

Износо- и коррозионностойкие сплавы для нефтегазовой промышленности

Неблагоприятные условия при добыче и переработке нефти и газа зачастую требуют использования износо- и коррозионностойких сплавов. В данной статье рассматриваются традиционные и недавно разработанные кобальтовые и никелевые сплавы.

По свойствам кобальтовые сплавы можно разделить на три характерных типа. Каждый такой тип имеет общие особенности микроструктуры и, следовательно, общие свойства. Никелевые сплавы уже используются в нефтяной промышленности, но у многих из них химический состав подходит только для производства поковок. Недавно был изобретен новый никелевый сплав, разработанный специально для покрытий.

Чтобы ввести в использование такие высокоэффективные сплавы, необходимо превратить их в годную для использования продукцию. В данной статье описываются различные виды и способы нанесения покрытий, а также влияние различных способов обработки на микроструктуру.

◆ Введение

Кобальтовые сплавы были изобретены примерно 100 лет назад. Позже они стали использоваться в пищевой промышленности, стоматологии, деталях обрабатывающих станков и двигателей. Многие свойства этих сплавов

являются результатом аллотропного превращения кобальта в твердом растворе, усиливающего действие хрома, молибдена, вольфрама при формировании карбидов в кобальтовой кристаллической решетке. Было обнаружено, что кобальт-хром-вольфрамовые сплавы не только тугоплавкие и вязкие, но также яркие и блестящие. Так была создана торговая марка «Stellite» (от латинского stella – «звезда»). Ряд отраслей промышленности, включая и нефтяную, используют свойства этих сплавов для решения сложных проблем, связанных с износом и коррозией. С тех пор были разработаны и другие кобальтовые сплавы [1]. В частности, в 1970-х годах создана серия кобальтовых сплавов «Tribaloy». Эти композиции содержат тугоплавкие включения и ведут себя совсем по-другому, нежели остальные кобальтовые сплавы.

Выбор подходящего состава для определенного способа нанесения покрытия требует знания внутренних свойств сплавов. Так, свойства кобальтовых сплавов зависят от их микроструктуры, которую можно разделить на три характерных типа: тип 1 – карбиды, тип 2 – интерметаллические и тип 3 – твердые растворы. Основной тип кобальтовых сплавов – тип 1. В сплавах второго типа для затвердевания используются интерметаллические структуры [2]. Сплавы третьего типа похожи на сплавы первого, но имеют меньшее содержание карбидов. Повышение концентрации твердого раствора увеличивает прочность

Таблица 1.

Кобальтовые сплавы первого типа		
Сплавы Stellite®	Номинальный состав	Твердость по шкале Роквелла
6	29Cr-4.5W-1.2C	42
6B	30Cr-4.5W-1.2C	37
12	29Cr-8.5W-1.5C	45
1	29Cr-12W-2.4C	48
3	31Cr-13W-2.3C	51
F	27Cr-22Ni-27Cr-1.8C	42
190	27Cr-14W-3.2C	55
Star J	33Cr-18W-2.5C	60
694	28Cr-20W-5Ni-1V-0.9C	51
706	29Cr-4.5Mo-1.2C	42
712	29Cr-8.5Mo-1.5C	46
703	32Cr-12Mo-2.4C	54
720	33Cr-18Mo-2.5C-0.3B	60

Внимание: значения твердости даны приблизительно, значения могут значительно изменяться в зависимости от микроструктуры

Таблица 2.

Кобальтовые сплавы второго типа		
Сплавы Tribaloy®	Номинальный состав	Твердость по шкале Роквелла
T-400	28Mo-9Cr-2.6Si-0.04C	55
T-400C	27Mo-14Cr-2.6Si-0.08C	55
T-401	22Mo-17Cr-1.2Si-0.2C	48
T-800	28Mo-17Cr-3.4Si-0.04C	58
T-900	23Mo-17Cr-16Ni-2.7Si-0.04C	54

Tribaloy® – зарегистрированная торговая марка «Deloro Stellite Holdings, Inc.»

Таблица 3.

Кобальтовые сплавы третьего типа		
Сплавы Stellite®	Номинальный состав	Твердость по шкале Роквелла
21	28Cr-5Mo-0.25C	28
Ultimet	25Cr-9Ni-5Mo-2W-0.05C	27
31 (X41)	26Cr-11Ni-7.5W-0.5C	32
22 и 22C	Cr-Mo-0.5C (заявлен патент)	42 и 38

Stellite® – зарегистрированная торговая марка «Deloro Stellite Holdings, Inc.»

Таблица 4.

Результаты теста сплавов первого типа на стойкость в кислотах			
Скорость коррозии в миллиметрах в год			
Сплавы Stellite®	5% HCl (комнатная температура)	10% HCl (комнатная температура)	10% H ₂ SO ₄ (66 °C)
6	2.4	3.0	43
706	1.0	0.33	9.7
3	0.78	1.2	25
703	–	0.23	–

таких сплавов. Кроме того, они проявляют хорошие характеристики деформационного упрочнения и очень высокую коррозионную стойкость (см. табл. 1-3).

Многие никель-хром-молибденовые сплавы, в частности, UNS N06022, N06059, N06625, N06686 и N10276, используются в нефтегазовой промышленности. Все эти сплавы созданы для того, чтобы продукция с их использованием обладала не только антикоррозионными свойствами, но и устойчивостью к высоким температурам, прочностью и пластичностью. Недавно сплав «Nistelle Super C», созданный в свое время исключительно для сопротивления коррозии, был усовершенствован и для покрытий. До него влияние химического состава на качество покрытий не рассматривалось. Этот сплав может применяться в сварке методом высокоскоростного кислородного термического оплавления и плазменной наплавки. Сопротивление коррозии покрытия, полученного плазменной наплавкой, изучалось в сравнении с традиционным «Сплавом С» (N10002).

◆ Новые кобальтовые сплавы

Недавно разработанные сплавы показаны в таблицах 1 – 3. Сплавы 700-й серии отличаются от традиционных «Stellite» наличием

молибдена и отсутствием вольфрама. Такой состав придает им большую коррозионную и износостойкость благодаря формированию дополнительных богатых молибденом карбидных фракций [3]. Вольфрам, как большая частица с низкой скоростью диффузии, в традиционных сплавах находится главным образом в твердом растворе. В табл. 4 показана значительно более высокая коррозионная стойкость «Сплава 706» относительно «Сплава 6» и «Сплава 703» относительно «Сплава 3». Как показано на рис. 1, «Сплав 706» превосходит в износостойкости «Сплав 6» благодаря покрытию, полученному плазменной наплавкой.

Рис. 1. Сравнение покрытий, полученных плазменной наплавкой из «Сплава 6» и «Сплава 706», по износостойкости

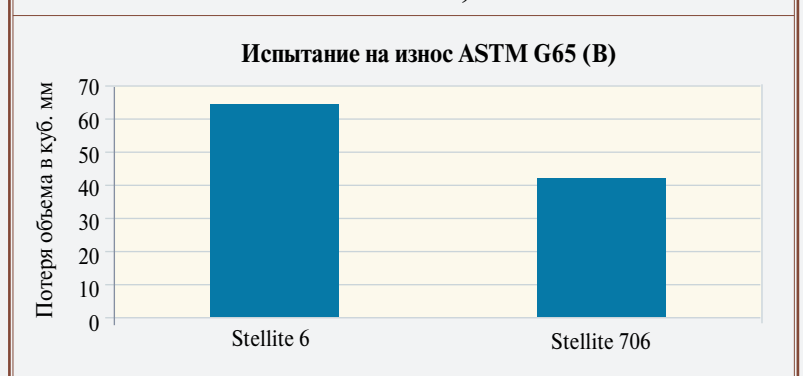


Рис. 2. Сравнение «Сплава Т-400» и «Сплава Т-400С» по коррозионной стойкости

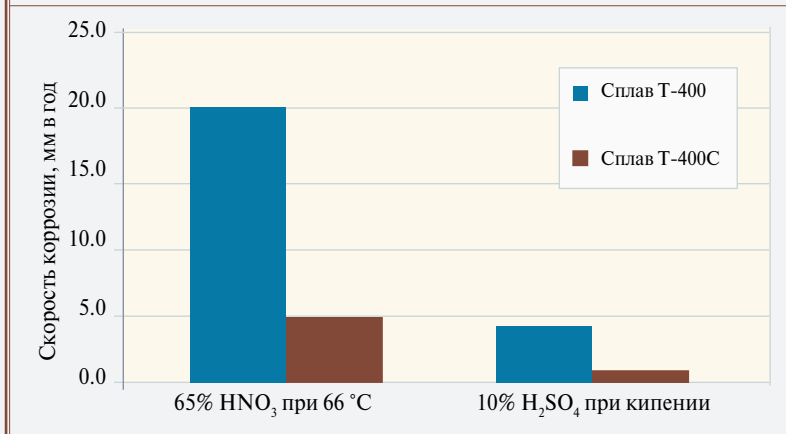
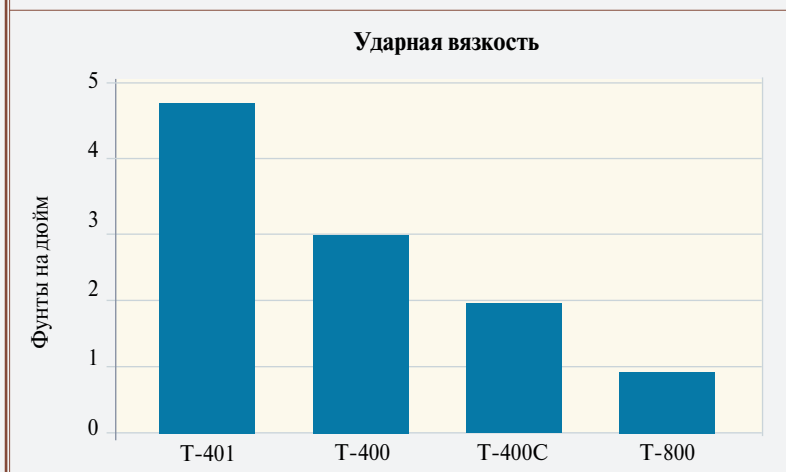


Рис. 3. Результаты испытания на удар на образцах по Шарпи без надреза



«Сплав Т-400С» из группы сплавов второго типа (см. табл. 2) был разработан для увеличения сопротивления коррозии и окислению. Как показано на рис. 2, этот сплав при окислении азотной и серной кислотами гораздо более коррозионностойкий, чем «Сплав Т-400». Благодаря улучшению стойкости к окислению «Сплава Т-400С» произошло также улучшение литейных качеств и свариваемости.

Все традиционные сплавы второго типа являются хрупкими по своей природе из-за наличия крупных хрупких интерметаллических фаз. Для повышения прочности был создан новый «Сплав Т-401», который был разработан, чтобы уменьшить размер интерметаллических фаз и, таким образом, повысить прочность (см. рис. 3). Несмотря на то, что увеличение прочности произошло за счет уменьшения твердости, высокотемпературная износостойкость не пострадала. Как показано на рис. 4, сопротивление изнашиванию при заедании в паре с азотированной нержавеющей сталью 310, по крайней мере, столь же высоко, как и у сплавов «Т-400» и «Т-400С». Все кобальтовые сплавы второго типа являются также более стойкими к высокотемпературному изнашиванию, чем арматурная ХЕV-F, нержавеющая 440С и другие стали.

Сплавы третьего типа в целом более мягкие, чем сплавы первого и второго типов, но значительно более прочные [4]. «Сплав 21» благодаря его прочности и коррозионностойкости обычно используется в арматуростроении и других отраслях промышленности. Однако, для некоторых сфер применения этот сплав недостаточно износостоек. Показанные в табл. 3 «Сплав 22» и «Сплав 22С» были разработаны для повышения прочности и коррозионностойкости особенно для применения в такой среде, вызывающей местную коррозию, как морская вода. Эти два сплава – самые прочные кобальтовые сплавы среди сплавов третьего типа. Кроме того, они обладают высокими литейными качествами и свариваемостью.

◆ Новый никелевый сплав

Многие коррозионностойкие никель-хром-молибденовые сплавы, используемые в оборудовании для нефтяной промышленности, имеют хорошие литейные свойства и высокую прочность. Таким образом, они могут применять-

Рис. 4. Результаты испытания на износ при высокой температуре

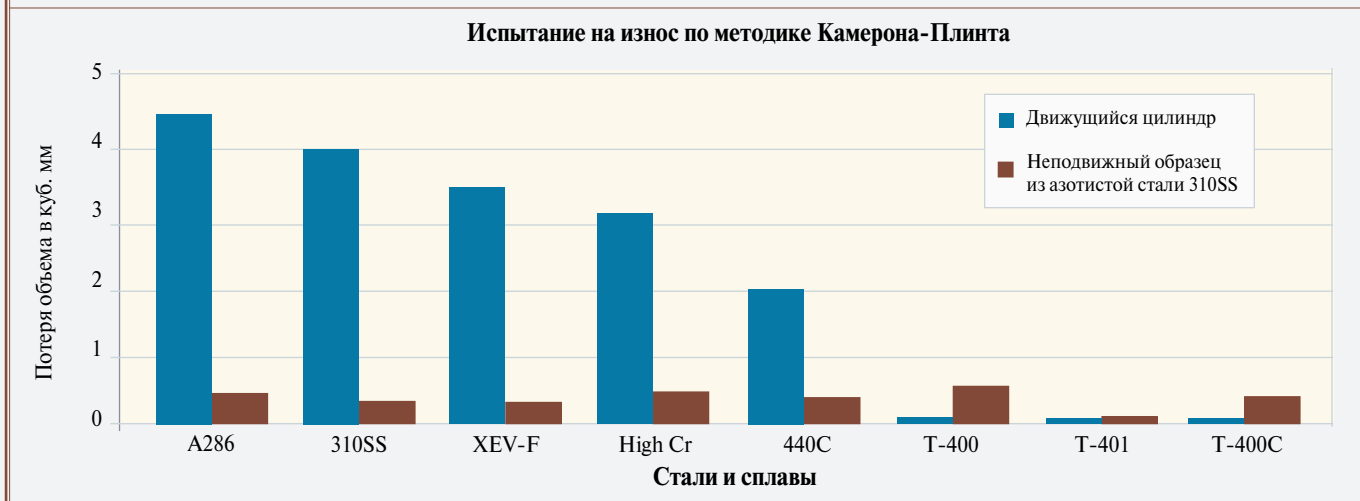


Таблица 5.

Результаты теста на коррозию никель-хром-молибденовых сплавов		
Скорость коррозии в миллиметрах в год		
Коррозионная среда	«Сплав Супер С»	«Сплав С»
10% серная кислота (температура кипения)	0.127	0.975
5% соляная кислота (66 °С)	0.005	0.521
65% азотная кислота (66 °С)	0.224	0.668

Таблица 6.

Материалы и методы нанесения покрытий	
Исходный материал	Методы нанесения
Порошковая проволока или лента	Ацетилено-кислородная наплавка, дуговая сварка вольфрамовым электродом в среде аргона, дуговая сварка под флюсом, электродуговая сварка
Порошок	Плазменная наплавка, лазерное плакирование, порошковая сварка, плакирование горячим изостатическим прессованием, высокоскоростное кислородное оплавление, плазменное, газопламенное напыление
Литой пруток	Дуговая сварка металлическим электродом в среде вольфрама, автогенная сварка, сварка электрическим сопротивлением
Электрод с покрытием	Ручная сварка металлическим электродом

ся для производства дисков, листов, труб и стержней. При использовании этих сплавов для покрытий применяется такой же химический состав, как и в их кованных аналогах.

Недавно был разработан новый сплав Ni-23Cr-18Mo в виде порошка для покрытий, получаемых методом высокоскоростного кислородного оплавления и плазменной наплавки. В *табл. 5* показаны результаты коррозионного теста этого сплава в сравнении с традиционным сплавом Ni-16Cr-16Mo. Образцы для испытаний с размерами 25x25x3 были изготовлены из наплавки, выполненной плазменным способом. Новый сплав по сравнению с традиционным «Сплавом С» имеет повышенную коррозионную стойкость, прочность и хорошую обрабатываемость [5].

◆ Влияние обработки на микроструктуру и свойства

Формообразование

Существует три основных вида формообразования: литье, порошковая металлургия и ковка (штамповка). Каждый из них из-за различных особенностей технологии имеет собственные микроструктурные характеристики. Различная микроструктура приводит к разным эксплуатационным свойствам. Даже разные способы отливки или методы порошковой металлургии могут привести к различиям потому, что микроструктуры зависят от скорости охлаждения отливки и механизмов затвердевания порошка при производстве заготовок. При выборе сплава для покрытия особое внимание следует обратить на способ его нанесения.

Нанесение покрытия / наплавка твёрдым сплавом

Было обнаружено, что многие кобальтовые и никелевые сплавы можно использовать при сварке, связанной с нанесением покрытия и термическим напылением. Существует множество способов наносить эти сплавы на металлическую поверхность с целью защиты против изнашивания и коррозии. Исходный материал и методы

нанесения приведены в *табл. 6*. Для нанесения кобальтовых сплавов могут использоваться как традиционные сварочные методы, так и более современные, например, плазменная наплавка и лазерное плакирование. Кобальтовые сплавы могут наноситься также методом высокоскоростного кислородного оплавления.

Микроструктура и свойства покрытий часто зависят от методов нанесения [6]. Для плакирования разжижение субстратом может стать важным фактором, влияющим на свойства [7]. Различные способы сварки могут привести к различному распределению разжижения с субстратом металла при плакировании. Добавление углерода в осадок при помощи науглероживающего пламени кислородо-ацетиленовой горелки может изменить исходный химический состав. Высокая интенсивность охлаждения при лазерном плакировании может привести к появлению в кобальтовых сплавах многих интересных особенностей [8]. Когда кобальтовые сплавы наносятся высокоскоростным кислородным оплавлением, их микроструктура полностью отличается от плакированных [9]. Покрытия состоят из быстро охлажденных решеток и оксидных включений, что, очевидно, может влиять на свойства сплава.

◆ Нанесение покрытия на арматуру в нефтегазовой промышленности

Сплавы первого типа, например, «Сплав б», уже давно используются в арматуростроении для изготовления деталей и для покрытия с целью предотвращения изнашивания и заедания. Сплавы второго типа используются также в оборудовании нефтехимических заводов, где требуется как коррозионная стойкость, так и износостойкость. Сплавы третьего типа также используются при определенных условиях. «Сплав 21» часто выбирают, когда необходимо препятствовать износу при ударе, который происходит в случае, если на арматуру действует только



Рис. 5. Седла клапанов из «Сплава 3», литье



Рис. 6. Шары из «Сплава 6», литье



Рис. 7. Покрытие внутренних поверхностей арматуры «Сплавом 3»

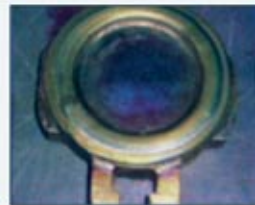


Рис. 8. Покрытие деталей клиновой задвижки методом плазменной наплавки «Сплавом 6»



Рис. 9. Покрытие тарелки клапана методом плазменной наплавки «Сплавом 6»

ударное воздействие при небольшом скользящем движении. Примеры нанесения показаны на рис. 5 – 9.

Все три типа кобальтовых сплавов используются в оборудовании для нефтегазовой промышленности для решения проблем коррозии и износа. Важно сопоставлять характеристики сплава с условиями эксплуатации, но существуют и другие значимые факторы, такие как тепловая усталость, свариваемость, ожидаемый срок службы, экономическая выгода и пр. Допустим, в агрессивной абразивной среде следует использовать экстраэвтектический сплав первого типа, например, «Сплав 3».

Недавно разработанные сплавы добавлены к перечню, из которого следует выбирать подходящий. В некоторых свойствах сплавы 700-й серии, содержащие молибден, превосходят традиционные сплавы первого типа. Среди сплавов второго типа «Сплав Т-400С» значительно усовершенствован по сравнению со «Сплавом Т-400». Другой новый сплав второго типа «Т-401» имеет высшую прочность среди сплавов этой группы. В сплавах третьего типа новые «Сплав 22» и «Сплав 22С» можно использовать, когда необходимо сочетать коррозионную стойкость, износостойкость и прочность. Кроме того, существует новый порошок сплава Ni-23Cr-18Mo с улучшенными характеристиками по сравнению с традиционными никель-хром-молибденовыми композициями.

◆ Заключение

Традиционные и недавно созданные кобальтовые сплавы можно поделить на 3 типа по их микроструктуре. Каждый тип имеет свои собственные характеристики:

- В микроструктуре сплавов первого типа присутствуют выкристаллизованные богатые хромом карбид-

ные частицы, которые способствуют износостойкости. В 700-й серии, содержащей молибден, формируются дополнительные карбидные частицы, богатые молибденом.

- Сплавы второго типа содержат интерметаллическую фазу, устойчивую к высокой температуре.
- У сплавов третьего типа хорошие характеристики деформационного упрочнения и отличная коррозионная стойкость.

Все три типа кобальтовых сплавов действительно эффективны во многих условиях применения в оборудовании для нефтегазовой промышленности. Созданы новые сплавы, которые подходят для таких условий применения, где традиционные составы не отвечают всем требованиям.

Введен в использование новый никелевый сплав для покрытий «Nistelle Super C». У него, как покрытия, гораздо более высокая коррозионная стойкость, чем у традиционного «Сплава С».

James B.C. Wu, Matthew X.Yao, Valve Magazine, summer 2006, Volume 18, №. 3, p. 22-27.

James B.C. Wu работает в «Deloro Stellite Group Ltd», г. Сент-Льюис, США (jwu@stellite.com). Matthew X.Yao работает в «Deloro Stellite, Inc», г. Бельвилль, Канада (myao@stellite.com). Авторы благодарят Cliff Sheriff за ценную информацию по сферам применения в нефтегазовой отрасли.

Данная статья основана на докладе № 05084 CORROSION/2005, представленном на Международной ежегодной конференции Национальной организации инженеров по коррозии (NACE) в Хьюстоне.

Сокращенный перевод с английского Е.И. Степановой, эксперт по маркетингу ИД НПИА

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James B.C. Wu and James E. Redman, «Hardfacing with Cobalt and Nickel Alloys», *Welding Journal*, September 1994, p. 63-68.
2. Halstead and R.D. Rawlings, «Structure and Hardness of Co-Mo-Cr-Si Wear Resistant Alloys», *Metal Science*, Vol. 18, October 1984, p. 491-500.
3. «Metallography and Microstructures of Cobalt and Cobalt Alloys», reviewed by D. Klarstrom, P. Crook and J. Wu, *ASM Metals Handbook*, Vol. 9, 2004.
4. K.C. Antony and W.L. Silence, «The Effect of Composition and Microstructure on Cavitation and Erosion Resistance», 5th International Conference on Erosion and Solid and Liquid Impact, Paper 67, Cambridge, England, September 1979.
5. F. M. Haggag, «In-Situ Measurements of Mechanical Properties Using Novel Automated Ball Indentation System», *ASTM STP 1204*, 1993, p. 27-44.

6. J.C. Cassina and I.G. Machado, «Low-Stress Sliding Abrasion Resistance of Cobalt-Based Surfacing Deposits Welded with Different Processes», *Welding Journal*, April 1992, *Welding Research Supplement*, p. 133s - 137s.

7. P. Crook, «The Effect of Dilution upon the Corrosion and Wear Properties of Cobalt-Based Weld Overlays», *Corrosion Science*, 1993, Vol. 35, No. 1-4, p. 647-653.

8. J.L. de Mol Van Otterloo and J.Th.IVl.de Hosson, «Microstructural Features and Mechanical Properties of a Cobalt-Based Laser Coating», *Acta Mater.*, 1997, Vol. 45, No. 3, p. 1225-1236.

9. D. Raghu, D.A. Lee and P.M. Singh, «High-Temperature Corrosion and Wear Properties of HVOF Coatings of Cobalt-based Surfacing Alloys», *Corrosion* 99, Paper No. 272.