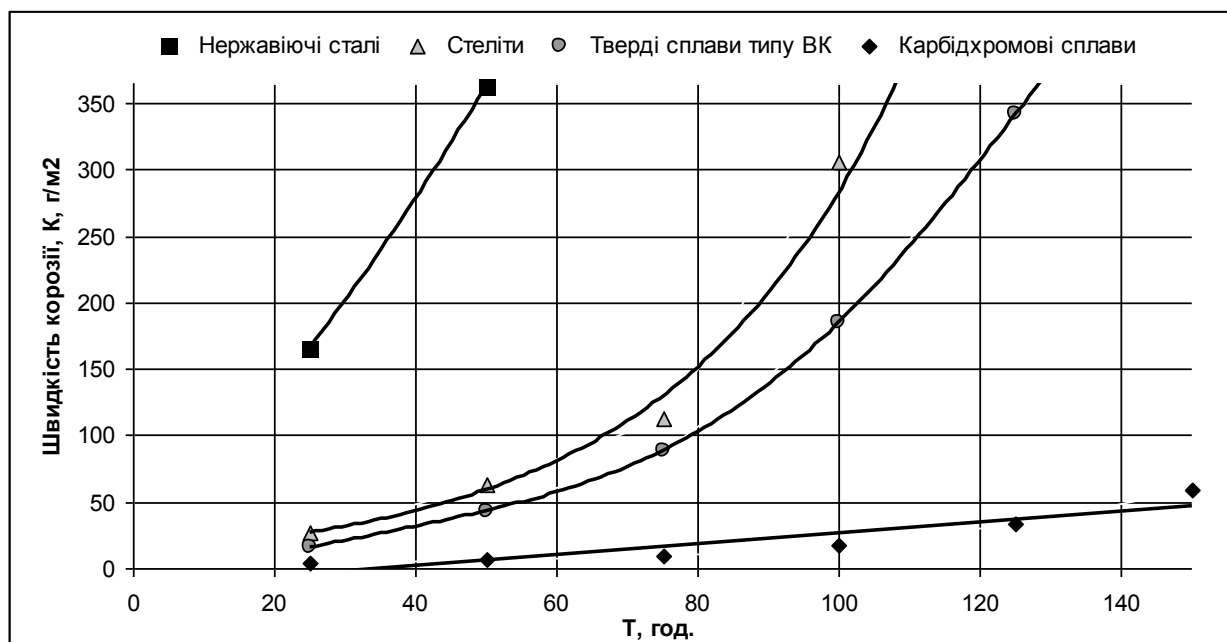


Рис. 2. Залежність швидкості корозії в залежності від часу випробування у середовищі 10% H₂SO₄

З рисунку 2 видно, що зі збільшенням часу випробувань швидкість корозії зростає для нержавіючих сталей, сталітів та твердих сплавів. Для карбід-хромонікелевих сплавів типу КХН-15 швидкість процесу наростання корозії відсутня.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що запропоновані карбід-хромові матеріали, леговані нікелем та іншими домішками, за своїми показниками корозійної стійкості значно перевищують відомі матеріали та сплави і будь-якому агресивному (зокрема, сірководневому) середовищі як при кімнатних, так і високих температурах.

Про це також свідчать випробування дослідних партій клапанних пар «сідло-куля», які пройшли успішні випробування на підприємствах ВАТ «Укрнафта», зокрема «Охтирканафтогаз», Полтавське тампонажне управління та ін. Вони були в експлуатації більше 2-х років без зносу і корозії, що у 3-5 разів перевищує термін служби клапанних пар, виготовлених із сталітів та твердих сплавів типу ВК.

Література:

1. Косолапова Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М. : Изд. «Металлургия», 1998. – 298 с.
2. Маслюк В.А. Влияние способа получения лигатуры никель-фосфор на структуру и свойства карбидхромового сплава с 15% никель-фосфорной связки / В.А. Маслюк // Порошковая металлургия. – 1983. – № 12. – С. 47-41.
3. Разработка новых композиционных материалов на основе карбида хрома // Кубото Текко Сокейдзай дире Хонту. Япония. – 1987. – № 1. – С.18.
4. Патент України № 10037А. Зносокорозійностійкий матеріал на основі карбіду хрому. Бюл. № 3. – 1996.
5. Патент України №51314. Зносокорозійностійкий матеріал на основі карбіду хрому. Бюл. № 13. – 2010.
6. Застосування нових металокерамічних композиційних матеріалів у нафтогазобудуванні / В.Я. Науменко, Є.І. Палиця, М.В. Лігоцький, В.І. Івченко // Нафтова і газова промисловість. – 2000. – № 6. – С. 34-35.