

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.009

电镀 Ni-W-P 合金在钻杆接头上的应用

雷同鑫, 鞠辉, 张长科, 方艳昭

(湖南纳菲尔新材料科技股份有限公司, 湖南长沙 410000)

摘要: 石油钻杆接头是石油钻探的关键性部件, 提高钻杆接头的防腐耐磨性能、延长其使用寿命对提高钻井效率、降低钻井成本具有重要意义。本文以钻杆接头 4137H 钢为基体电沉积制备了 Ni-W-P 合金镀层。分析了 Ni-W-P 合金镀层的成分、组织结构、表面形貌、硬度、附着力以及其在 H_2S 或 CO_2 环境的耐腐蚀性能, 并对合金镀层钻杆接头进行了反复上卸扣实验。结果表明, Ni-W-P 合金镀层表面平整、致密, 具有良好的结合力和高硬度, 在高温含硫介质中的平均腐蚀速率为 0.0059 mm/a, 钻杆接头镀 Ni-W-P 合金后防粘扣性能比常规磷化处理提升一倍以上, 可显著延长使用寿命。

关键词: 钻杆接头; 镍-钨-磷合金; 电沉积; 防粘扣; 耐蚀性

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Application of Ni-W-P Alloy Prepared by Electroplating to Tool Joints

LEI Tongxin, JU Hui, ZHANG Changke, FANG Yanzhao

(Hunan Narfell New Materials Science and Technology Co., Ltd, Changsha 410000, China)

Abstract: Tool joint is a key component in oil drilling, it is important to improve the wear resistance and extend the working life of the tool joint for enhancing drilling efficiency and reducing drilling cost. In this paper, Ni-W-P alloy was prepared by electroplating on the surface of tool joint 4137H steel. The composition, structure, surface morphology, hardness, and adhesion of Ni-W-P alloy were analyzed. In addition, the corrosion resistance of Ni-W-P alloy in high percent of H_2S or CO_2 was also investigated. And moreover, the experiment of repeatedly unlocking the Ni-W-P alloy-coated drill tool joint was also carried out. The results showed that the Ni-W-P alloy had smooth and compact surface, good adhesion, and high hardness. The average corrosion rate of the coating was 0.0059 mm/a in high-temperature and high-sulfur media. The anti-sticking property of Ni-W-P alloy plated drill tool joint was more than twice as high as that of conventional phosphating, and the service life of drill tool joint was prolonged remarkably.

Keywords: tool joint; nickel-tungsten-phosphate alloy; electroplating; anti-sticking; corrosion resistance

收稿日期: 2018-09-25

修回日期: 2019-05-25

作者简介: 雷同鑫 (1976-), 中级工程师, 主要从事钨合金的配方、工艺、质量控制研究, Email: leitongxin@163.com

目前,我国大多数油田进入中后期开发阶段,油井含水量普遍超过换相点含水率控制值74%,并且随着西部地区油田及海洋油气田的大规模开采,石油钻井井况也日趋恶化。这些井液中往往含有 Cl^- 、 CO_2 和 H_2S 等腐蚀性介质, CO_2 在湿环境下会快速腐蚀钢铁,腐蚀速率可达20 mm/a。在酸性油田中, H_2S 是最危险的,特别是对井下设备的破坏相当严重,可造成采油设备穿孔、断落、气体泄漏和井口损坏等事故。因此,各油田对采油设备的要求特别是防腐要求越来越高^[1-5]。钻杆是石油钻机的主要部件,是驱动马达和钻头之间的连接件,起连接、转换以及传递扭矩的作用。近年来,我国的石油工业得到了飞速发展,钻杆接头的用量也逐年增加。由于钻井过程中需要频繁起下钻,而作为钻杆的重要连接部件的钻杆接头则需要反复拧卸,易引发粘扣、刺扣,造成螺纹损坏,使钻杆提前报废。据调查,在中深钻孔中钻杆接头失效造成的事故占钻具事故90%以上,同时在钻井工作过程中要承受井下的 H_2S 等介质腐蚀,这就需要钻杆接头具有良好的防腐、耐磨及防粘扣性能^[6-8]。

为了解决油田遇到的腐蚀难题,Ni-W-P电沉积技术应时而生,它具有优良的抗腐蚀、耐磨损的特性,特别是在井下高温高压的恶劣环境下,对 H_2S 、 CO_2 、 Cl^- 的防腐性能良好,已在抽油杆、油套管等采油设备上使用,获得了塔里木油田、西南元坝油田、青海油田等众多油田的广泛好评^[9-11]。因此,将Ni-W-P合金电沉积技术应用于钻杆接头的防护,也应具有非常好的效果。本文以钻杆接头材料4137H钢为基体,采用电沉积技术制备Ni-W-P合金镀层,研究了镀层的外观、硬度、结合力、耐 H_2S 腐蚀等性能,并对钨合金镀层进行了上卸扣测试。

1 实验部分

1.1 电镀Ni-W-P合金

以4137H钢为基材,采用湖南纳菲尔科技股份有限公司的镀液和电镀钨合金工艺,具体工艺流程为:盐酸浸泡除锈→水洗→中和→水洗→电解除油→水洗→刻蚀→水洗→电镀→水洗→除氢处理(温度为200 °C,时间2 h)。

镀液组成和工艺条件为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100~200 g/L、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10~100 g/L、 H_3PO_3 10~50 g/L、

YC-5202添加剂 20 mL/L,电流密度1~10 A/dm², pH 2~8,温度40~80 °C。制备的镀层厚度约为20 μm。

磷化接头制备工艺条件为:磷化膜厚度20 μm,磷化工艺流程:脱脂→热水洗→冷水洗→磷化→水洗→封闭。

1.2 Ni-W-P合金镀层表征及测试

1.2.1 结构、硬度、结合力测试

采用JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM)观察镀层的表面形貌,采用D/max-rA型X射线衍射仪(XRD)分析镀层的结构,采用NDA210型X荧光光谱仪对镀层进行成分分析。

采用HVT-1000数字显微硬度计测定合金镀层的显微硬度,载荷为200 g,加载时间为20 s。

参照GB/T 5270-2005《金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述》中的弯曲实验。镀层样品规格为150×25×10 mm,采用压头直径53 mm,弯曲角度<60°,以弯曲速率4000 μm/s进行弯曲实验,观察Ni-W-P合金镀层与基体的结合状态。

1.2.2 耐腐蚀性能测试

1.2.2.1 硫化氢应力腐蚀(SSC)实验

采用115×15×5 mm规格基体,依照Ni-W-P电镀工艺制备镀层,采用NACE TM 0177-2016标准A溶液,依据ASTM G39-1999(2011)标准四点弯曲法进行实验。实验加载应力为85% σ_s (703 MPa,接头基材屈服强度 σ_s =827~1138 MPa),实验时间为720 h。

1.2.2.2 高温高压腐蚀实验

采用50×30×3.3 mm规格的双孔(孔径10 mm)基体电沉积Ni-W-P镀层。利用高温高压反应釜进行实验,将试样放入高压釜后密封,通入高纯氮气除氧2h,随后通入 CO_2 和 H_2S 气体,升温升压到设计要求,具体检测条件见表1。

表1 高温高压腐蚀检测条件

指标	参数
$\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	100000
$\text{H}_2\text{S} / \text{MPa}$	2.18
CO_2 / MPa	6.25
温度 / °C	140
实验时间 / h	168

实验结束后,将试样从反应釜中取出,清洗并将腐蚀产物除净后进行观察。

1.2.3 防粘扣性能测试

在4137H钢的钻杆公、母接头的螺纹处电沉积Ni-W-P合金镀层,镀层厚度约为20 μm。使用ZQ203-125III钻杆动力钳对Ni-W-P合金钻杆接头与磷化钻杆接头进行上卸扣实验。上卸扣实验具体操作如下:

(1)首先按照最小扭矩20835 N·m、最大扭矩31256 N·m、最大扭矩41670 N·m做三次上卸扣实验,然后卸开,清洗螺纹表面,观察螺纹表面磨损情况,做好记录和拍照。

(2)然后按照最大扭矩值41670 N·m,连续做10次上卸扣,然后卸开观察螺纹表面磨损情况,做好记录和拍照。

(3)然后最大扭矩值41670 N·m的1.2倍(50004 N·m),再连续做10次上卸扣,然后卸开观察螺纹表面磨损情况,做好记录和拍照。

(4)然后按照最大扭矩值41670 N·m得1.5倍(62505 Nm),继续上卸扣实验,以10次为一个周期,继续实验,仔细观察,如果期间发现卸扣扭矩明显高于上扣扭矩时或发现明显异常时,应立即卸开清洗检查、拍照,直至螺纹严重磨损为止,记录最终上卸扣次数。

2 结果与讨论

2.1 镀层的结构和形貌

Ni-W-P合金镀层的表观和微观形貌如图1所示,钻杆公接头螺纹电镀Ni-W-P合金后表面光亮,镀层均匀细致,无缺陷。

测试镀层成分结果如表2所示,此Ni-W-P合金中W的含量为24.7%。从图2的XRD图谱上可以看

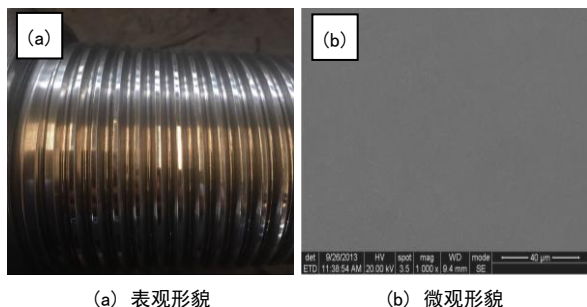


图1 镀态Ni-W-P合金镀层的表观和微观形貌

出在 2θ 为40-50°之间存在一个宽的衍射峰,表明此时Ni-W-P合金镀层具有明显的非晶态结构。Ni-W-P合金镀层以Ni、W元素为主,还含有少量P、C等元素,其中W的含量对合金镀层结构有较大的影响。随着镀层中W含量的提高,镀层结构由晶态逐渐过渡到非晶态,这是由于W原子的加入产生晶格畸变,导致合金长程有序的破坏,形成非晶态结构^[9-10],同时非晶态镀层在腐蚀过程可形成稳定致密的含W钝化膜,抑制了合金的溶解活性,从而使Ni-W-P镀层的耐蚀性大大提高^[9]。

表2 Ni-W-P镀层中各元素含量

元素	Ni	W	P	其它
含量 / Wt%	71.08	24.70	4.08	0.14

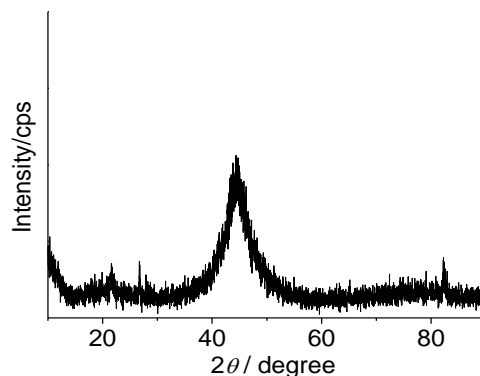


图2 Ni-W-P合金镀层的XRD图谱

2.2 镀层的显微硬度

采用显微维氏硬度计测试镀层的维氏硬度为780 HV,基体4137H钢的维氏硬度为320 HV,Ni-W-P镀层硬度是基体的2.4倍,这是镀层具有良好耐磨性的主要因素。

2.3 镀层的结合力

图3为电镀Ni-W-P合金试样经弯曲实验和敲击实验后的外观。从图可知,Ni-W-P合金镀层试样弯曲到60°时没有发生脱落现象,此结果说明Ni-W-



图3 Ni-W-P合金镀层结合力测试

P合金镀层与基体结合力优异,保证了镀层在钻杆接头上使用时不易脱落。

2.4 镀层耐腐蚀性能

采用 NACE TM 0177-2016 标准 A 溶液,依据 ASTM G39-1999 (2011) 标准四点弯曲法对 Ni-W-P 合金镀层试样进行 SSC 实验。图 4 为实验后的 3 个样品照片,可以看出试样仅发生变色,表面仍平滑且无明显腐蚀,这表明 Ni-W-P 合金镀层具有优异的抗 SSC 性能。



图4 Ni-W-P镀层SSC实验后外观

采用高温高压釜对试样进行模拟工况高温高压腐蚀实验,实验结束后,使用酒精清洗试样,并用除膜液去膜,所得试样照片如图 5 所示。可以看出,镀层表面无明显腐蚀发生。根据腐蚀失重,计算得出 Ni-W-P 镀层样品的腐蚀速率约为 0.0059 mm/a,参照 NACE RP 0775-2005,该腐蚀属于轻度腐蚀。



图5 Ni-W-P镀层腐蚀试样外观

采用扫描电镜 SEM 表征实验后的镀层试样的表面形貌,结果如图 6 所示。可以看出, Ni-W-P 合金镀层的表面腐蚀产物均匀致密,腐蚀产物层与基体的结合力较强,且镀层无开裂、脱落等现象发生。

采用能谱仪测试腐蚀实验后试样表面的成分,结果如表 3 所示。腐蚀产物主要含有 Ni、Fe、S、O,

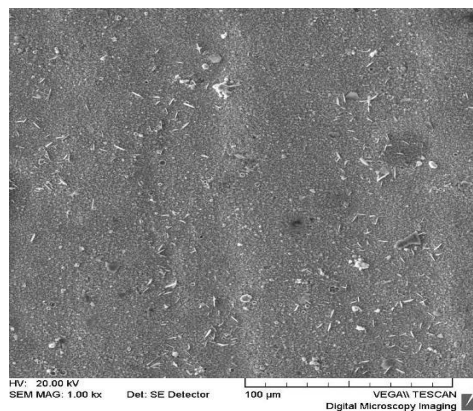


图6 Ni-W-P镀层腐蚀后的SEM图

Ni 与 Fe 的原子含量之和与 S 原子含量相当,推断腐蚀产物主要是 NiS 和少量 FeS,没有 W 的腐蚀产物。在腐蚀过程中, W 元素使镀层表面形成一层钝化膜,可以有效抑制 H_2S 和单质硫的腐蚀,因此 Ni-W-P 镀层适合于在含 H_2S 的强腐蚀性油田中应用。

表3 镀层腐蚀成分分析结果

元素	气相腐蚀		液相腐蚀	
	质量比/%	原子比/%	质量比/%	原子比/%
O	6.67	16.79	4.73	12.29
S	33.40	41.93	34.04	44.14
Fe	5.57	4.02	5.84	4.35
Ni	54.36	37.27	55.39	39.23

2.5 钻杆接头防粘扣实验

分别对磷化接头和 Ni-W-P 镀层接头反复上卸扣,并在此过程中观察螺纹的表观,结果如图 7 所示。可以看出,磷化接头从第 50 次拧接开始出现螺纹损伤,到第 70 次时螺纹出现较严重的粘扣,第 100 次时接头报废。而 Ni-W-P 合金钻杆接头在第 70 次时出现螺纹轻微磨损,在第 200 次后肩面出现磨损粘连现象,螺纹粘扣没有变化。Ni-W-P 合金接头上卸扣的次数可达 200 次,远大于磷化接头,可大幅增加钻杆接头的使用次数。

钻杆接头粘扣是螺纹配合面由于局部摩擦,表面温度急剧上升达到焊接相变温度,使内外螺纹表面发生粘连^[8]。由于 Ni-W-P 镀层表面致密光滑,具有一定的减摩作用,且 Ni-W-P 镀层硬度高,耐磨损能力强,并具有良好的热稳定性,所以钻杆接头镀 Ni-W-P 合金后具有优异的防粘扣性能,这对延长钻杆使用寿命降低钻井成本具有非常重要的

意义。

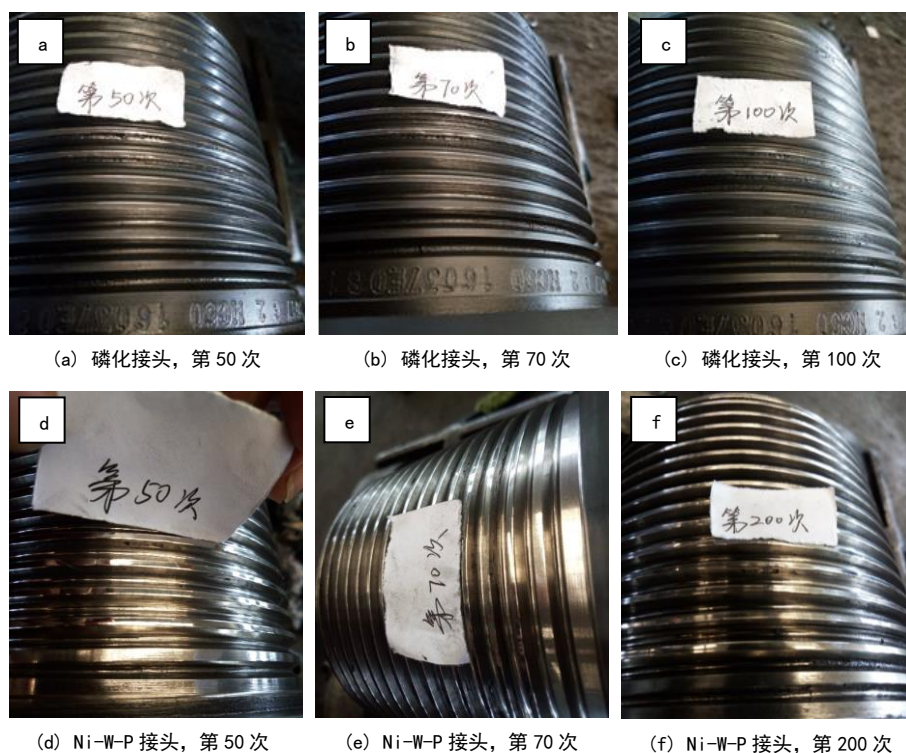


图7 磷化接头和Ni-W-P接头上卸扣实验结果

3 结论

(1) Ni-W-P镀层为非晶态结构,外观光亮细致,具有高硬度、高耐磨的性能;

(2) 弯曲实验与敲击实验表明 Ni-W-P 合金镀层与钻杆接头基体的结合力优于较好;

(3) 上卸扣实验表明 Ni-W-P 合金钻杆接头上卸扣的次数可达磷化接头的2倍以上,可有效延长接头的使用寿命;

(4) Ni-W-P镀层在酸性井况下有良好的耐腐蚀性,在石油钻井领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 徐卫国,王耀东,白昕,等. 钨合金油管在油田中的应用[J]. 石油与天然气化工,2009,52(10):430-433.
- [2] 史雪枝,周小虎,乔智国. 超深高含硫气藏完井管材优化与实践[J]. 石油机械,2016,44(8):11-14.
- [3] 刘晓峰,孔学云,党万恒,等. 表面处理工艺在海洋石油完井工具中应用与实践[J]. 化工设计通讯,2017,43(3):33-35.
- [4] 周俊,王秀敏,何凤娇,等. 电镀钨合金抽油杆耐硫化

氢腐蚀研究[J]. 电镀与涂饰,2009,28(10):4-8.

- [5] 刘建新,田启忠,张瑞霞,等. 耐CO₂腐蚀采注管评价与选用[J]. 腐蚀与防护,2012,33(3):239-240.
- [6] 苏宏贵,刘海峰,刘美凤. 钻杆接头磷化处理后的耐腐蚀性[J]. 材料保护,2009,42(9):54-56.
- [7] 孙建华,张永勤,赵海涛,等. 复杂地层中深孔绳索取心钻探技术研究[J]. 探矿工程,2006,5:46-50.
- [8] 李晓晖,吕栓录,李艳丽,等. 钻杆接头粘扣原因分析[J]. 石油机械,2016,52(10):746-749.
- [9] 雷丹,林琳,张国超,等. 电沉积钨合金镀层的研究现状与应用进展[J]. 全面腐蚀控制,2012,26(6):2-6.
- [10] Allahyarzadeh M H, Aliofkhazraei M, Rezvanian A R. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization properties and applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 978-1010.
- [11] 宋中华,张士诚,周理志,等. 钨镍合金镀层油管适用性[J]. 腐蚀与防护,2017,35(12):1256-1259.
- [12] 王岗,张艳敏,毕琳琳,等. 抽油杆镀钨合金工艺技术的应用[J]. 石油机械,2012,40(2):75-77.
- [13] 周俊,张颖,何凤娇,等. 电镀不同钨合金抽油杆的耐盐水腐蚀性及其力学性能[J]. 电镀与涂饰,2010,29(10):1-4.