Фізико-механічний інститут
ім. Г.В. Карпенка НАН України

НАУКОВІ ОСНОВИ ВИБОРУ СТАЛЕЙ ДЛЯ СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩ ТА РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ЇХ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

висувається на здобуття премії Президента України
для молодих вчених за 2022 р.

Автори роботи:

ГАЛАЙЧАК Світлана Анатоліївна - кандидат технічних наук, науковий співробітник відділу корозії та протикорозійного захисту Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України.

ДАЦКО Богдан Миколайович - кандидат технічних наук, науковий співробітник відділу корозії та протикорозійного захисту Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України.

МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ – встановлення взаємозв’язку між швидкістю окисно-відновних реакцій та наводнюванням сталей різної структури за наявності на поверхні сульфідів заліза та визначення ефективності різних методів протикорозійного захисту металоконструкцій в сірководневих середовищах.

Досягнення мети передбачає:

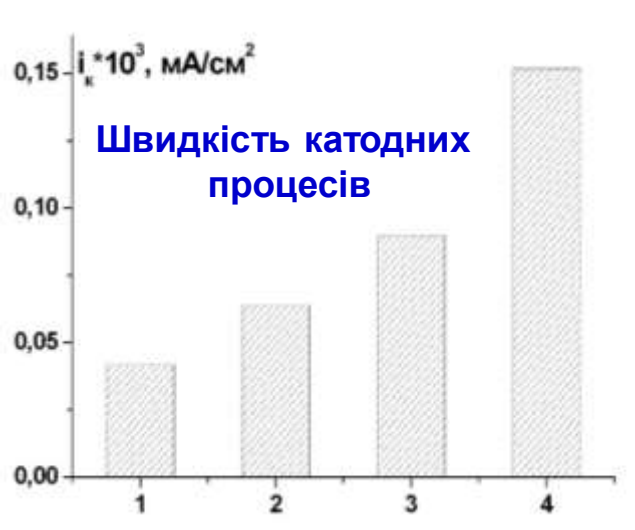
- дослідження впливу сульфідів заліза на корозію, наводнювання та опір сірководневому корозійному розтріскуванню сталей різної структури;
- оцінювання ефективності електрометалізаційних алюмінієвих, цинкових з розплаву, лакофарбових та комбінованих покриттів для протикорозійного захисту металоконструкцій за наявності напружень у сірководневовмісних середовищах .

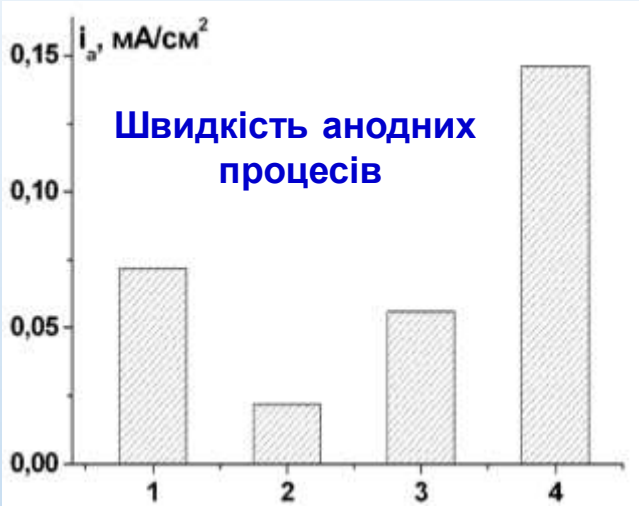
НАУКОВА НОВИЗНА

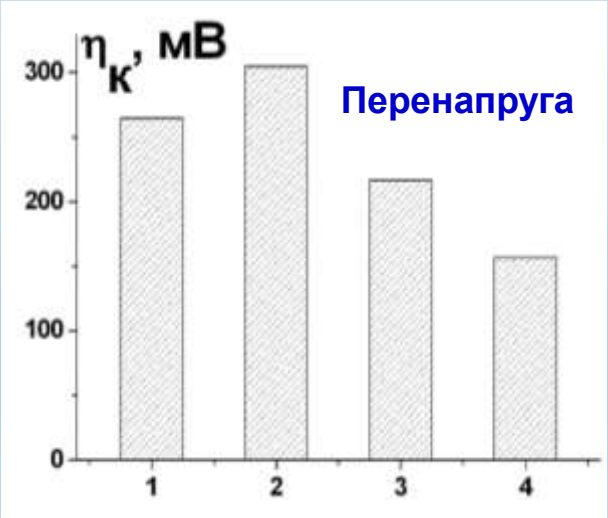
- вперше показано, що сульфіди заліза переважно знижують перенапругу катодних процесів на армко залізі та сталях У8 і 45 і збільшують об’єм виділеного за катодної поляризації водню, а наводнювання визначається їх структурою і природою сульфідвмісних продуктів корозії на поверхні;
- досліджено вплив різних за складом сульфідів на швидкість корозії в залежності від структури сталей: на армко залізі і сталі У8 вони переважно її зменшують, а на сталі 45 збільшують;
- встановлено, що корозія сталей У8 і 45 у розчині NACE має виразковий характер: глибина виразок зі збільшенням нерівноважності структури зростає, що супроводжується зростанням мікроелектрохімічної гетерогенності їх поверхонь;
- розширена відома схема механізму впливу сірководню на корозію та наводнювання сталей, яка враховує утворення на поверхні різних за складом сульфідів, які впливають на водневу перенапругу і швидкість реакції рекомбінації атомів водню, що є передумовою абсорбції водню металами;

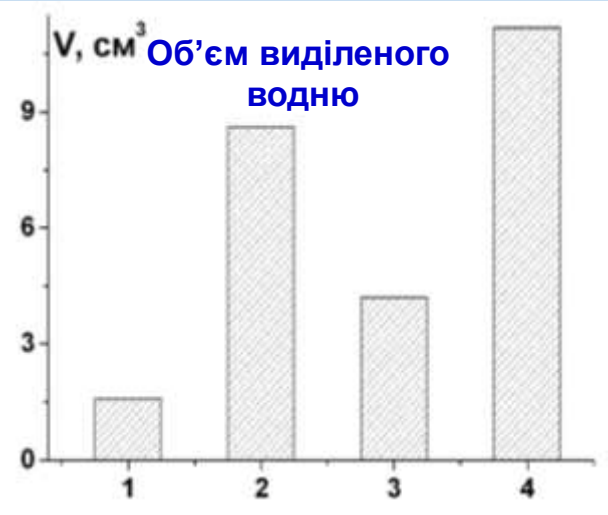
- **розроблено метод визначення напружень руйнування захисних покривів на сталях за зміною електродного потенціалу зі зростанням навантажень у часі за сталої швидкості деформації, який дав змогу встановити, що покриви на основі цинку починають руйнуватися за напружень більших границі текучості, а на основі алюмінію за менших.**
- **розроблено і науково обґрунтовано новий електрохімічний графічно-аналітичний метод визначення граничних розмірів пошкоджень у покриттях анодного типу, на які ще розповсюджується їх протекторний захист;**
- **встановлено, що за довготривалої експозиції (т > 24 год) у модельній морській воді та хлорид-ацетатному розчині сірководень практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі за pH2,7…6,4;**
- **вперше зафіксовано вплив сірководневих середовищ на захисні властивості епоксидних, поліуретанових та модифікованих алкідних лакофарбових покриттів, внаслідок чого зроблено висновок про доцільність використання у таких середовищах епоксидних покриттів;**
- **показано, що застосування для захисту сталей у сірководневих середовищах комбінованих електрометалізаційних алюмінієвих покриттів з Jotamastic 87GF (δ ≈ 100 мкм) або з Vimpel® epoxy SF mastic (δ ≈ 100 мкм) збільшує порогові напруження до $\sigma_{пор}/\sigma_{0,2}$ = 0,9.**

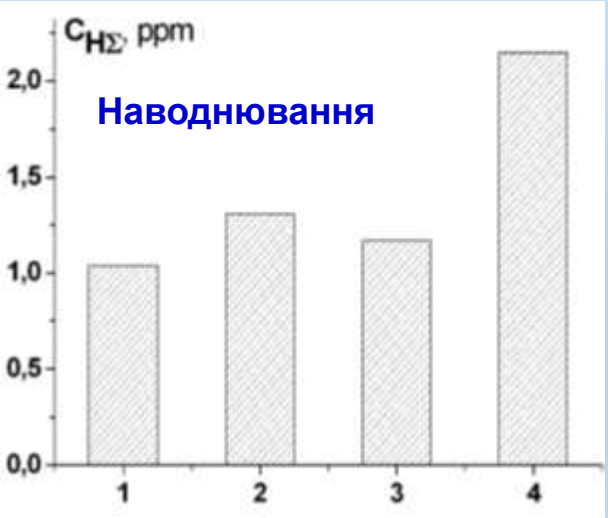
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНИХ ТА АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ, І НАВОДНЮВАННЯ АРМКО ЗАЛІЗА У РОЗЧИНІ 0,5%CH_3COOH+5%NaCl





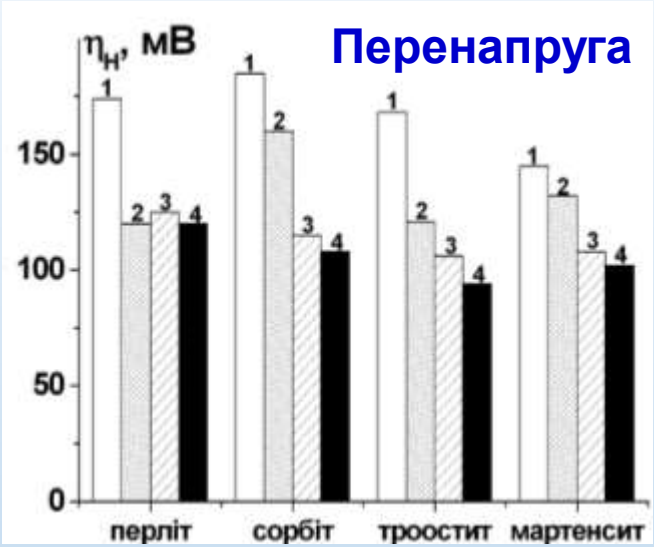


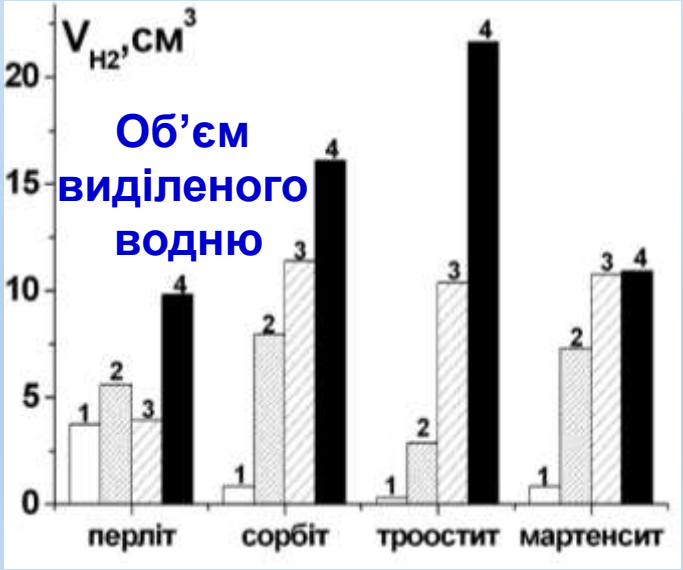


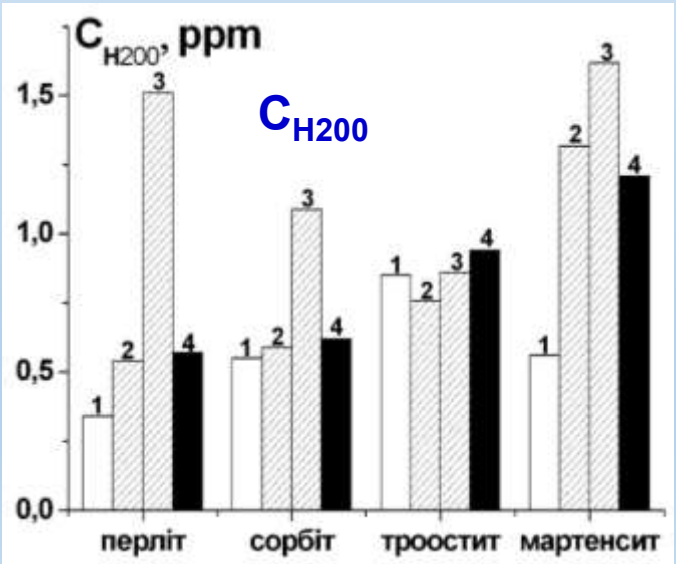


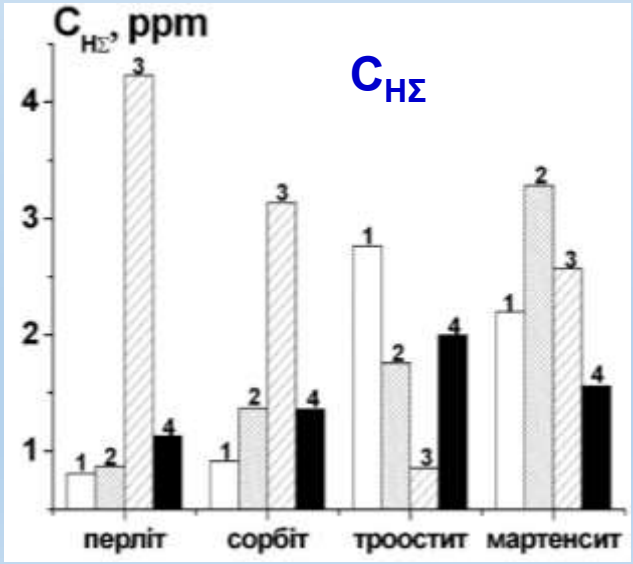
1 - Fe; 2 – Fe+FeS_2; 3 – Fe+FeS; 4 – Fe+Fe_9S_8

ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ У8 У РОЗЧИНІ 0,5%CH_3COOH+5%NaCl



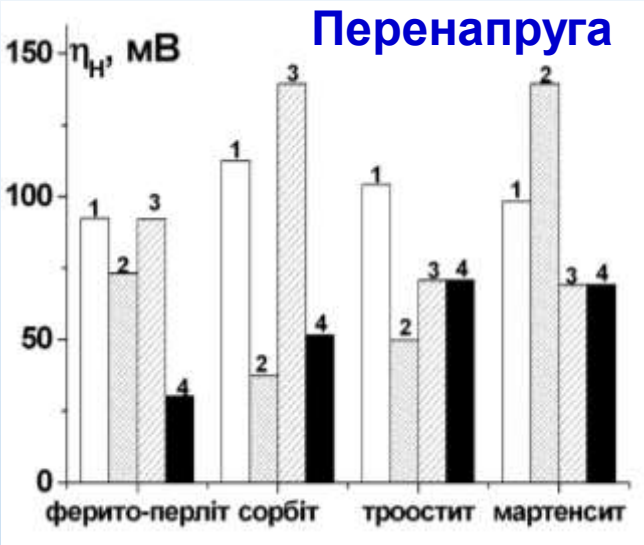


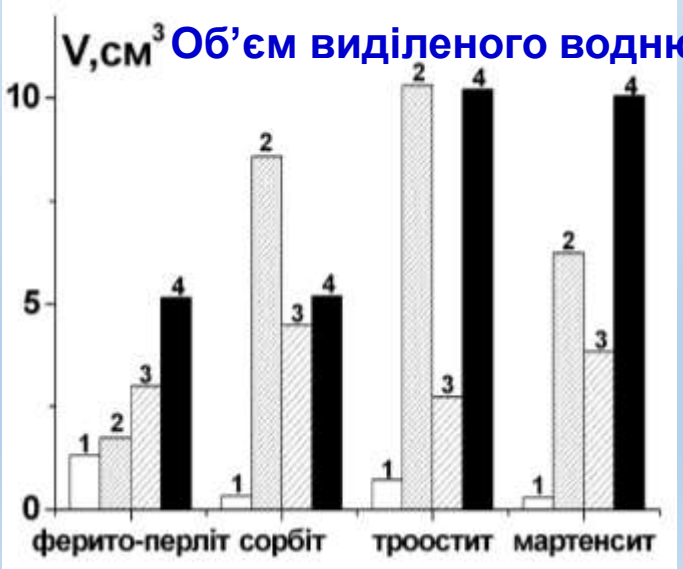


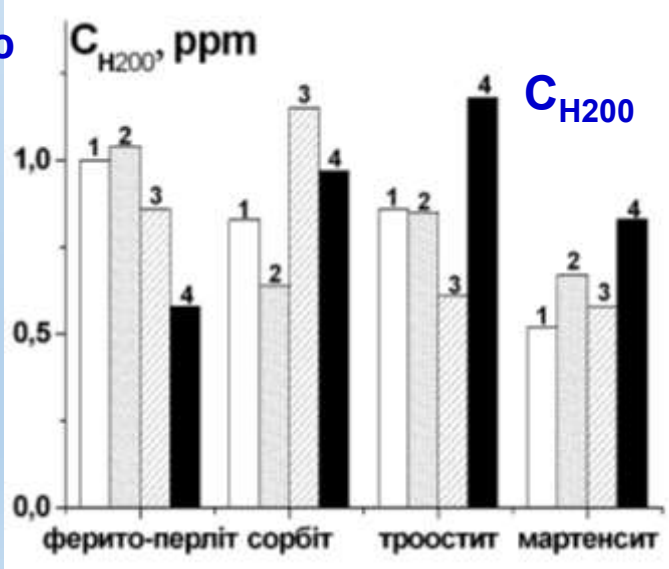


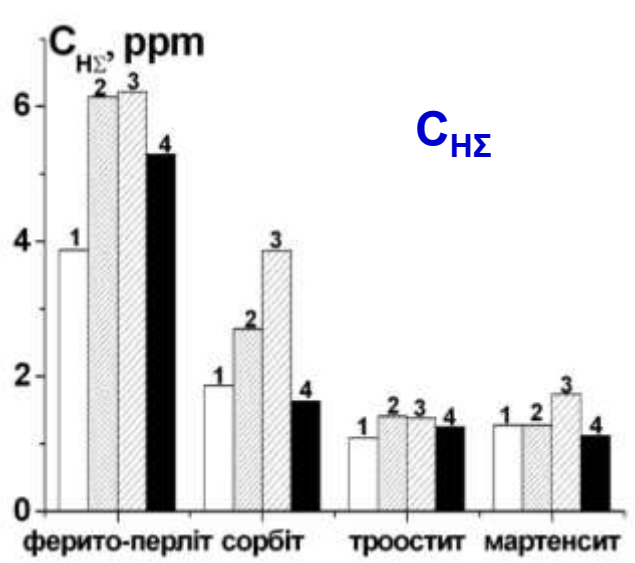
1 – У8; *2* – У8 + FeS_2; *3* – У8 + FeS ; *4* – У8 + Fe_9S_8.

ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ 45 У РОЗЧИНІ 0,5%CH_3COOH+5%NaCl









1 – Ст.45; *2* – Ст.45 + FeS_2; *3* – Ст.45 + FeS; *4* – Ст.45 + Fe_9S_8.

СХЕМА ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ ЗА КОРОЗІЇ СТАЛЕЙ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

$$Fe + H_2O + \begin{cases} H_2S \\ HS^- \\ S^{2-} \end{cases} \xrightarrow{1} [Fe(HS)]^-_{адс} \xrightarrow{2} [Fe(HS)]_{адс} \xrightarrow{3} [Fe(HS)]^+_{адс} \xrightarrow{4}$$

$$\longrightarrow Fe_{1+x}S \begin{cases} FeS_2 \\ FeS \\ Fe_9S_8 \end{cases} + H_{адс} \begin{cases} \xrightarrow{5} Me(H) \\ \xrightarrow{6} H_2 \end{cases}$$

$H_{адс} \rightarrow Me(H)$ (5).

$H_{адс} + H_{адс} = H_2$ (6);

КОРОЗІЙНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ У8 ЗА РІЗНИХ РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ У РОЗЧИНІ NACE

Особливості форми корозійного пошкодження сталі У8

Перліт

Сорбіт

Троостит

Мартенсит

*$\tau_p^п$ та $\tau_p^с$ час до руйнування у повітрі та NACE відповідно.

Швидкість корозії та наводнювання сталі у8 різної структури в розчині NACE (720 год)

Структура		Перліт	Сорбіт	Троостит	Мартенсит
Швидкість корозії, г/(м^2·год)		2,3…5,1	1,6…2,9	1,9…3,1	1,8…3,2
Наводнювання, ppm	C_{H200}	10,0…11,9	2,3…5,7	4,9…6,5	3,7…8,8
	$C_{H\Sigma}$	13,8…19,4	3,1…7,2	6,5…10,7	7,1…10,4

Схильність до корозійного розтріскування сталі у8 у розчині NACE

Середовище	Структура	Час до руйнування τр, хв	$\tau_p^п$ / $\tau_p^с$ *
Повітря	перліт	119	
	сорбіт	179	
	троостит	130	
	мартенсит	129	
NACE	перліт	26	4,6
	сорбіт	43	4,2
	троостит	31	4,2
	мартенсит	23	5,5

КОРОЗІЙНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ 45 ЗА РІЗНИХ РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ У РОЗЧИНІ NACE

Особливості форми корозійного пошкодження сталі 45

Ферито-перліт

Сорбіт

Троостит

Мартенсит

*$\tau_p^п$ та $\tau_p^с$ час до руйнування у повітрі та NACE відповідно.

Швидкість корозії та наводнювання сталі 45 різної структури в розчині NACE (720 год)

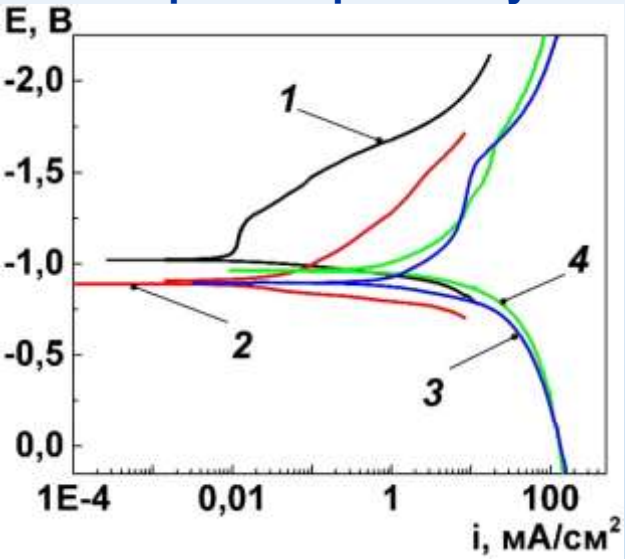
Структура		Ферито-перліт	Сорбіт	Троостит	Мартенсит
Швидкість корозії, г/(м²·год)		2,3…5,1	1,6…2,9	1,9…3,1	1,8…3,2
Наводнювання, ppm	C_{H200}	10,0…11,9	2,3…5,7	4,9…6,5	3,7…8,8
	$C_{H\Sigma}$	13,8…19,4	3,1…7,2	6,5…10,7	7,1…10,4

Схильність до корозійного розтріскування сталі 45 у розчині NACE

Середовище	Структура	Час до руйнування τр, хв	$\tau_p^п$ / $\tau_p^с$ *
Повітря	ферито-перліт	84	
	сорбіт	124	
	троостит	125	
	мартенсит	115	
NACE	ферито-перліт	57	1,5
	сорбіт	72	1,7
	троостит	37	3,4
	мартенсит	28	4,1

ВОЛЬТАМПЕРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Покриття з розплаву



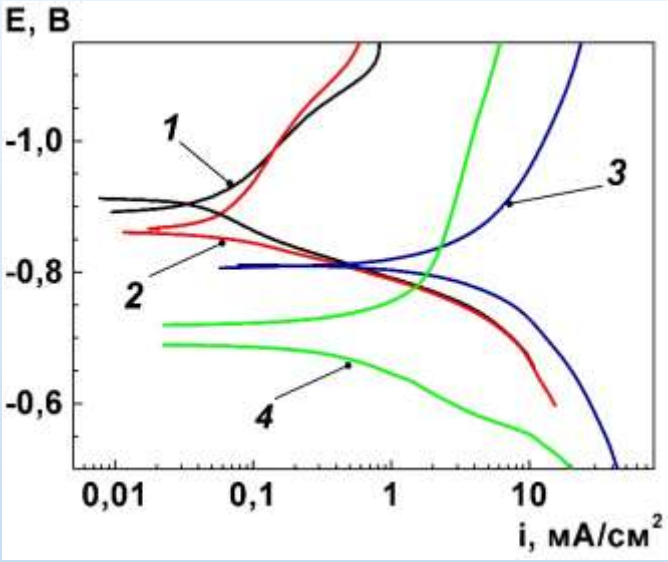
1 - ММВ;

2 - ММВ + $H_2S_{нас}$;

3 – 5% NaCl + 0,5%CH_3COOH;

4 – NACE.

Електрометалізаційні покриття



ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Середовище	pH	Електродний потенціал, $E_н$, В			Швидкість корозії, мА/см² / г/(м²·год)		
		НАПИЛЕНИЙ	З РОЗПЛАВУ	СТАЛЬ 20	НАПИЛЕНИЙ	З РОЗПЛАВУ	СТАЛЬ 20
Морська вода	6,4	-0,900	-0,800	-0,472	0,047/0,570	0,0100/0,121	0,014/0,146
Морська вода + $H_2S_{нас}$	4,0	-0,740	-0,700	-0,477	0,046/0,558	0,007/0,085	0,002/0,021
5% NaCl + 0,5% CH_3COOH	2,7	-0,810	-0,757	-0,385	1,913/23,12	1,050/12,733	0,010/0,105
NACE	3,0	-0,700	-0,690	-0,421	0,373/4,523	1,038/12,587	0,133/1,389

$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow + 2e$ (за pH≥5,4…8,5);

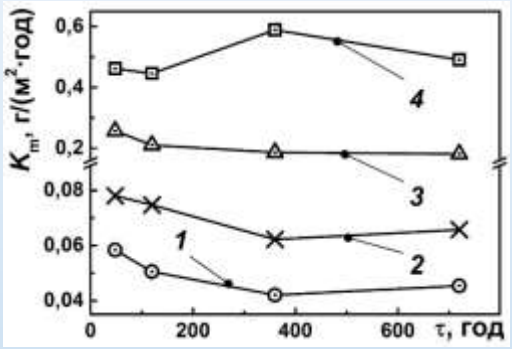
$Zn + H_2S = ZnS\downarrow + 2H^+$

$ДР_{Zn(OH)_2} = 5\cdot10^{-17}$

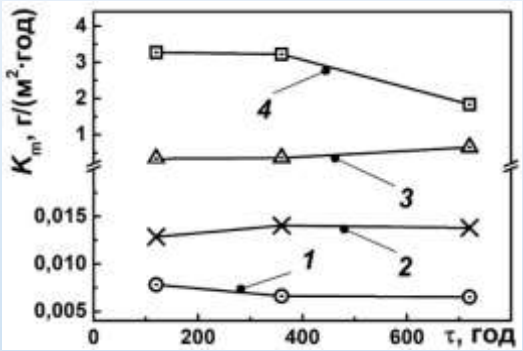
$ДР_{ZnS} = 6,9\cdot10^{-26}$

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СТАЛІ 20 З ЦИНКОВИМ ПОКРИТТЯМ

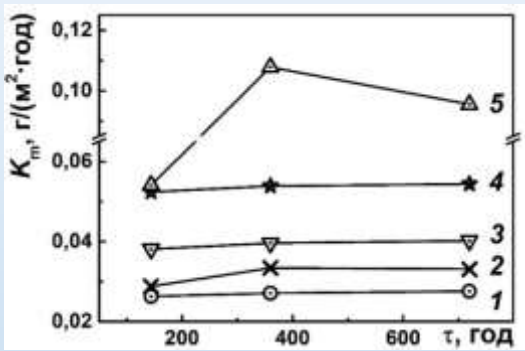
сталь 20

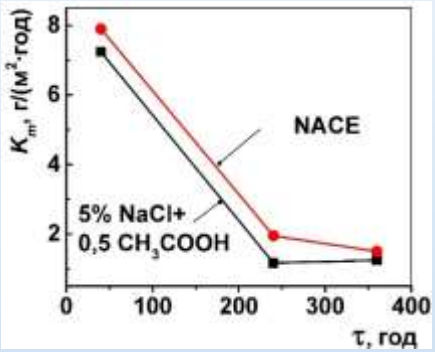


сталь 20 з цинковим покриттям електрометалізаційним



сталь 20 з цинковим покриттям з розплаву

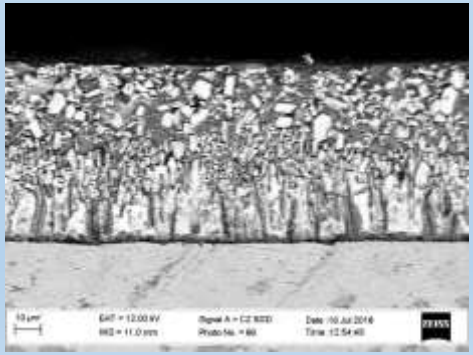




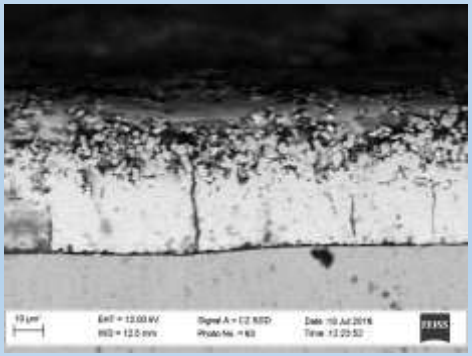
1 **- ММВ;** ***2*** **- ММВ + $H_2S_{нас}$;**
3 **– 5% NaCl + 0,5%CH_3COOH;** ***4*** **– NACE.**

1 **– ММВ;** ***2*** **– ММВ + H_2S $_{15\ мг/л}$;** ***3*** **– ММВ + H_2S $_{75\ мг/л}$;**
4 **– ММВ + H_2S $_{150\ мг/л}$;** ***5*** **– ММВ + $H_2S_{(нас)}$**

Структура цинкового покриття, отриманого з розплаву

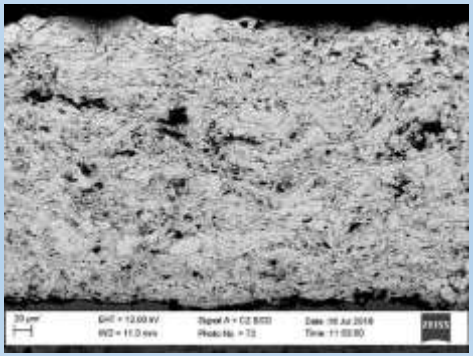


Вихідний стан

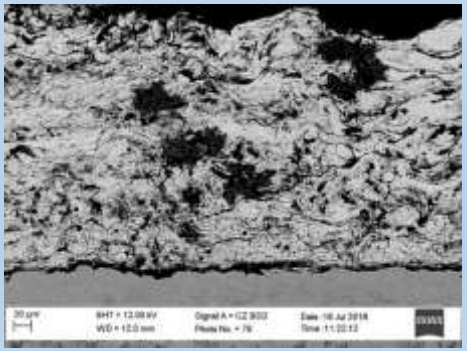


Після корозії у ММВ + $H_2S_{нас}$, 15 діб

Структура цинкового електрометалізаційного покриття



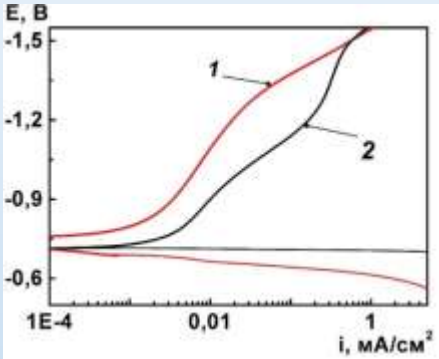
Вихідний стан

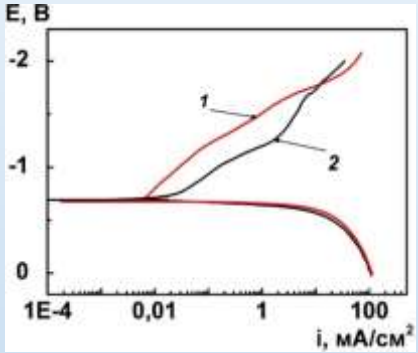


Після корозії у ММВ + $H_2S_{нас}$, 15 діб

ВОЛЬТАМПЕРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТА КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ЕЛЕКТРОМЕТАЛІЗАЦІЙНОГО АЛЮМІНІЄВОГО ПОКРИТТЯ НА СТАЛІ 20

Вольтамперні залежності електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі 20

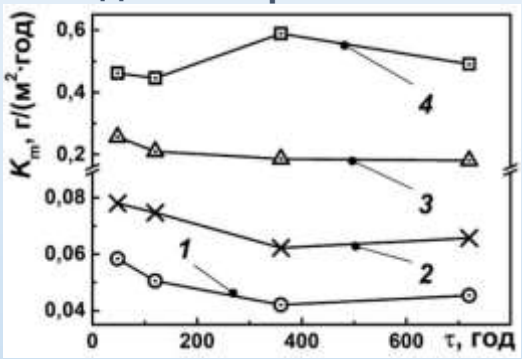




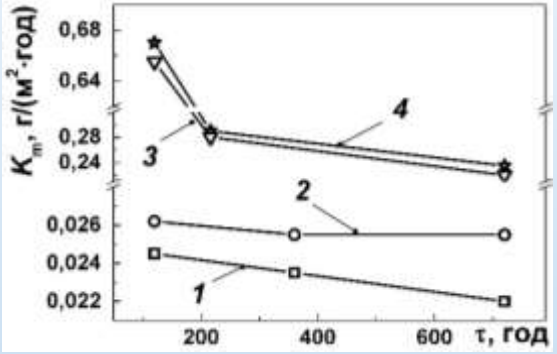
1 – ММВ; *2* – ММВ+ $H_2S_{нас}$

1 – 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH;
2 – NACE

Швидкість корозії сталі 20



Швидкість корозії сталі з алюмінієвим покриттям



1 – ММВ; *2* – ММВ + $H_2S_{15\ мг/л}$;
3 – ММВ + $H_2S_{(нас)}$; *4* – NACE.

а

б

в

$$2Al + H_2S + (n+3)H_2O = Al_2O_3 \cdot nH_2O + 6H^+ + H_2S_{адс}$$

Експозиція 720 год в розчинах:

а – ММВ; *б* – ММВ + $H_2S_{нас}$; *в* – NACE.

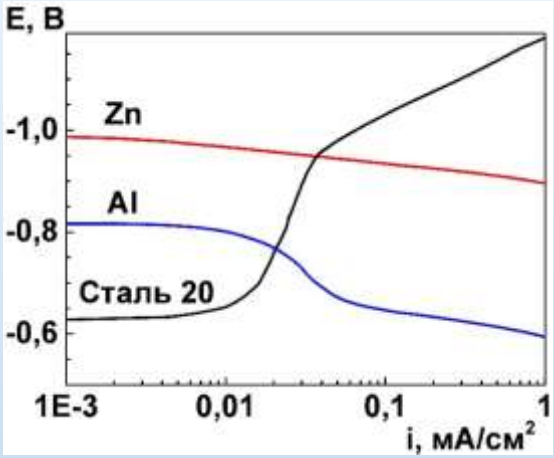
~~Al_2S_3~~

Електрохімічні характеристики сталі 20 з алюмінієвим покриттям у різних середовищах

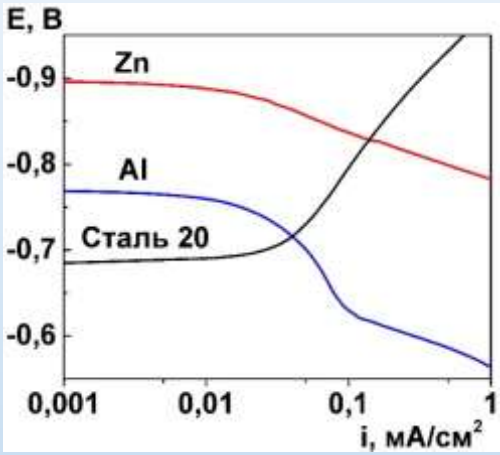
Середовище	pH	Електродний потенціал, $E_{(н)}$, В		Швидкість корозії, (мА/см²)/(г/(м²×год)	
		Покрив	Сталь 20	Покрив	Сталь 20
Морська вода	6,4	-0,595	-0,472	$4 \cdot 10^{-4}$/0,0013	0,014/0,1463
Морська вода + $H_2S_{нас}$	4,0	-0,501	-0,477	$7 \cdot 10^{-4}$/0,0024	0,002/0,0209
5% NaCl + 0,5% CH_3COOH	2,7	-0,484	-0,385	0,012/0,0403	0,010/0,1045
NACE	3,0	-0,486	-0,421	0,019/0,0638	0,133/1,3896

ГРАФІЧНО-АНАЛІТИЧНИЙ МЕТОД ОЦІНКИ КРИТИЧНИХ РОЗМІРІВ ПОШКОДЖЕНЬ ПОКРИТТІВ

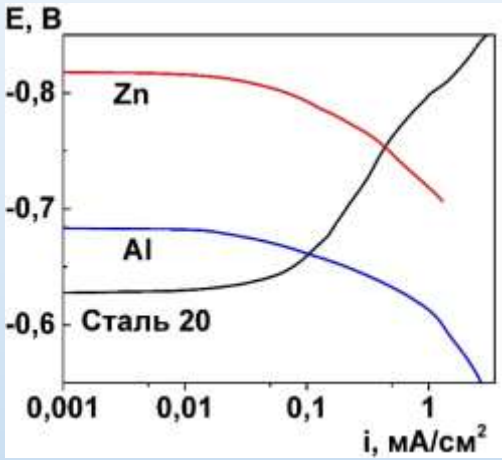
Анодні поляризаційні криві: цинкових покриттів з розплаву, електрометалізаційних алюмінієвих покриттів та катодна крива сталі 20.



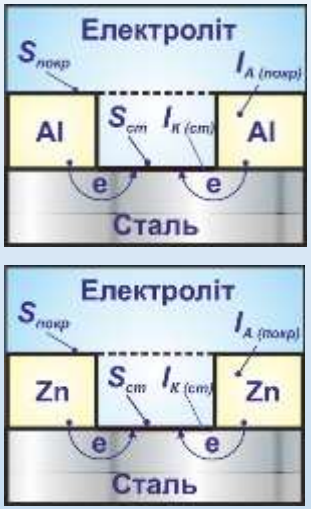
ММВ



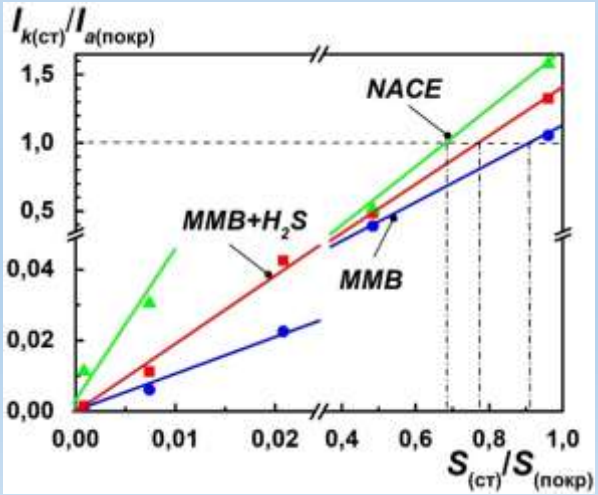
ММВ+$H_2S_{нас}$



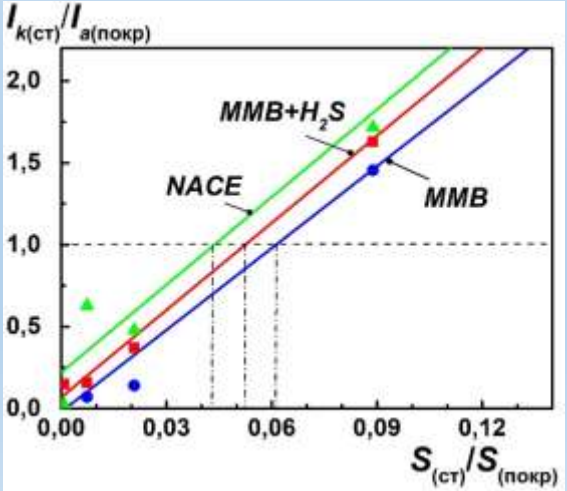
Розчин NACE



Залежність відношення катодного струму сталі 20 до анодного струму покриття (*а* – алюмінієвого, *б* - цинкового з розплаву) від співвідношення площі сталі до площі покриття



а



б

$$(I_{k(ст)} / I_{a(покр)}) = f\,(S_{(ст)} / S_{(покр)});$$

де $I_{k(ст)}$ - катодний струм сталі 20;

$S_{(ст)}$ - площа дефекту (сталь 20);

$I_{a(покр)}$ - анодний струм покриття;

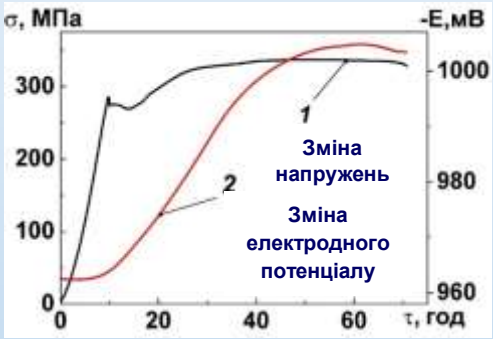
$S_{(покр)}$ - площа покриття.

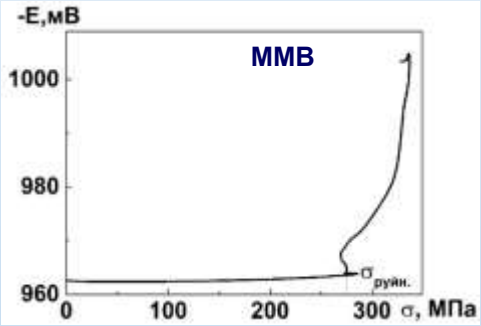
Критичні значення $S_{ст} / S_{покр}$ для ЕМА:
ММВ – 0,92; ММВ + H_2S – 0,76; NACE – 0,69

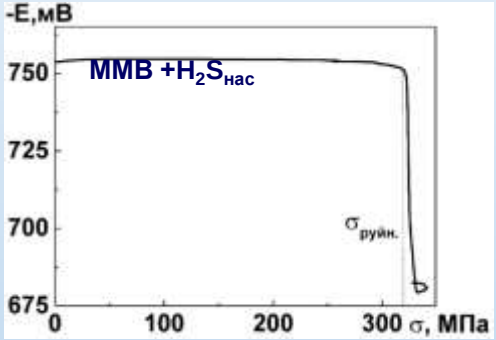
Критичні значення для Zn $S_{ст} / S_{покр}$:
ММВ – 0,061; ММВ + H_2S – 0,052; NACE – 0,043

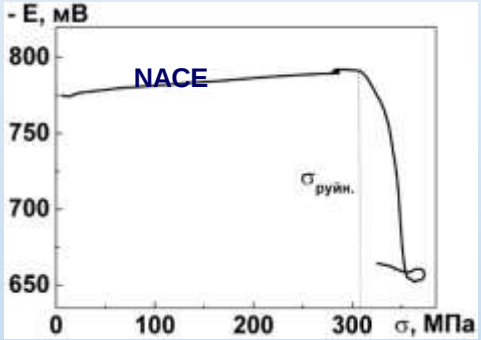
ВИЗНАЧЕННЯ НАПРУЖЕНЬ РУЙНУВАННЯ ПОКРИТТІВ ЗА СТАЛОЇ ШВИДКОСТІ ДЕФОРМАЦІЇ 10^{-6} C^{-1} У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Напруження руйнування цинкового покриття з розплаву $\sigma_{руйн}$ = 275…320 МПа.

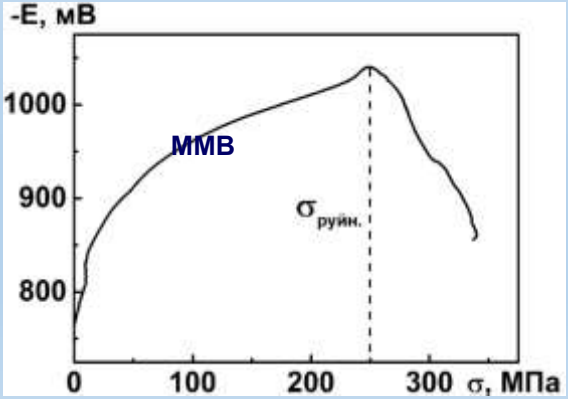


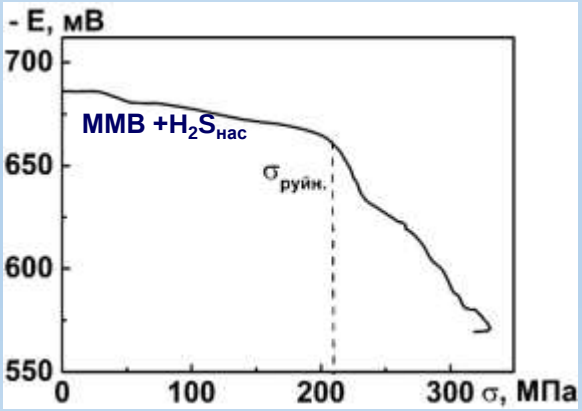


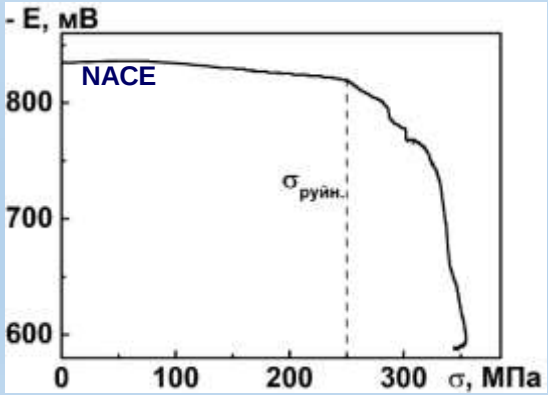




Напруження руйнування електрометалізаційного алюмінієвого покриття $\sigma_{руйн}$ = 210…250 МПа.







Втрата адгезії за $\sigma \geq$ 270 МПа

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ

Водопоглинання лакофарбових покриттів

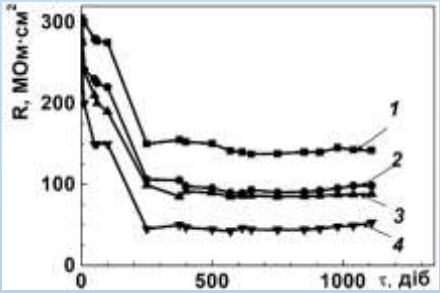
Покриття	Товщина сухої плівки, мкм	Середо-вище	Водопогли-нання, $W_п$,%
			30 діб
Jotamastic	2*250	H_2O	0,5668
		ММВ+H_2S	1,7113
		NACE	1,8643
Hardtop Flexy	50	H_2O	1,1296
		ММВ+H_2S	1,2123
		NACE	1,9647
Алкідне інгібоване	130	H_2O	*2,0083*
		ММВ	*4,2589*
		ММВ+H_2S	*6,7724*
Vimpel® epoxy SF mastic	900	H_2O	0,2112
		ММВ+H_2S	0,2745
		NACE	0,4957

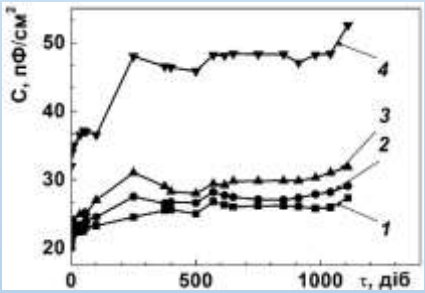
Адгезія лакофарбових покриттів

Покриття	Товщина сухої плівки, мкм	бал			Середовище
		0, діб	10, діб	30, діб	
Hardtop Flexy	50	1	1	1	ММВ+H_2S
		1	1	1	NACE
Jotamastic 87GF	250	1	1	1	ММВ+H_2S
		1	1	1	NACE
Vimpel® epoxy SF mastic	250	1	1	1	ММВ+H_2S
		1	1	1	NACE
Алкідне Інгібоване	130	1	2	2	ММВ+H_2S
		1	2	2	NACE

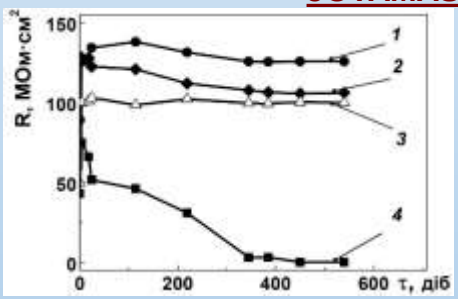
Метод змінноструму імпендансу

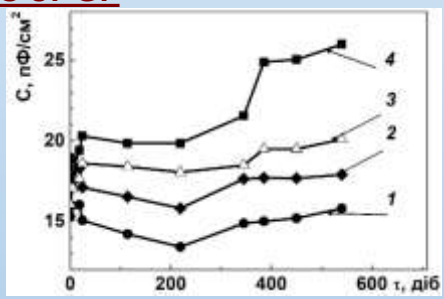
VIMPEL® EPOXY SF



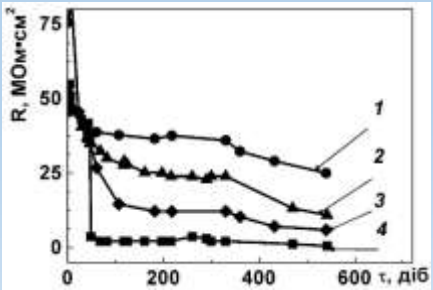


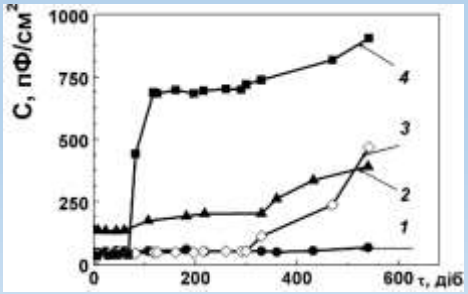
JOTAMASTIC 87 GF



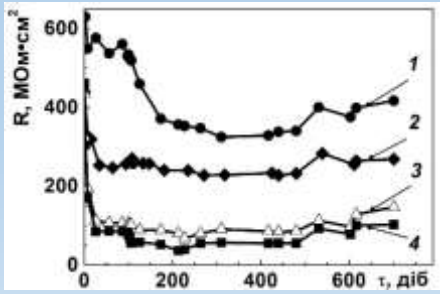


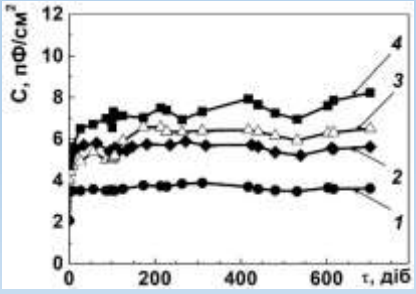
HARDTOP FLEXY





JOTAMASTIC 87 GF + HARDTOP FLEXY

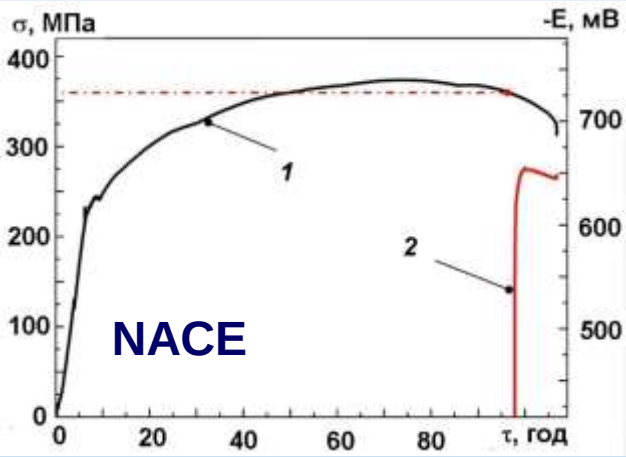




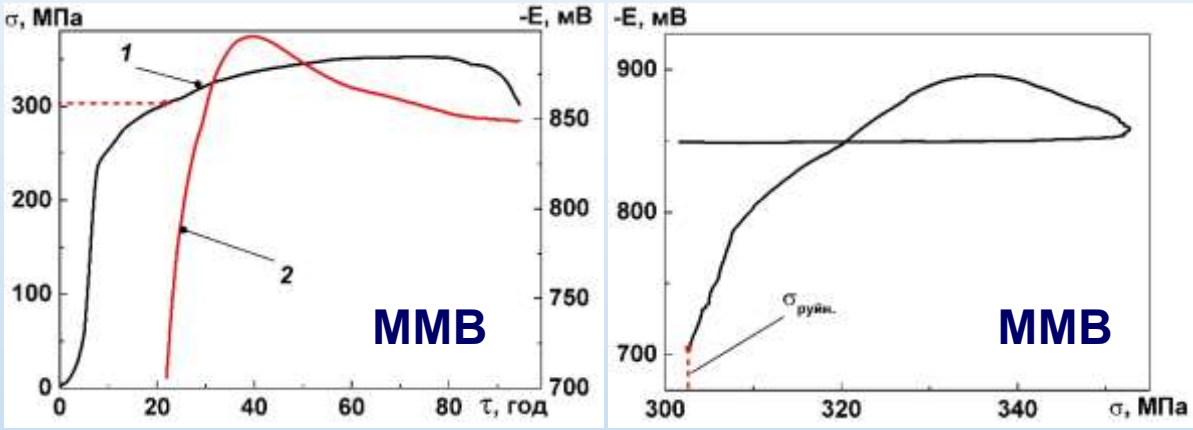
1 – ММВ; *2* – ММВ + $H_2S_{(15\ мг/л)}$; *3* – ММВ + $H_2S_{(нас)}$; *4* – NACE.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ СТАЛІ 20 З ЛАКОФАРБОВИМИ ПОКРИТТЯМИ ТА ЕЛЕКТРОДНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ЗА ДЕФОРМАЦІЇ З ПОСТІЙНОЮ ШВИДКІСТЮ 10^{-6} c^{-1}

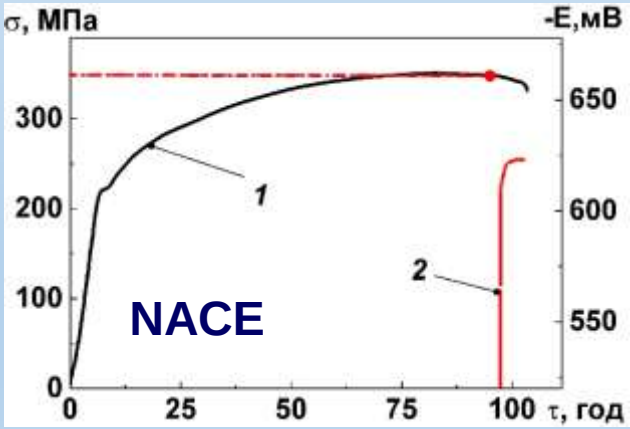
Jotamastic 87 GF



EM алюміній + Jotamastic 87 GF (δ ≈ 100 мкм)



Vimpel® epoxy SF mastic



1 **– σ, МПа;** ***2*** **– E, мВ**

1 **– σ, МПа;** ***2*** **– E, мВ**

Матеріал	Середовище	Руйнування покриву σ, МПа
Vimpel® epoxy SF mastic	NACE	348
Jotamastic	MMB	350
	MMB+H_2S	345
	NACE	354
EM алюміній + Jotamastic 87 GF (δ ≈ 100 мкм)	MMB	303
	MB+H_2S	315
	NACE	310

ОПІРНІСТЬ КОРОЗІЙНОМУ РОЗТРІСКУВАННЮ ЗРАЗКІВ ЗІ СТАЛІ 20 З АНОДНИМИ, ЛАКОФАРБОВИМИ ТА З КОМБІНОВАНИМИ МЕТАЛ-ПОЛІМЕРНИМИ ПОКРИТТЯМИ

Покриття	СЕРЕДОВИЩЕ					
	ММВ+H_2S			NACE		
	σ, МПа	$\frac{\sigma_{2пор}}{\sigma_{1пор}}$	τ, год	σ, МПа	$\frac{\sigma_{2пор}}{\sigma_{1пор}}$	τ, год
Без покриву	232	*	360	232	*	500
	200	*	500	200	*	600
	$\sigma_{1пор}$=188	—	720	$\sigma_{1пор}$=174	—	720
Цинковий з розплаву	261	*	430	232	*	380
	$\sigma_{2пор}$=232	1,2	720	$\sigma_{2пор}$=200	1,1	720
Електрометалізаційний алюмінієвий	261	*	528	261	*	504
	$\sigma_{2пор}$=232	1,2	720	$\sigma_{2пор}$=232	1,3	720
Jotamastic 87GF (δ = 2×250 мкм)	261	*	480	261	*	410
	$\sigma_{2пор}$=232	1,2	720	$\sigma_{2пор}$=232	1,3	720
Jotamastic 87GF (δ = 2×250 мкм) + Hardtop Flexy (δ = 50 мкм)	261	*	552	261	*	504
	$\sigma_{2пор}$=232	1,2	720	232	1,3	720
Vimpel® epoxy SF mastic (δ ≈ 900 мкм)	$\sigma_{2пор}$=261	1,4	720	$\sigma_{2пор}$=261	1,5	720
EMA + Jotamastic (δ ≈ 100 мкм)	$\sigma_{2пор}$=261	1,4	720	$\sigma_{2пор}$=261	1,5	720
EMA + Jotamastic (δ ≈ 2*250 мкм)	$\sigma_{2пор}$=261	1,4	720	$\sigma_{2пор}$=261	1,5	720
EMA + Vimpel® epoxy SF mastic (δ ≈ 100 мкм)	$\sigma_{2пор}$=261	1,4	720	$\sigma_{2пор}$=261	1,5	720

* – зразок зруйнувався; $\sigma_{1пор}$ – порогові напруження руйнування сталі 20;
$\sigma_{2пор}$ – порогові напруження руйнування сталі 20 з захисним покривом.

ВИСНОВКИ ЗА РОБОТОЮ:

Встановлено взаємозв’язок між швидкістю окисно-відновних реакцій та наводнюванням сталей різної структури за наявності на поверхні сульфідів заліза у хлоридно-ацетатних сірководневих середовищах та визначено їх вплив на опірність сірководневому корозійному розтріскуванню.

Досліджено протикорозійні властивості цинкових, алюмінієвих та лакофарбових покриттів на конструкційних сталях у тому числі за наявності механічних напружень та розроблено практичні рекомендації для їх використання у сірководневих середовищах.

Розроблено рекомендації та технологічний регламент із застосування комбінованих покривів для протикорозійного захисту металоконструкцій від сірководневої корозії для державного підприємства «Львівантикор» та ТОВ “Йотунгард Україна” (офіційний представник норвезької фірми Jotun) та акти впровадження в ПрАТ “Конотопський арматурний завод”, ТОВ “Універсальна бурова техніка”.

ОБҐРУНТУВАННЯ ОБ’ЄДНАННЯ В ЄДИНИЙ ЦИКЛ

Дослідження С.А. Галайчак та Б.М. Дацка тісно пов’язані між собою, оскільки стосуються розв’язання важливого науково-практичного завдання: розширення спектру використання вітчизняних сталей для газових родовищ України та підвищення зносо- та корозійної тривкості конструкційних матеріалів шляхом розробки нових методів та підходів нанесення комбінованих покриттів для забезпечення їх надійності і довговічності.

Отже, об’єднання праць в єдиний цикл обґрунтовується однією метою, об’єктом досліджень та методологією досліджень, а отримані результати та запропоновані науково-технічні рішення можуть бути використані при виборі сталей для їх використання в нафтогазовидобувній промисловості та розробленні комбінованих покриттів на конструкційних матеріалах.

ДЯКУЄМО ЗА УВАГУ!