

Скобло Т.С.,*
Сидашенко А.И.,*
Рыбалко И.Н.,*
Марченко А.Ю.,*
Олейник А.К.**

*Харьковский национальный технический университет с/х им. Петра Василенко,
 **ГП «Завод имени В.А. Малышева»,
 г. Харьков, Украина
 E-mail: stamarasemenovna@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК
 УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ
 В ПЛАСТИЧНУЮ СМАЗКУ НА
 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
 ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
 В НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБАХ**

УДК 624.014.2

В работе предложен метод определения окисных защитных плёнок на основе статистических оценок по микрорентгеноспектральному анализу основного металла и сопоставлению с выглаженными зонами, а также «карманов» (царапин), в которых накапливаются смазка и модифицирующая присадка. Установлено, что при использовании предложенного модификатора защитные окисные плёнки на поверхности трения достигают от 0,32 мкм до 1,34 мкм при длительной эксплуатации в процессе трения.

Ключевые слова: защитная оксидная пленка, поверхность трения, смазочные карманы, модифицирующая присадка.

Введение

По данным промышленной статистики [1], основное количество отказов при эксплуатации насосно - компрессорных труб (НКТ) происходит по причине коррозионных разрушений резьбовых соединений (55 %). По этой причине исследования, посвященные защите и упрочнению резьбовых соединений НКТ, являются актуальными.

Проблеме изучения вероятных причин деградации металла НКТ, работающих в условиях повышения нагрузок и воздействия углекислотной коррозии скважинной среды посвящена ранее выполненная работа авторов [2]. В работе были исследованы структурные аспекты коррозионного воздействия в металле резьбовых соединений НКТ, имевших сквозные повреждения в резьбовых соединениях. Это связано со следующим.

Компоновка исследуемой колонны НКТ была выполнена, согласно проекту, по следующей схеме: верхний её участок собран из труб группы прочности Р-110, средний - трубы Е, нижний - колонны скомпонован из труб группы прочности Д. Наружный диаметр трубы в состоянии поставки - 73 мм, толщина стенки - 5,5 мм. Все трубы колонны из металла различных групп прочности, в исследованной скважине, имели коррозионные повреждения на внутренней поверхности по типу локальной питтинговой коррозии. Максимальная коррозионная повреждаемость (сквозные отверстия по резьбе) наблюдались только в верхнем участке (14 верхних труб) исследованной колонны из стали марки Р-110.

В качестве расчетного предела прочности для материала труб в общем случае принимается половина предела текучести по растяжению и сдвигу. Для стали Р-110 предел текучести составляет 758 МПа. Выполненный расчет показал отсутствие нарушений при компоновке колонны: растягивающее напряжение в верхней трубе составляло 224 МПа ($0,3\sigma_m$); в 14-й трубе, где наблюдалось максимальное повреждение металла НКТ - сквозные отверстия в резьбе, - 218 МПа ($0,28\sigma_m$). Микрорентгеноструктурный анализ образцов труб в зоне питтинга и в глубине металла, а также данные предварительных исследований [2], позволили установить следующее. В результате воздействия высоких значений механических деформаций в трубах колонны, интенсифицируются процессы порообразования, диффузии углерода (за счет разрушения цементита перлитной фазы), а затем углекислотная коррозия протекает не только на поверхности металла, но и в его глубине. При этом анодом могут выступать границы зерен, содержащие свободный углерод, карбидные фазы и неметаллические включения, обладающие резко отличающимися электрохимическим потенциалом и прочностными свойствами.

Повышенная концентрация углерода, порообразование и насыщение поверхности элементами, входящими в состав активно-коррозионной среды с учётом вибрации конструкции и развития процессов трения в резьбовых соединениях провоцируют ускоренную деградацию металла НКТ при их эксплуатации. Данный набор факторов определяет порог растягивающих напряжений, инициирующих возникновение углекислотной коррозии резьбовых соединений НКТ в добывающих скважинах.

Номинальные значения пороговых напряжений в данном исследовании не превышали $0,28\sigma_r$, а следовательно, не выходили за пределы установленных требований. Вместе с тем, данный уровень

рабочих нагрузок в процессе эксплуатации колонны НКТ приводит к развитию коррозионной повреждаемости резьбовых соединений труб.

Для снижения этого эффекта на практике используют пластичные смазки на различных основах (обычно, сгущенное минеральное масло), производимые в соответствии с требованиями стандарта API RP 5A3 либо гармонизированного с этим стандартом документа ISO 13678:2009. Наиболее широко в технике используются Li-, Ca-, Si-комплексные смазки, модифицированные для получения заданных эксплуатационных характеристик различными добавками.

В качестве таких добавок, например, в соответствии с ISO 13678:2009, в смазки вводят аморфный графит, свинцовый порошок, чешуйки меди, цинковой пыли и других компонентов, в частности, дисульфид молибдена в различных сочетаниях, который уменьшает вибрацию и износ, а также существенно влияет на коррозионную повреждаемость резьбового соединения.

Представляет значительный практический интерес изучение возможности использования для снижения повреждаемости резьбовых соединений труб в процессе эксплуатации более дешевого вторичного сырья.

Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование возможности использования в качестве присадки в пластичную смазку вторичного сырья - детонационной шихты от утилизации боеприпасов, состоящую из графита, наноалмазов, меди и небольшой доли оксидов железа.

В задачи исследований входило изучение влияния добавки на формирование структуры поверхности трения, распределение компонентов, входящих в состав смазки и присадки, для установления кинетики и механизма влияния на износ такого способа модифицирования.

Обсуждение результатов

Для реализации поставленной задачи исследовали металлографические изображения поверхности трения, полученные в электронном микроскопе, а также с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Статистически изучали локальное и общее распределение компонентов.

Для стабилизации резьбовых соединений чаще всего вводят графит, но он эффективен только при наличии в смазке кислорода. Поскольку кислород быстро уходит, то графит становится абразивом. Поэтому провели исследования по замене графита детонационной шихтой, которая содержит наноалмазы и графит, 3,37 - 3,43 % C, 2,9 % Fe, 3,14 % Cu. Графит и наноалмазы, которые содержатся в детонационной шихте, покрыт окисной плёнкой, поскольку детонацию проводили на воздухе. Использовалась дисперсная шихта с размером зёрен нано- и микро. Наноалмазы в детонационной шихте имеют размеры до 100нм.

Анализ проводили на шлифах, отобранных от основного металла поврежденной трубы, выведенной из эксплуатации, а также на поверхности трения после специального шаржирования с добавлением в смазку «Литол - 24» детонационной шихты в концентрации 0,5 % вес.

На рис. 1 приведены царапины, в которых размером 20 мкм накапливается в 3 раза больше углеродной доли, чем в исходном металле, а также появляются примеси Mg, Cl, K, O, Na и Cu (табл. 1), где I – содержание компонентов в исходном металле, III – содержание компонентов в царапинах. При этом глубина таких царапин изменяется от 1,77 до 3,47мкм (табл. 2).

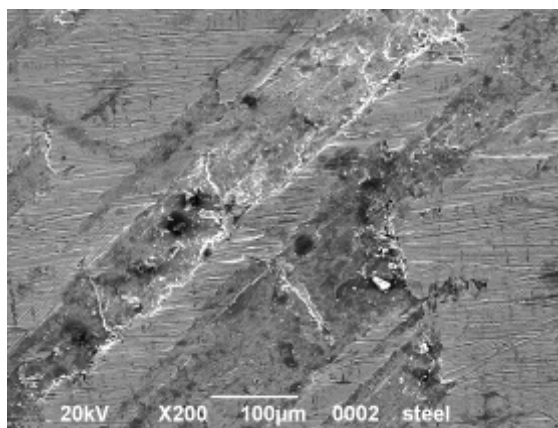


Рис. 1 – Царапины на поверхности резьбового соединения

Для моделирования процесса трения проводили шаржирование поверхности образца в течение длительного времени (12 ч), что позволило выполнить более точную имитацию процесса и получить большую площадь структурных изменений для дальнейшего анализа в исследованиях.

В ходе исследований в исходном металле были выявлены: зоны деформации, разрушения цементита перлита, а также диффузия углерода [3].

После шаржирования поверхность трения была частично выглаженной и представляла собой гладкие участки и царапины, заполненные различными включениями. Поэтому выполняли сопоставительное исследование: исходного металла (зона I); выглаженные зоны (пленки, зона II) и грубые царапины поверхности трения («карманы», заполненные маслом и шихтой, зона III). При этом содержание компонентов анализировали локальным методом (диаметром пятна зонда 3 мкм) и одновременно получали их общее содержание по всей поверхности металла. Такой подход позволил оценить толщину формируемых окисных пленок в выглаженных зонах и определить содержание в них, а также в развитом формируемом рельефе (царапинах), представляющих собой «карманы» для продуктов трения и вводимой шихты.

Таблица 1

Химический состав различных зон

Компонент	Зоны анализа	Границы значений микрорентгеноспектрального анализа (числитель), среднее в зоне (знаменатель), %	Среднее по зонам анализа, %	Общий анализ всей поверхности трения, %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
S	I	$\frac{0,05}{0,05}$	0,09	0,09
	II	$\frac{0,05-0,11}{0,07}$		
	III	$\frac{0,10-0,18}{0,145}$		
Mn	I	$\frac{1,27-1,34}{1,09}$	1,09	1,18
	II	$\frac{1,04-1,12}{0,145}$		
	III	$\frac{0,79-1,06}{0,9}$		
Si	I	$\frac{0,19-0,25}{0,22}$	0,39	0,44
	II	$\frac{0,16-0,45}{0,26}$		
	III	$\frac{0,42-0,78}{0,64}$		
Al	I	$\frac{0,06-0,12}{0,1}$	0,37	0,35
	II	$\frac{0,14-1,29}{0,49}$		
	III	$\frac{0,44-0,76}{0,53}$		
P	I	0	0,034	0,03
	II	$\frac{0,04-0,19}{0,075}$		
	III	$\frac{0,02-0,05}{0,0275}$		
Cr	I	$\frac{0,23-0,27}{0,24}$	0,21	0,26
	II	$\frac{0,18-0,25}{0,21}$		
	III	$\frac{0,13-0,20}{0,18}$		

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Mg	I	0	0,075	0,04
	II	$\frac{0-0,13}{0,032}$		
	III	$\frac{0,17-0,24}{0,195}$		
Cl	I	0	0,22	0,10
	II	$\frac{0,07-0,20}{0,13}$		
	III	$\frac{0,17-0,24}{0,2}$		
K	I	0	0,12	0,04
	II	$\frac{0,04-0,06}{0,05}$		
	III	$\frac{0,08-0,17}{0,12}$		
Ca	I	0	0,4	0,32
	II	$\frac{0,13-0,23}{0,17}$		
	III	$\frac{0,36-0,57}{0,47}$		
Ti	I	0	-	0
	II	0		
	III	$\frac{0,04}{0,04}$		
C	I	$\frac{8,51-12,11}{10,64}$	24,44	14,25
	II	$\frac{20,55-28,86}{24,47}$		
	III	$\frac{26,59-32,46}{30,2}$		
O	I	$\frac{0,53-1,12}{0,91}$	4,91	7,57
	II	$\frac{4,36-5,81}{4,48}$		
	III	$\frac{7,54-12,75}{9,35}$		
Na	I	0	0,32	0,29
	II	$\frac{0,24-0,35}{0,3}$		
	III	$\frac{0,38-0,83}{0,62}$		
Fe	I	$\frac{84,81-89,15}{86,98}$	69,47	74,93
	II	$\frac{58,55-72,15}{65,7}$		
	III	$\frac{50,71-62,56}{56,19}$		
Cu	<u>Распределено неравномерно</u>		0,12	

В выглаженной зоне была оценена толщина пленки покрытия по изменению концентрации Fe. Анализом установлено, содержание этого компонента при формировании плёнки существенно уменьшается до $\sim 20\%$ [4]. Средняя толщина оксидной плёнки определена из соотношения $3 \text{ мкм} \cdot 0,155 = 0,465 \text{ мкм}$ или 465 нм , где $0,155$ – выраженное в десятичном виде содержание Fe в выглаженной зоне. Минимальная и максимальная толщины пленки составили соответственно $0,348 \text{ мкм}$ (или 348 нм при $1,12\% \text{ Fe}$) и $0,629 \text{ мкм}$ (или 629 нм при $1,04\% \text{ Fe}$). При использовании предложенного мо-

диффикатора, детонационной шихты, защитные окисные плёнки на поверхности трения достигают от 0,32 мкм до 1,34 мкм.

Таблица 2

Средняя доля железа в зависимости от глубины царапин

Глубина царапин, мкм		Средняя доля железа, согласно локального анализа, %	Средняя доля железа, согласно спектрального анализа, %
Минимальная	1,77	62,56	74,93
Максимальная	3,47	50,71	
Средняя	2,67	56,19	

Общую долю выглаженных зон и царапин оценивали по распределению S , поскольку общий и средний показатели концентрации данного компонента совпадали. Анализ соотношения зон был выполнен по средним показателям. Принимая долю гладкой поверхности за x , а грубой с царапинами – за y и, соотнося эти показатели с соответствующими концентрациями S в данных зонах (0,07 для гладкой и 0,145 для грубой), получаем следующее уравнение:

$$0,07x + 0,145y = 0,09,$$

где 0,09 – средняя концентрация S по всей поверхности исследуемого металла после шаржирования. Из уравнения находим, что доля пленки (выглаженной зоны) составляет 78 %, грубой поверхности с царапинами (так называемые «карманы») – 22 %.

Сопоставление значений концентрации в зонах I, II и III позволило оценить:

- локализацию компонентов (рис. 2 - 5);
- толщину и однородность окисной пленки по статистическому локальному спектральному анализу с учетом глубины зондирования (по разнице в доле компонента в %, между I и II зонами);
- наличие шихты и смазки в дефектах (грубых царапинах и пр.), которые представляют собой по существу «карманы» для их удерживания.

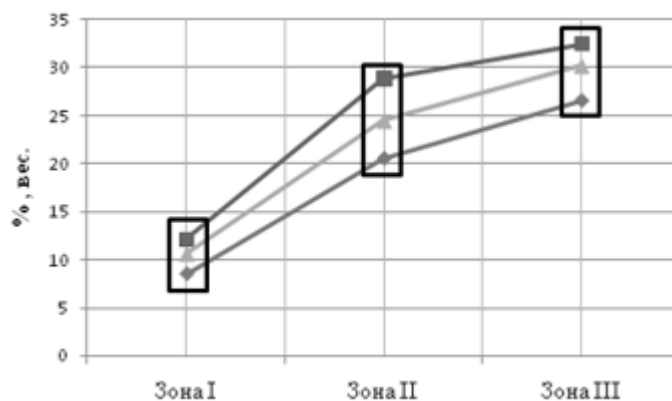


Рис. 2 – Распределение С по зонам

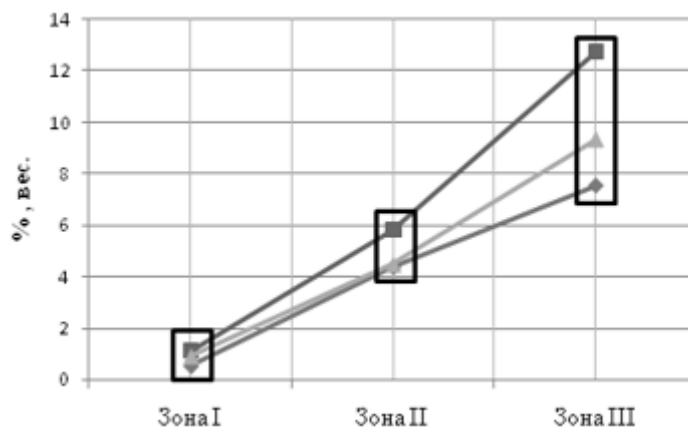


Рис. 3 – Распределение О по зонам

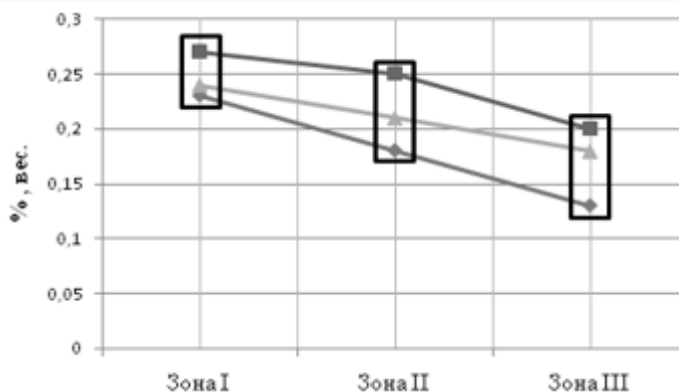


Рис. 4 – Распределение Cr по зонам

Анализ распределения компонентов, иллюстрируемый графиками на рис. 2 - 5, указывает на повышенное количество смазки в пленке (выглаженной поверхности II зоны) и в царапинах (грубой поверхности III зоны), о чем свидетельствуют высокие концентрации C, O и более низкая Fe, Cr, характеризующие наличие этих компонентов в основном металле. Такое заключение базировалось на том, что с повышением концентрации внесённых компонентов шихтой – O и C и снижением доли анализируемого содержания железа и хрома в металле пятна спектра определённого диаметра, может характеризовать изменение толщины формируемой плёнки.

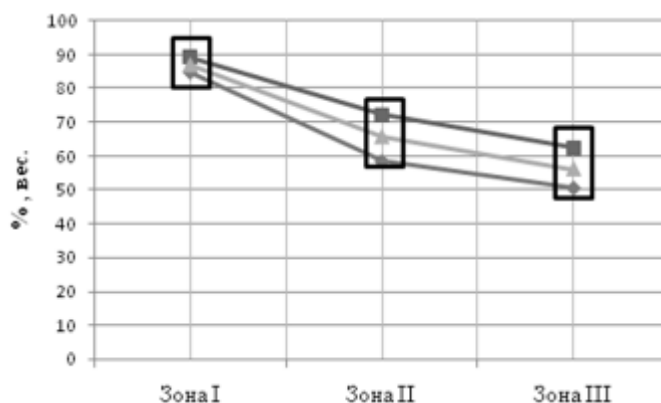


Рис. 5 – Распределение Fe по зонам

Глубину царапин рассчитывали на основе содержания железа при микрорентгеноспектральном анализе и доле примесей, которые расположены в таких «карманах» [5].

Для стабильной эксплуатации резьбовых соединений (уменьшения влияния вибрационных воздействий) доля такой примеси должна быть на уровне 20 - 30 % от доли смазки. При введении менее 20 % смазка не достаточно загущается, и примесь легко измелчается, а при ее доле более 30 % возрастает доля царапин и склонность к разрушению резьбового соединения.

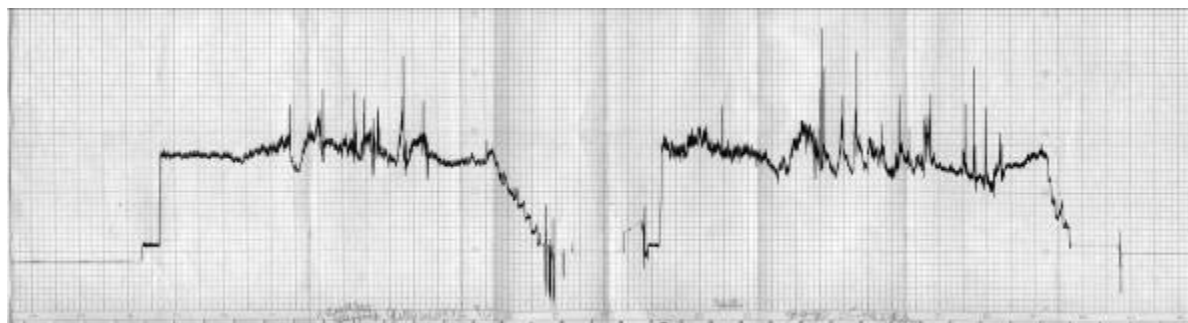
Использование детонационной шихты особенно эффективно в связи с тем, что она насыщена кислородом и при разрушении алмазной составляющей с формированием графита остаётся работать в условиях для такой смазки. Без достаточной доли кислорода масло с графитом превращается в абразив и разрушает резьбовое соединение. Кроме того, использование вторичного детонационного сырья существенно уменьшает затраты на модифицирующие присадки.

Таблица 3

Испытания на износ пластической смазки с вводом графита и детонационной шихты

№ п/п	Пластическая смазка	Износ, г		f_{mp}
		диска	колодки	
1	С добавкой графита	0,0518	0,0077	0,34
2	С детонационной шихтой	0,0260	0,0052	0,30

Поскольку детонационная шихта также включает компоненты, которые повышают износостойкость и формируют защитные пленки при трении, то существенно уменьшается возможность задиоров и разрушения поверхностей взаимодействия (табл. 3 и рис. 6).



а

б

Рис. 6 – Износа пластичной смазки:
а – износ, где пики характеризуют наличие задиоров, с примесью детонационной шихты;
б – с введением графита

Установлено, что модифицирование пластичной смазки детонационной шихтой от утилизации боеприпасов уменьшает задиры при эксплуатации в резьбовых соединениях в 2 раза. При этом коэффициент трения уменьшается не существенно.

Испытаниями на износ при нагрузках 0,05 - 0,45 кН установлено, что при использовании добавки детонационной шихты существенно уменьшаются задиры и они наступают только при 0,45 кН, а при введении графита - при 0,35 кН, а без использования модификаторов при 0,25 кН. По уровню повреждаемости использование детонационной шихты также обеспечивает уменьшение этого показателя.

В процессе длительного износа, когда происходит схватывание, отмечается полное удаление смазки и детонационной шихты из царапин и они приобретают рельеф трения (рис. 7). В этом случае удалось наблюдать и повышенное количество модифицирующей присадки, расположенной у границы царапины. Эффективной является присадка, частично содержащая фракцию шихты размером 10 - 20 мкм.

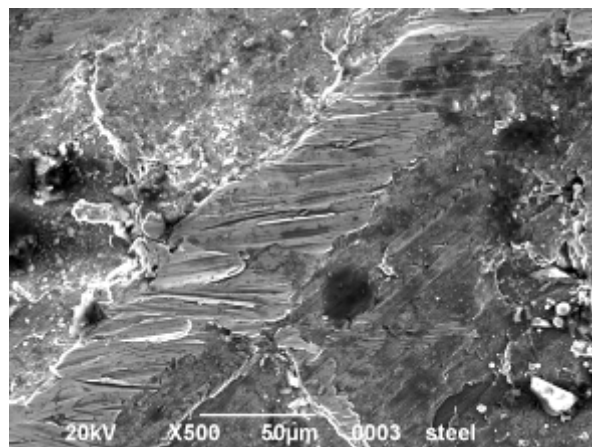


Рис. 7 – Поверхность царапин после полного удаления смазки и детонационной шихты, которые располагаются рядом

Выводы

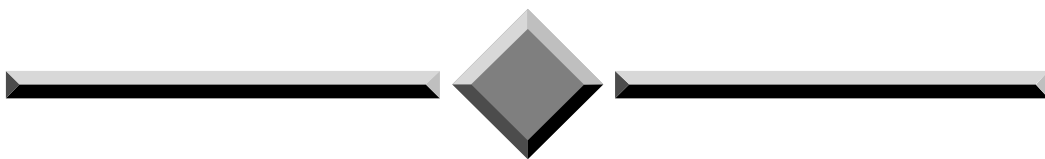
Выполненные комплексные исследования по использованию детонационной шихты, полученной от утилизации боеприпасов, для ввода в пластичную смазку резьбовых соединений в сопряжениях при компоновке колонн НКТ, показали их большую эффективность, чем графита. При этом наиболее оптимальной является фракция 10-20 мкм, которая обеспечивает формирование «карманов» смазки и увеличивает износостойкость в 2 раза. Такой модификатор смазки также уменьшает склонность сопрягаемых соединений к схватыванию при эксплуатации за счёт повышенной в нём концентрации кислорода.

В работе предложен метод определения окисных защитных плёнок на основе статистических оценок по микрорентгеноспектральному анализу и сопоставлению выглаженных зон, «карманов» для удержания смазки и основного металла. Установлено, что при использовании предложенного модификатора защитные окисные плёнки на поверхности трения составляют от 0,32 мкм до 1,34 мкм в различных зонах и периодах эксплуатации.

Литература

1. Эффективное покрытие для повышения эксплуатационной надёжности и срока службы труб в жёстких условиях нефтегазодобычи / В. И. Большаков, Е. В. Проскуркин, Т. А. Дергач // *Металлознавство та термічна обробка металів*. – 2013. – № 2-3. – С. 5-13.
2. Скобло Т.С. Анализ влияния структурно-механических факторов на коррозионную повреждаемость насосно-компрессорных труб в условиях углекислотной скважинной коррозии / Т.С. Скобло, А.Ю. Марченко // *Сталь*. – 2014. – №12. – С. 84-88.
3. Оценка структурообразования при деформации малоуглеродистых сталей / Т.С. Скобло, Г.Я. Безлюдько, А.И. Сидашенко, О.Ю. Клочко, Е.Л. Белкин, А.Ю. Марченко // *Сталь*. – 2014. – №9. – С. 65-70.
4. Патент №107500 Україна, МПК G01B 21/8 (2006.01) Спосіб визначення товщини захисних оксидних плівок, що формуються при терті / Т.С. Скобло, О.Ю. Марченко, О.І. Сідашенко, І.М. Рибалко, Є.А. Сатановський, О.К. Олейник, О.В. Марков; заявник та патентоутримувач Т.С. Скобло. – u 2015 12140. заявл. 07.12.15.; опубл. 10.06.16., Бюл. № 11.
5. Патент №108224 Україна, МПК (2016.01) C10M 101/00 Енергозберігаючий спосіб підвищення зносостійкості виробів модифікуванням мастила вторинною сировиною / Т.С. Скобло, О.Ю. Марченко, О.І. Сідашенко, І.М. Рибалко, О.О. Гончаренко, Є.А. Сатановський, О.К. Олейник, О.В. Марков; заявник та патентоутримувач Т.С. Скобло. - u 2015 12910. заявл. 28.12.15.; опубл. 11.07.16., Бюл. № 13.

Поступила в редакцію 01.06.2017



Проблеми трибології
“Problems of Tribology”
E-mail: tribosenator@gmail.com

Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Rybalko I.N., Marchenko A.Yu., Olejnik A.K. **Influence of additives of carbon-containing shields in plastic lubrication on peculiarities for forming the friction surface in pump-compressor pipes**

The paper is proposes a method of determining the oxidising properties based on statistical estimates of microprobe analysis and comparison of the parent metal with ironed zones, as well as "pockets" (scratches) which accumulate lubricant and a modifying additive. It is found that by using the proposed modifier protective oxidants can be applied from 0.32 microns to 1.34 microns in continuous operation during friction.

Key words: protective oxide film, friction surface, lubricating pockets, modifying additive

References

1. Effektivnoe pokrytie dlya povyisheniya ekspluatatsionnoy nadëjnosti i sroka slujby trub v jëstkih usloviyah neftegazodobyichi . V. I. Bolshakov, E. V. Proskurkin, T. A. Dergach. Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv. 2013. № 2-3. P. 5-13.
2. Skoblo T.P. Analiz vliyaniya strukturno-mehanicheskikh faktorov na korrozionnyu povrejdamest nasosno-kompressorniyh trub v usloviyah uglekislotnoy skvajinnoy korrozii. T.P. Skoblo, A.Yu. Marchenko . Stal. 2014. №12. P. 84-88.
3. Otsenka strukturoobrazovaniya pri deformatsii malouglerodistyih staley . T.P. Skoblo, G.YA. Bezlyudko, A.I. Sidashenko, O.YU. Klochko, E.L. Belkin, A.YU. Marchenko . Stal. 2014. №9. P. 65-70.
4. Patent №107500 Ukraïna, MPK G01B 21.8 (2006.01) Sposib viznachennya tovschini zahisnih oksidnih plivok, scho formuyutsya pri terti . T.P. Skoblo, O.YU. Marchenko, O.I. Sidashenko, I.M. Ribalko, E.A. Satanovskiy, O.K. Olejnik, O.V. Markov; zayavnik ta patentoutrimuvach T.P. Skoblo. u 2015 12140. zayavl. 07.12.15.; opubl. 10.06.16., Byul. № 11.
5. Patent №108224 Ukraïna, MPK (2016.01) C10M 101.00 Energozberigayuchiy sposib pidvischennya znosostiystki virobiv modifikuvannym mastila vtorinnoyu sirovinoyu . T.P. Skoblo, O.YU. Marchenko, O.I. Sidashenko, I.M. Ribalko, O.O. Goncharenko, E.A. Satanovskiy, O.K. Olejnik, O.V. Markov; zayavnik ta patentoutrimuvach T.P. Skoblo. u 2015 12910. zayavl. 28.12.15.; opubl. 11.07.16., Byul. № 13.