НАУКА и ОБРАЗОВАНИЕ

Эл № ФС77 - 48211. Государственная регистрация №0421200025. ISSN 1994-0408

электронный научно-технический журнал

Влияние технологии цинкования муфт насосно-компрессорных труб в нефтедобывающей промышленности на структуру и свойства покрытий

04, апрель 2013

DOI: 10.7463/0413.0559838

Чижов И. А., Меркушкин Е. А., Пачколина П. А., Березовская В. В. УДК 669.58.017

> Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина <u>e-burg96_polina@mail.ru</u>

Введение

Трубопроводная система, используемая для транспорта к потребителю извлекаемых из пласта нефти и газа, включает в себя три взаимосвязанных и последовательно расположенных звена:

• колонна насосно-компрессорных труб (НКТ) в добывающих скважинах, предназначенная для транспорта нефти или газа от забоя к устью скважины;

• промысловые трубопроводы, используемые в технологических системах сбора и предварительной подготовки нефти и газа;

• магистральные трубопроводы, предназначенные для поставки нефти и газа потребителю.

В процессе эксплуатации НКТ подвергаются интенсивной электрохимической коррозии, коррозионному растрескиванию, коррозионной усталости, сульфидному растрескиванию, коррозионно-механическому износу в паре трения с муфтами насосных штанг, что обусловливает их частые отказы или низкую эффективность работы. По существующей статистике в 50-70% случаев причиной отказа колонн НКТ в условиях нефтедобычи в различных условиях является разрушение резьбового соединения «труба-муфта» (рис. 1), поэтому одним из перспективных направлений предотвращения указанных процессов является применение защитных покрытий на муфтах для НКТ [1]. Правильно подобранные материалы покрытий и способы их нанесения позволяют защитить металл от разрушения и повысить надежность резьбового соединения, что позволяет существенно снизить аварийность при работе колонн НКТ. Решение указанных вопросов является актуальной проблемой.



Рис. 1. Распределение отказов НКТ по видам

Теоретическую основу исследования составили работы И.М. Ковенского [2], А.А. Тарасовой [3] и др. в области металловедения цинковых покрытий, а также работы Е.В. Проскуркина, Н. С. Горбунова с соавторами по защите нефтегазового и нефтепромыслового оборудования от коррозии [1]. Однако в данных работах не проводились исследования такого количества свойств покрытий разной технологии, и поэтому была затруднена объективная оценка их качества. В то же время, в связи с широким внедрением процесса цинкования вопрос оценки качества цинкового покрытия, в том числе на изделиях нефтяного сортамента, становится актуальным.

Целью данной работы было сравнение структуры и свойств цинковых покрытий, полученных разными методами для оценки их работоспособности. Наряду с обычно определяемыми твердостью, толщиной, адгезией и др. впервые проведена сравнительная оценка таких показателей качества, как структура и химический состав фаз, микротвердость, питтингостойкость цинковых покрытий, полученных разными способами.

Научная новизна данной работы состоит в получении сравнительных данных по оценке структуры, твердости и коррозии цинковых покрытий разной технологи нанесения, полученных в одинаковых условиях на одних и тех же трубных сталях.

1) Получены уточненные данные по фазовому составу гальванического покрытия: η фаза имеет более широкую область гомогенности 0,17–0,24 против 0,008–0,028 масс.% Fe по литературным данным; на поверхности стали отсутствует слой чистого цинка, как считают некоторые исследователи. ТДЦ-покрытие, которое проводили при ~ 400 °C, помимо фаз Г и Г₁ составов Fe₃Zn₁₀, Fe₁₁Zn₄₀, имеющих сложную кубическую решетку, содержало гексагональную промежуточную δ_1 -фазу состава FeZn₁₀, которая в основном обеспечила покрытию высокую твердость. В состав гальванического покрытия входит гексагональная η -фаза состава FeZn₇, а также оксид цинка ZnO. Горячее Zn-покрытие состоит из нескольких слоев: Г-, Г₁-, δ -, ζ - и η -фаз с разным содержанием цинка в соответствии с фазовой диаграммой Fe-Zn. Сорячее и гальваническое цинковые покрытия имеют низкую твердость в отличие от термодиффузионного, твердость которого на порядок выше, что обусловлено присутствием твердой фазы δ₁.

3) Показано, что цинковые покрытия значительно повышают сопротивление исследованных трубных сталей питтинговой коррозии: число питтингов уменьшается в среднем в 20 раз по сравнению со сталью без покрытия. Максимальной стойкостью к этому виду коррозии обладает ГВЦ-покрытие ($E_{no} = -0,700$ В), несколько меньшую стойкость имеет ТДЦ-покрытие ($E_{no} = -0,840$ В), ГЦ-покрытие имеет наименьшую стойкость ($E_{no} = -0,980$ В). Высокая коррозионная стойкость ГВЦ и ТДЦ-покрытий обусловлена однородностью их фазового состава на поверхности в отличие от электрохимически менее однородного ГЦ-покрытия, из-за присутствия η - и ζ -фаз разного химического состава и кристаллического строения.

4) Химический состав и термическая обработка исследованных трубных сталей практически не влияют и на толщину покрытий.

Материалы и методы исследования

В работе проведены исследования покрытий на трубных сталях 45, 30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С разных групп прочности. Химический состав сталей и режимы их термической обработки приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Мат	ериал			Марочн	Марочный состав сталей, масс.%					
№ режи ма ТО	Марка стали	С	Si	Mn	Cr	V	Ni	Cu	S	Р
1	30Г2	0,28	0,25	1,70	0,15	_	0,10	0,06	0,037	0,035
2	37Γ2Φ	0,35	0,28	1,52	0,22	0,15	0,20	0,01	0,035	0,032
3	45	0,46	0,22	0,72	0,21	_	0,11	0,02	0,030	0,040
4	30Г2	0,29	0,26	1,67	0,12	_	0,13	-	0,040	0,030
5	37Г2С	0,37	0,89	1,45	0,10	_	0,10	0,03	0,035	0,030

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей

В качестве защитных покрытий использовали цинкование трех видов: гальваническое, термодиффузионное и горячее. Цинковые покрытия наносили на муфты НКТ и образцы-свидетели размером $25 \times 10 \times 10$ мм, вырезанные без нагрева из пяти заготовок муфт. Горячее цинкование проводили на предприятии ОАО «Уралэлектромедь» (УГМК) при температуре расплава 450°C в ванне объемом 72 м³. Состав ванны: Zn – 98%, Pb – 0,56%, Al – 0,003%, Ni – 0,006%. Примеси:

Fe < 0,025%, Cd < 0,0012, Sn < 0,001%, Cu < 0,01%.

Термодиффузионное цинкование в порошковых смесях осуществляли в условиях «Финишного центра» цеха № 4 ОАО «Первоуральский новотрубный завод», (Группа ЧТПЗ). Процесс термодиффузионного цинкования проводили при температуре 380–420°С в атмосфере азота (остаточное давление воздуха составляло 0,1 атм.) при реверсивном движении печи в наклонном положении (5–10° к горизонту) в течение 3,5–4 часов. Состав насыщающей смеси: модифицированный порошок цинка (99 % Zn) с размером частиц цинка 10–60 мкм и удельной поверхностью $\leq 0.8 \text{ м}^2/\text{г}.$

Материал			Группа	Механические свойства					
№ режима ТО	Марка стали	Режим термообработки	прочност и	σ _В , МПа	σ _т , МПа	δ,%	ψ, %	КСU, Дж/см ²	
1	30Г2	Закалка от 850°С, 40 мин, вода; отпуск 500°С, 80 мин	М	960	880	14	60	50	
2	37Г2 Ф	С прокатного нагрева (1280- 1180°С) без ТО	Е	705	650	16	60	30	
3	45	С прокатного нагрева (1280- 1180°С) без ТО	Д	660	420	17	66	35	
4	30Г2	Закалка 900°С, 50 мин, вода; отпуск 550°С, 60 мин	Л	800	740	14	65	55	
5	37Г2С	С прокатного нагрева(1280- 1180°С) без ТО	К	700	640	16	60	40	

Таблица 2. Режимы термообработки и механические свойства сталей

Гальваническое покрытие было выполнено на ОАО «Уральский завод тяжелого машиностроения» (Машиностроительная корпорация) и проходило в два этапа: пескоструйная обработка поверхности для улучшения адгезии цинка и цинкование в ванне с электролитом, состоящим из сернокислого цинка – 200 г, сернокислого аммония – 50 г, уксуснокислого натрия – 15 г и воды – 1000 г. Рабочая температура электролита составляла 20°С, плотность тока – 1,5 А/дм². Цинковый электрод (катод) и защищаемый металл (анод) подключали к внешнему источнику тока. На рис. 2 показаны муфты в исходном без покрытия состоянии, а также после горячего, гальванического и термодиффузионного цинкования.



Рис. 2. Муфты НКТ без покрытия (в) и с покрытиями: а – ГВЦ; б – ТДЦ; г –ГЦ

Микротвердость по Виккерсу измеряли на цифровом микротвердомере DM8 со шкалой измерения при нагрузке 100 гс, а также на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 гс в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76. Коррозионные испытания сталей проводили на приборе VoltaLab 10-PGZ100 с программным обеспечением VoltaMaster 4 в 3,5%-растворе хлорида натрия комнатной температуры в соответствии с ГОСТ 9.912-89, используя хлорсеребряный электрод сравнения. По результатам проведенных коррозионных исследований строили кривые питтинговой коррозии (ПК), по которым определяли основные параметры коррозии: E_{no} – потенциал питтингообразования; E_p – потенциал репассивации (восстановления пассивной пленки), и $\Delta E = E_{no}$ – E_p (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид кривой питтинговой коррозии

Чем выше значение E_{по}, тем выше сопротивление стали образованию питтинга. Разность потенциалов характеризовала процесс восстановления пассивной пленки на поверхности стали: чем меньше разность, тем быстрее она восстанавливается.

Для выявления структуры покрытия металлографические шлифы травили в 4%-спиртовом растворе HNO₃ и исследовали в световом микроскопе Альтами MET 1, а также на растровом

электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 450.

Результаты исследования

Результаты металлографических исследований приведены на рис. 4, 6, 8-11. Микроструктура исследованных сталей, обработанных на разную группу прочности, показана на рис. 4.



Рис. 4. Микроструктура исследованных сталей: а – 30Г2 («М»); б – 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д – 37Г2С («К»)

Структура стали 30Г2 после закалки от 850°С в воде и отпуска при 500°С представляла собой сорбит отпуска (рис. 4, а), а эта же сталь после более высокого нагрева под закалку до 900°С имела ту же структуру, но несколько более крупное аустенитное зерно и феррит по границам зерен (рис. 4, г), так как при той же скорости охлаждения в воде более высокий нагрев требовал большего времени для охлаждения стали, в том числе в области выделения избыточного феррита.

Диаграмма распада переохлажденного аустенита стали 30Г2 приведена на рис. 5, а [4]. Крупнозернистая (d ~ 70 мкм) структура углеродистой стали 45 после горячего проката состояла из феррита и перлита (рис. 4, в), что было обусловлено низкой устойчивостью переохлажденного

аустенита (рис. 5, б). В низколегированных сталях 37Г2Ф и 37Г2С после охлаждения с прокатного нагрева наблюдалась мелкозернистая (d ~ 10 и 20 мкм) феррито-перлитная структура (рис. 4, б, д). Присутствие легирующих элементов в этих сталях привело к меньшему развитию процессов диффузии и незавершенности процессов рекристаллизации по сравнению со сталью 45 и, как следствие, получению более мелкого зерна.

Структура горячего цинкового покрытия в зависимости от различной основы приведена на рис. 6. В соответствии с диаграммой состояния системы Fe-Zn (рис. 7, а) при температуре цинкования (450°C) в структуре покрытий были выявлены следующие слои (рис. 7, б): светлая зона основного металла – это α -фаза, представляющая собой твердый раствор цинка в железе с широкой областью гомогенности; на внутренней поверхности покрытия на границе с основным металлом находится Г-фаза в виде очень тонкого темного слоя (1–3 мкм), которая содержит 20– 28% железа; далее следует фаза Γ_1 с содержанием железа 10-15% и слой δ -фазы, содержащей от 7 до 10% железа, столбчатого строения. Следующий наиболее толстый слой покрытия состоял из ζфазы, имеющей грубую крупнозернистую структуру и содержащую 4,0–7,0% железа. Самый богатый цинком поверхностный слой представляет собой по разным данным твердый раствор железа в цинке переменного состава [5] или фазу (η-фаза) [6] содержит соответственно 0,008– 0,028% или более железа. В целом существенного отличия структуры горячего покрытия на разных основах не выявлено. Согласно металлографическим исследованиям толщина покрытия составила 120-150 мкм.



Рис. 5. Диаграммы изотермического распада переохлажденного аустенита [2] сталей 30Г2 (а), 45 (б), 37Г2Ф (в) и 37Г2С (г)

Был выполнен микрорентгеноспектральный анализ слоев горячего цинкового покрытия, выявленных металлографическим методом, результаты которого приведены в табл. 3. Полученные данные по фазовому составу всех слоев цинкового покрытия соответствуют областям диаграммы Fe-Zn (рис. 7,а), а экспериментальные данные по кристаллическому строению и стехиометрическому составу фаз согласуются с литературными данными [5–13], за исключением более высокого содержания железа в η-фазе по сравнению с работой [5].



Рис. 6. Микроструктура горячего Zn-покрытия на сталях: а – $30\Gamma2$ («М»); б – $37\Gamma2\Phi$ («Е»); в – 45 («Д»); г – $30\Gamma2$ («Л»); д – $37\Gamma2C$ («К»)



Рис. 7. Фрагмент фазовой диаграммы Zn– Fe [7] (а) и микроструктура горячего цинкового покрытия (б)

Таблица 3. Параметры обработки спектров, полученных в точках 1–11 на рис. 7, б (все

	Содер	жание	элеме	ентов, м	1acc. %	G	x	Содержан	Прототи	Кристаллическа
Спектр	0	Si	Mn	Fe	Zn	Сумма, масс.%	Фаз а	ие Fe, масс. % [8,9]	п [8,9]	я решетка [10– 13]
Спектр 1	-	0,36	1,48	98,16	-	100,00	осно ва	100,0	Fe	ОЦК
Спектр 2	-	0,30	1,32	97,09	1,28	100,00	α	0–46	Fe(Zn)	ОЦК-твердый раствор
Спектр 3	1,36	-	-	9,23	89,41	100,00	Γ_1	15,0–10,0	Fe ₁₁ Zn ₄₀	Кубическая
Спектр 4	1,33	-	-	7,42	91,25	100,00	δ_1	10,0–7,0	FeZn ₁₀	Гексагональная
Спектр 5	3,30	0,29	-	26,83	69,58	100,00	Г	28,0–20,0	Fe ₃ Zn ₁₀	Кубическая
Спектр 6	1,37	-	-	6,43	92,20	100,00	ζ	4,0–7,0	FeZn ₁₃	Моноклинная
Спектр 7	1,25	-	-	0,24	98,51	100,00	η	0,028– 0,008	Zn(Fe)	Гексагональная
Спектр 8	1,42	-	-	5,66	92,92	100,00	ζ	4,0–7,0	FeZn ₁₃	Моноклинная
Спектр 9	0,96	-	-	0,17	98,87	100,00	η	0,028– 0,008	Zn(Fe)	Гексагональная
Спектр 10	-	0,29	0,67	47,06	51,98	100,00	α	0–46	Fe(Zn)	ОЦК-твердый раствор
Спектр 11	2,45	0,25	-	22,93	74,37	100,00	Γ	28,0–20,0	Fe ₃ Zn ₁₀	Кубическая
Макс.	3,30	0,36	1,48	98,16	98,87	-	-	-	-	-
Мин.	0,96	0,25	0,67	0,17	1,28	-	-	-	-	-

результаты – в масс. %)

Рассмотрим структуру гальванических покрытий (рис. 8), имеющих более однородную, чем горячие покрытия структуру. Как известно [14], формирование электролитических покрытий на поверхности металла представляет собой процесс кристаллизации, который начинается с образования двумерного зародыша осаждаемого металла предпочтительно на активных центрах подложки. В качестве активных центров выступают в основном, дефекты кристаллического строения: выходы дислокаций на поверхность, примесные атомы, их скопления и т.д. Так, на подложках, полученных прокаткой, кристаллические зародыши преимущественно располагаются вдоль оси максимального деформирования, что обусловлено дислокационной структурой металла основы. На рис. 8, б, в, д показана структура покрытий, полученных на сталях 37Г2Ф, 45 и 37Г2С после горячей прокатки. Наблюдается слоистость структуры в зоне покрытия образцов, особенно отчетливо это видно в стали с мелкозернистой феррито-перлитной структурой (рис. 8, б).

Методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на дифрактометре ДРОН-3 в Со-К_α-излучении с использованием фильтра β-излучения были исследованы гальваническое и термодиффузионное цинковые покрытия. Результаты РСФА приведены в табл. 4 и 5.

	ИИ,				d	- ¬ d _{hkl} /n (табличные)						
№ линии	Интенсивность лин относительные единицы	2 $ heta^\circ$	d _{hkl} /n (экспер имент)	α-Fe, ОЦК <i>a=0,287</i> <i>нм</i> [15]	Индексы интерференции, hl	η, гексагон. <i>a=0,128нм</i> <i>c=0,574нм</i> (FeZn ₇) [6]	Индексы интерференции, hkl	η-Zn, гексагон. <i>a=0,266нм</i> <i>c=0,495нм</i> Zn (Fe) [15]	Индексы интерференции,	ZnO, гексагон. <i>a=0,325н</i> <i>м</i> <i>c=0,521н</i> <i>м</i> [6]	Индексы интерференции,	
1	0,55	37,16	0,281	-	-	-	-	-	-	0,282 (71)	-	
2	0,15	40,58	0,258	-	-	-	-	-	-	0,260 (56)	-	
3	1,00	44,85	0,235	-	-	0,223 (90)	400	0,230 (0,20)	100	-	-	
4	0,91	52,34	0,203	0,203 (1,00)	110	0,214 (100)	411	0,208 (1,00)	101	-	-	
5	0,25	56,16	0,190	-		-	-	-	-	0,191 (29)	-	
6	0,31	72,34	0,152	-	-	0,163 (50)	521	0,168 (0,14)	102	0,163 (40)	-	
7	0,13	73,94	0,149			-	-	-	-	0,148 (35)	-	
8	0,15	77,12	0,144	0,143 (0,15)	200	-	-	-	-	0,141 (6)	-	
9	0,06	79,22	0,140	-	-	0,139 (60)	621	-	-	0,138 (28)	-	
10	0,16	85,76	0,132	-	-	-	-	0,133 (0,18)	110	0,136 (14)	-	
11	0,10	90,78	0,126	-	-	0,127 (90)	550	-	-	-	-	
12	0,06	93,12	0,123	-	-	_	-	-	-	0,123 (5)	-	
13	0,33	99,56	0,117	0,117 (0,38)	211	0,117 (90)	553	0,117 (0,12)	112	0,118 (3)	-	
14	0,09	114,8 6	1,06	-	-	0,106 (50)	660	0,106 (0,02)	202	0,106 (4)	-	

Таблица 4. РСФА гальванических цинковых покрытий

На дифрактограмме гальванического цинкового покрытия выявлены линии следующих фаз (табл. 4): твердого раствора железа в цинке переменного состава Zn(Fe) и η-фазы состава FeZn₇ [6], а также оксида цинка ZnO на поверхности.

	1, ĮbI				d _{hk}	ı/n табличн	ње (ин	тенсивнос	ть лин	ии)	
№ линии	Интенсивность линии отность линии	20°	d _{hkl} /n, нм (экспер имент)	α-Fe, ΟЦК <i>a=0,287</i> <i>HM</i> [15]	Индексы интерференции, hkl	Г, кубич. <i>a</i> =0,8 <i>99н</i> <i>м</i> (Fe ₃ Zn ₁₀) [6]	Индексы интерференции, hkl	Г ₁ , кубич. <i>a=1,799</i> <i>нм</i> (Fe ₁₁ Zn ₄₀) [16]	Индексы интерференции, hkl	$δ_1,$ гексагон a=0,128 HM c=0,574H M (FeZn ₁₀) [7]	Индексы интерференции, hkl
1	0,03	37,2	0,282	-	-	-	-	0,285 (10)	-	-	-
2	0,04	40,3	0,260	-	-	0,258 (70)	-	0,260 (10)	620	-	-
3	0,05	42,4	0,247	-	-	-	-	0,249 (10)	640	0,247 (7)	235
4	0,03	43,8	0,240	-	-	-	-	0,240 (60)	642	0,244 (4)	04 11
5	0,01	44,9	0,234	-	-	-	-	0,234 (60)	731	0,235 (4)	146
6	0,05	48,3	0,219	-	-	-	-	0,220 (60)	733	0,219 (45)	154
7	0,28	50,0	0,212	-	-	0,211 (100)	-	0,212 (100)	660	2,136 (100)	330
8	0,05	51,2	0,208	-	-	-	-	0,208 (80)	751	0,210 (31)	241
9	1,0	52,5	0,203	2,027 (1,00)	110	-	-	0,206 (40)	662	0,204 (7)	05 11
10	0,02	54,0	0,197	-	-	-	-	0,197 (40)	911	0,199 (10)	249
11	0,04	55,7	0,191	-	-	0,190 (70)	-	0,192 (30)	842	0,188 (6)	1510
12	0,01	58,5	0,183	-	-	0,182 (60)	-	0,184 (30)	844	-	-
13	0,10	77,3	0,144	1,433 (0,15)	200	0,145 (50)	-	0,146 (5)	12 22	-	-
14	0,02	94,2	0,122	-	-	0,121 (100)	-	0,122 (40)	14 42	-	-
15	0,24	99,7	0,117	1,17 (0,38)	211	0,119 (50)	-	0,119 (30)	14 44	-	-
16	0,01	109,5	0,110	-	_	0,110 (50)	-	0,111 (20)	16 40	-	-
17	0,08	124,1	0,101	1,013 (0,10)	220	0,103 (70)	-	-	-	-	-

Таблица 5. РСФА термодиффузионных цинковых покрытий

Как видно на рис. 8, наиболее тонкие гальванические покрытия наблюдались на сталях 37Г2Ф и 37Г2С (~ 20 мкм), не прошедших после горячей деформации термической обработки и имеющих мелкозернистую структуру (рис. 8, б, д). На стали 30Г2, независимо от режима термической обработки, покрытия имели толщину около 60 мкм (рис. 8, а, г). Толщина покрытия на стали 45 составила около 70 мкм (рис. 8, в).

Термодиффузионные покрытия в результате длительного отжига при 400°С имели большую толщину, чем гальванические (рис. 9), в большинстве случаев она составила 30–60 мкм (30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С). В случае стали 45 наблюдалось более толстое покрытие (~ 80 мкм).

Согласно результатам РСФА, структура термодиффузионного цинкового покрытия состояла из фаз Γ и Γ_1 составов Fe₃Zn₁₀ и Fe₁₁Zn₄₀, имеющих сложную кубическую решетку, и δ_1 фазы состава FeZn₁₀ с гексагональной кристаллической решеткой (табл. 5).



Рис. 8. Микроструктура гальванического покрытия на сталях: а – $30\Gamma2$ («М»); б – $37\Gamma2\Phi$ («Е»); в – 45 («Д»); г – $30\Gamma2$ («Л»); д – $37\Gamma2C$ («К»)



Рис. 9. Микроструктура термодиффузионного покрытия на сталях: а – 30Г2 («М»); б – 37Г2Ф («Е»); в – 45 («Д»); г – 30Г2 («Л»); д – 37Г2С («К»)

Помимо металлографического метода толщину покрытий оценивали методом вихревых токов по ГОСТ 9.302-88 с помощью прибора «Константа К5». Метод основан на регистрации взаимодействия собственного электромагнитного поля преобразователя с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых этим преобразователем в детали и зависящих от электрофизических и геометрических параметров основного металла и покрытия. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Материал			_	Толщина цинковых покрытий, мкм			
№ режима ТО	Марка стали	Режим термообработки (ТО)	Группа прочности	ГЦ	ГВЦ	тдц	
1	30Г2	Закалка от 850°С, 40 мин, вода; отпуск 500°С, 80 мин	М	101 96 108 87 110	23 20 21 22 22	45 42 41 39 42	
		Среднее значение	100,4	21,6	41,8		

Таблица 6. Толщина цинковых покрытий

2	37Г2Ф	С прокатного нагрева (1280-1180°С) без ТО	Е	102 103 98 103 92	19 20 22 21 20	44 42 40 38 43
		Среднее значение	99,6	20,4	41,4	
3	45	С прокатного нагрева (1280-1180°С) без ТО	Д	92 87 114 115 119	23 21 24 22 24	44 40 46 42 41
		Среднее значение	-	105,4	22,8	42,6
4	30Г2	Закалка 900°С, 50 мин, вода; отпуск 550°С, 60 мин	Л	97 107 105 96 100	19 20 23 21 21	38 39 40 39 42
		Среднее значение		101,0	20,8	39,6
5	37Г2С	С прокатного нагрева(1280-1180°С) без ТО	К	98 96 93 103 105	22 20 20 21 19	40 42 40 39 40
		Среднее значение		99,0	20,4	40,2

Учитывая возможность «закатывания» покрытий при приготовлении шлифов, метод вихревых токов можно считать более точным, чем металлографический, хотя в целом результаты обеих методик совпали. Большую толщину покрытия выявили на сталях, прошедших термическую обработку после прокатки, и по технологии горячего цинкования. Результаты измерения показали, что металл подложки существенного влияния на толщину покрытия не оказывает.

Микротвердость определяли на всех образцах (5 марок сталей разных групп прочности в исходном состоянии без покрытия и после нанесения 3 видов покрытий). Результаты измерения микротвердости на поперечных шлифах образцов приведены в табл. 7. Показано, что более твердыми оказались термодиффузионные покрытия, так как при длительном отжиге произошло большее насыщение поверхности стали цинком и большее упрочнение α -твердого раствора, а кроме того, в покрытии наблюдалась фаза δ_1 , имеющая высокую твердость.

Матери	ал	Группа	Микротвердость покрытия, HV _{0,1}				
№ режима ТО	Марка стали	прочности по ГОСТ 633-80	ГВЦ	ТДЦ	ГЦ		
1	30Г2	М	43	408	56		
2	37Γ2Φ	Е	47	402	57		
3	45	Д	48	389	58		
4	30Г2	Л	48	413	58		
5	37Г2С	К	47	392	57		
Ср	едние значен	ния	47	401	57		

Таблица 7. Результаты измерения микротвердости цинковых покрытий

Из таблицы также видно, что в рамках одной технологии нанесения цинкового покрытия его твердость для разного материала подложки меняется незначительно. Однако можно отметить, что покрытие на стали 30Г2 после закалки от 900 °C и отпуска при 550 °C несколько тверже, чем после закалки от 850 °C и отпуска при 500 °C, что может быть связано с большим числом дефектов, большей скоростью диффузии цинка в сталь и большим насыщением.

Результаты коррозионных испытаний всех исследованных сталей представлены в виде кривых питтинговой коррозии (ПК) (рис. 10–13). Они показывают, что по питтингостойкости стали очень мало отличаются друг от друга (рис. 10). Более высокие потенциалы питтингообразования, но большая разность потенциалов, то есть меньшая скорость репассивации питтингов наблюдалась у сталей 45 и 37Г2Ф. Напротив, на поверхности стали 37Г2С восстановление пассивной пленки в питтингах происходило наиболее быстро.







Рис. 11. Кривые питтинговой коррозии сталей с горячим Zn-покрытием: 1 – 30Г2 (режим 1); 2 – 37Г2Ф; 3 – 45; 4 – 30Г2 (режим 4); 5 – 37Г2С

Влияние марки стали было более заметным при сравнении коррозионных свойств сталей с покрытиями. Как и следовало ожидать, потенциалы цинковых покрытий были более низкими, чем у подложки, поскольку они являются анодом по отношению к ней (катод). Суть их защитного действия заключается в том, что они разрушаются сами, защищая сталь от коррозии, то есть играют роль протектора. Показано, что горячее покрытие хуже других восстанавливает пассивное состояние, так как имеет самую широкую петлю при обратной поляризации (рис. 11–13). Самым коррозионно-стойким оказалось покрытие на стали 37Г2С, а самым нестойким – на стали 45 (рис. 11).

Свойства гальванического покрытия оказались наиболее высокими: самый положительный потенциал питтингообразования и узкая петля кривой ПК (рис. 12). Кривые ПК покрытий на сталях 30Г2 и 37Г2Ф практически совпали, их потенциалы E_{по} и разность потенциалов E_{по} – E_p были больше, чем у покрытий на сталях 45 и 37Г2С.



Рис. 12. Кривые питтинговой коррозии сталей с гальваническим Zn-покрытием: 1 – 30Г2 (режим 1); 2 – 37Г2Ф; 3 – 45; 4 – 30Г2 (режим 4); 5 – 37Г2С



Рис. 13. Кривые питтинговой коррозии сталей с термодиффузионным Zn-покрытием: 1 – 30Г2 (режим 1); 2 – 37Г2Ф; 3 – 45; 4 – 30Г2 (режим 4); 5 – 37Г2С

Самую узкую петлю на кривой ПК показали термодиффузионные покрытия, причем, покрытия на сталях 45, 30Г2 (после закалки от 900 °C) и 37Г2С показали наиболее высокие свойства (более высокий E_{no}), в то время как покрытие на стали 37Г2Ф оказалось хуже других (рис. 13).

Для сравнения полученных результатов была выбрана сталь 30Г2, обработанная по режиму 4, кривые ПК которой (с покрытиями и без них) занимали среднее положение среди

других на рис. 10–13. На рис. 14 показаны кривые ПК для данной стали с разными покрытиями, а в табл. 8 приведены ее потенциалы питтингообразования и репассивации, по которым построена гистограмма (рис. 15).



Рис. 14. Влияние технологии цинкования на кривые ПК стали 30Г2 (режим 4)

Образец 4	Е _{по} [V]	E _p [V]	Е _{по} -Е _р [V]	$E_{no}^{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $
Без покрытия	-0,48	- 0,56	0,08	0
Горячее	- 0,98	-1,00	0,02	0,50
Термодиффузионное	- 0,84	- 0,79	- 0,05	0,36
Гальваническое	- 0,90	- 0,75	- 0,15	0,42

Таблица 8. Параметры питтингообразования стали 30Г2 (режим 4)

Кривые ПК цинкового покрытия всех исследованных видов, а также зависимость потенциалов E_{no} и разности потенциалов ΔE от вида покрытия (рис. 15) показали, что наиболее устойчиво к питтингам гальваническое покрытие, менее пригодным для условий питтинговой коррозии следует признать горячее цинкование.



Рис. 15. Гистограммы питтингостойкости стали 30Г2 (режим 4)

Кроме того, данные таблицы 9 подтверждают, что сопротивление ПК всех исследованных трубных сталей без покрытий достаточно низкое: число образующихся питтингов более чем в 20 раз выше, чем на сталях с покрытиями.

	Среднее число питтингов на 1 см ² поверхности									
		Без покрыт	С покрытием							
30Г2(1)	37Γ2Φ	45	30Г2(4)	37Г2С	ГВЦ ГЦ ТД					
320 193 285 352 60 8 11 14										

Таблица 9. Количество питтингов на поверхности сталей после коррозии

Выводы

 Изучены структура и свойства трех видов Zn-покрытий на трубных сталях 45, 30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С разных групп прочности. Цинковые покрытия разной технологии нанесения имеют существенные различия по толщине, твердости, коррозионной стойкости и структуре. Однако значения этих показателей внутри одной технологии нанесения Zn-покрытия практически не зависят от металла основы.

2) Горячее Zn-покрытие имеет наибольшую толщину (около 100 мкм) и состоит из нескольких слоев: Г-, Г₁-, δ -, ζ- и η-фаз с разным содержанием цинка в соответствии с фазовой диаграммой Fe-Zn. Гальванические и термодиффузионные покрытия однородны, чем горячие, но отличаются по фазовому составу. Термодиффузионное покрытие состоит из фаз Г и Г₁ составов Fe₃Zn₁₀, Fe₁₁Zn₄₀, имеющих сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазы состава FeZn₁₀. В состав гальванического покрытия входят η-фаза состава FeZn₇, переходящая в твердый раствор железа в цинке Zn(Fe), и оксид цинка ZnO на поверхности.

 Сорячее и гальваническое цинковые покрытия имеют низкую твердость в отличие от термодиффузионного, твердость которого на порядок выше, что обусловлено присутствием твердой фазы δ₁.

4) Питтингостойкость всех сталей без покрытия одинаково ниже, чем с покрытиями. При этом, горячее покрытие хуже других восстанавливает пассивное состояние, так как имеет самую широкую петлю на кривой "*i*–*E*" при обратной поляризации. Самым стойким к питтинговой коррозии оказалось покрытие на стали 37Г2С, легированной 1% кремния, а самым нестойким – на стали 45. Кроме того, этот результат подтверждается и оценкой числа питтингов на поверхности образцов после испытаний. Максимальной стойкостью обладает гальваническое покрытие, поскольку при одинаковом с термодиффузионным покрытием потенциале питтингообразования, у гальванического выше потенциал репассивации.

5) Показано, что химический состав и термическая обработка исследованных трубных сталей практически не влияют на толщину покрытий.

Авторы благодарят Л.Д.Чумакову за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

 Проскуркин Е.В. Защитные покрытия – качество и долговечность труб // Национальная металлургия. 2003. № 5. С. 86-96. Режим доступа: <u>http://www.rmo.ru/archive/nm/2003-</u> <u>5/proskurkin.pdf</u> (дата обращения 01.03.2013).

2. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий: учебник для вузов. М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. 296 с.

3. Тарасова А.А. Особенности цинкования кремнийсодержащих сталей. М.: Металлургия, 1984. 72 с.

4. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана: справочник термиста. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 503 с.

5. Хансен М., Андерко А. Структуры двойных сплавов. Т. 2 : пер. с англ. М.: Изд. ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. 608 с.

6. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индицирование рентгенограмм: справочное руководство. М.: Наука, 1981. 496 с.

7. Gellings P.J., de Bree E.W., Gierman G. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 2 // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70, № 5. S. 315-317.

Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.2. М.: ГИФМЛ, 1962.
 982 с.

9. Проскуркин Е.В. Защитные цинковые покрытия: сопоставительный анализ свойств, рациональные области применения. Часть 1 // Оборудование. 2005. № 3. С. 66-71. Режим доступа: <u>http://www.rmo.ru/ru/nmoborudovanie/nmoborudovanie/2005-3/66_71_nmo_3_05.pdf</u> (дата обращения 01.03.2013).

10. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

Bastin G.F., Van Loo F.J., Rilck G.D. A new compound in the iron-zinc system // Z. Metallkunde.
 1974. Bd. 65, № 10. S. 656-660.

12. Gellings P.J., Gierman G., Koster D., Kuit J. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 3 // Z. Metallkunde. 1980. Bd. 71, № 2. S. 70-74.

13. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., доп. и перераб. М.: МИСИС, 1994. 328 с.

14. Bastin G.F., Van Loo F.J.J., Riek G.D. On the Texture in the ζ (Fe-Zn) Layer formed during hot dip galvanizing// Z. Metallkunde. 1976. Bd. 67, No 10. S. 694-697.

SCIENCE and EDUCATION

EL Nº FS77 - 48211. Nº0421200025. ISSN 1994-0408

electronic scientific and technical journal

Impact of galvanizing of couplings of tubings in the oil industry on the structure and properties of coatings

04, April 2013 DOI: 10.7463/0413.0559838 Chijov I.A., Merkushkin E.A., Pachkolina P.A., Berezovskaya V.V.

> Russia, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin <u>e-burg96_polina@mail.ru</u>

Application of protective coatings is one of the promising areas to increase durability of the "pipecoupling" threaded junction of tubing pipes for oil production. The authors investigated the structure, mechanical and corrosion properties of electroplating, thermal diffusion and hot zinc coatings on steel pipes 45, 30G2 and 37G2F 37G2S with a varying strength group. Thickness of the structure, phase composition, microhardness and pitting resistance of coatings were determined. Zinc coatings of different application techniques differ significantly in thickness, hardness, corrosion resistance and structure, but values of these parameters within a single technology are virtually independent of the base metal. Hot Zncoating of 100 microns is composed of several layers: T, T1-, δ_1 -, ζ - and η -phases with a different content of zinc in accordance with the phase diagram of Fe-Zn. Thermal diffusion coating (40 m) is composed of phases D and T1 with a complex cubic lattice, and the δ_1 -phase with a hexagonal lattice. The composition of plating (20 microns) are η-phase - solid solution of iron in zinc, Zn and zinc oxide ZnO on the surface. GC and GVC coatings have significantly lower hardness as opposed to thermal diffusion, which is caused by the presence of the solid phase δ_1 . Pitting resistance of uncoated steel is lower than with coatings. Coating has a maximum resistance of MCC, which has zinc oxide on the surface, and a minimum - GC coating with a two-phase $\eta + \zeta$ -structure. The most resistant to pitting corrosion coating on steel was 37G2S doped by1% silicon, and the most unstable was on steel 45. It is shown that chemical composition and heat treatment of the investigated pipe steels have practically no influence on thickness of coatings, but steel after rolling provides a more uniform plating without obvious lamination.

Publications with keywords: microprobe analysis, phase composition, microhardness, clutch of tubing, zinc coating, X-ray diffraction analysis, metallography, pitting resistance
Publications with words: microprobe analysis, phase composition, microhardness, clutch of tubing, zinc coating, X-ray diffraction analysis, metallography, pitting resistance

References

1. Proskurkin E.V. Zashchitnye pokrytiia – kachestvo i dolgovechnosť trub [Protective coating - quality and durability of pipes]. *Natsional'naia metallurgiia*, 2003, no. 5, pp. 86-96. Available at: <u>http://www.rmo.ru/archive/nm/2003-5/proskurkin.pdf</u>, accessed 01.03.2013.

2. Kovenskii I.M., Povetkin V.V. *Metallovedenie pokrytii* [Metal Science of coatings]. Moscow, SP Intermet Inzhiniring, 1999. 296 p.

3. Tarasova A.A. *Osobennosti tsinkovaniia kremniisoderzhashchikh stalei* [Features of galvanizing of silicon-containing steels]. Moscow, Metallurgiia, 1984. 72 p.

4. Popova L.E., Popov A.A. *Diagrammy prevrashcheniia austenita v staliakh i beta-rastvora v splavakh titana : spravochnik termista* [Diagrams of transformation of austenite in steels and beta solution in titanium alloys: a handbook of specialist in thermal treatment of metal]. Moscow, Metallurgiia, 1991. 503 p.

5. Hansen M., Anderko K. *Constitution of Binary Alloys*. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1958. (Russ. ed.: Khansen M., Anderko A. *Struktury dvoinykh splavov*. *T*. 2. Moscow, GNTIL, 1962. 608 p.).

6. Mirkin L.I. *Rentgenostrukturnyi analiz. Inditsirovanie rentgenogramm: spravochnoe rukovodstvo* [X-ray diffraction analysis. Indexing of roentgenogram : a reference guide]. Moscow, Nauka, 1981. 496 p.

7. Gellings P.J., de Bree E.W., Gierman G. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 2. *Zeitschrift für Metallkunde = International Journal of Materials Research*, 1979, vol. 70, no. 5, pp. 315-317.

8. Vol A.E. *Stroenie i svoistva dvoinykh metallicheskikh sistem. T.2* [Structure and properties of binary metallic systems. Vol. 2]. Moscow, GIFML, 1962. 982 p.

9. Proskurkin E.V. Zashchitnye tsinkovye pokrytiia: sopostavitel'nyi analiz svoistv, ratsional'nye oblasti primeneniia. Chast' 1 [Protective zinc coating: a comparative analysis of the properties, the rational application. Part 1]. *Oborudovanie*, 2005, no. 3, pp. 66-71. Available at: http://www.rmo.ru/archive/nm/2003-5/proskurkin.pdf, accessed 01.03.2013.

10. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P., et al. *Diagrammy sostoianiia dvoinykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza: spravochnik* [Diagram of binary and multicomponent systems on the basis of iron: a Handbook]. Moscow, Metallurgiia, 1986. 440 p.

11. Bastin G.F., Van Loo F.J., Rilck G.D. A new compound in the iron-zinc system *Zeitschrift für Metallkunde = International Journal of Materials Research*, 1974, vol. 65, no. 10, pp. 656-660

12. Gellings P.J., Gierman G., Koster D., Kuit J. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 3. *Zeitschrift für Metallkunde = International Journal of Materials Research*, 1980, vol. 71, no. 2, pp. 70-74.

13. Gorelik S.S., Skakov Iu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow, MISIS Publ., 1994. 328 p.

14. Bastin G.F., Van Loo F.J.J., Riek G.D. On the Texture in the ζ (Fe-Zn) Layer formed during hot dip galvanizing. *Zeitschrift für Metallkunde* = *International Journal of Materials Research*, 1976, vol. 67, no. 10, pp. 694-697.