

## РЕФЕРАТ

циклу наукових праць

### “Наукові основи вибору сталей для сірководневих середовищ та розроблення методів їх протикорозійного захисту”

авторського колективу у складі

кандидата технічних наук, наукового співробітника С.А. Галайчак,

кандидата технічних наук, наукового співробітника Б.М. Дацка,

висунутого на здобуття премії Президента України

для молодих вчених за 2022 р.

**Вступ.** Під час експлуатації газовидобувного обладнання в агресивних середовищах на підприємствах України виникають проблеми локальної корозії, корозійного розтріскування та корозійної втоми. Підвищені вимоги до екологічно безпечної експлуатації обладнання газовидобування та сучасний розвиток техніки ставить перед наукою нові завдання, пов’язані з необхідністю забезпечити регламентовану довговічність конструкцій, що експлуатуються в агресивних умовах. Відомо, що розчинений сірководень у середовищі є агресивним компонентом, який пришвидшує руйнування обладнання внаслідок водневого окрихчення та локальної корозії. Значна частина наукових досліджень в цьому напрямку проводили для встановлення роботоздатності сталей та сплавів в кислих насичених сірководнем розчинах, які не є характерними в умовах газовидобування України. При цьому практично не брали до уваги, що за таких умов швидкість корозії та наводнювання сталей буде залежати також від складу продуктів корозії, які впливатимуть на характер корозійних пошкоджень та подальший розвиток корозійно-механічного руйнування.

Створення нових та підвищення ефективності існуючих методів протикорозійного захисту металоконструкцій в агресивних середовищах з різним вмістом сірководню є надзвичайно актуальним завданням. Для захисту конструкційних матеріалів в складних умовах взаємодії з робочими середовищами розробляють нові та удосконалюють існуючі технології отримання захисних покриттів. Однак, систематичних досліджень ефективності використання різних методів протикорозійного захисту в середовищах зі сірководнем на сьогодні немає. Основні дослідження спрямовані на вплив катодної та анодної поляризації на опірність сірководневого корозійному розтріскуванню у взаємозв’язку із водневим окрихченням сталей. Вивчення взаємодії сталей різної структури з середовищами реального складу дозволяє отримувати фундаментальні результати щодо експлуатаційних властивостей конструкцій, обирати ефективні методи захисту та прогнозувати роботоздатність у технологічних процесах.

Запропонований цикл праць, що спрямований на розв’язання цієї актуальної проблеми, можна умовно розділити на дві частини, які органічно поєднані між собою. Перша частина стосується досліджень впливу сульфідних плівок, склад яких залежить в більшій мірі від концентрації сірководню, на локалізацію, швидкість корозійних процесів та наводнювання сталей різних структур. Такі результати дають змогу прогнозувати роботоздатність

обладнання для родовищ з різним вмістом сірководню. Оскільки, сульфідні плівки не можуть забезпечувати достатній захист сталей у агресивних умовах, тому інша частина роботи присвячена методам діагностики корозійних пошкоджень та вибору ефективних методів їх захисту шляхом комбінування епоксидної смоли та електрометалізаційного алюмінію.

**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, епоксидних, поліуретанових та комбінованих покриттів для підвищення опірності сталей сірководневому корозійному розтріскуванню.

**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.

**Наукова новизна** циклу наукових праць полягає у такому:

- 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;
- 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;
- вперше показано, що вплив різних за складом сульфідів на швидкість корозії залежить 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;

- розроблено метод визначення напружень руйнування захисних покриттів на сталях за зміною електродного потенціалу зі зростанням навантажень у часі за сталої швидкості деформації, який дав змогу встановити, що покриття 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;
- вперше визначено, що за довготривалої експозиції ( $\tau > 24$  год) у модельній морській воді та хлорид-ацетатному розчині сірководень практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі за рН2,7...6,4;
- встановлено, що в сірководневих середовищах нерозчинні продукти корозії внаслідок недостатньої адгезії з поверхнею не забезпечують довготривалої пасивації електрометалізаційних та з розплаву цинкових покриттів;
- 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 ( $\delta \approx 100$  мкм) або з Vimpel® епоxy SF mastic ( $\delta \approx 100$  мкм) збільшує порогові напруження до  $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0,2} = 0,9$ .

**Зв'язок роботи з науковими темами.** Роботи циклу виконувалися за планами бюджетних наукових тем Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, конкурсних проектів Програм «Ресурс» та «Ресурс-2», зокрема НДР № 18, 26–2.52 “Розроблення технології захисту від корозії та корозійно-механічного руйнування металоконструкцій у сірководневих середовищах” (№ держреєстрації 0112U002777, 2012 - 2016 рр.), НДР № 16-III-115-15 “Вивчення процесів наводнювання сталей різної структури у мінералізованих сірководневих середовищах з врахуванням дії механічних напружень” (№ держреєстрації 0115U000124, 2015–2017 рр.), НДР № 16-III-143-18 “Оцінювання впливу процесів корозії та наводнювання на опір корозійно-механічному руйнуванню конструкційних сталей у хлоридвмісних середовищах з різною концентрацією сірководню” (№ держреєстрації 0118U000463, 2018-2020рр.), № Р 3.4–2013 “Науково-технічне обґрунтування вибору матеріалів для фонтанної арматури, призначеної для роботи на свердловинах з різним вмістом сірководню та вуглекислого газу” (№ держреєстрації 0114U000813, 2013-2015 рр.), №Р 3.3.1–2016 “Розроблення нових матеріалів та методів подовження ресурсу конструктивних елементів обладнання, що працює в умовах корозійно-механічного руйнування” (№ держреєстрації 0116U006340, 2016-2020 рр.), № Р 6.5–2019 “Оцінювання роботоздатності сталей для насосно-компресорних труб в робочих середовищах нафтогазовидобування та встановлення ступеня зміни їх властивостей при тривалій експлуатації” (№ держреєстрації 0119U101174, 2019 - 2020 рр.), П444–104/14 “Прискорені корозійні дослідження зварного сільфона” (№

держреєстрації 0115U004033, 2015-2016 рр.).

### **Основні наукові результати та їх практична значимість.**

Поданий на конкурс цикл праць складається з **39** праць, опублікованих з 2013 по 2020 р.р. Серед них **29** статей, **1** технологічний регламент та **1** патент України на винахід. Зокрема, **9** статей опубліковані у міжнародних журналах, які реферуються у базі SCOPUS. Загальна кількість цитування авторів згідно баз даних Web of Science **4**, Scopus **17**, Google Scholar **28**, загальний h-індекс дорівнює **2** (Web of Science), **4** (Scopus), **12** (Google Scholar).

Детально охарактеризуємо **найважливіші** здобутки циклу наукових праць “Наукові основи вибору сталей для сірководневих середовищ та розроблення методів їх протикорозійного захисту” кожного з претендентів:

*1. Дослідження взаємозв'язку між швидкістю окисно-відновних реакцій та наводнюванням сталей різної структури за наявності на поверхні сульфідів заліза у сірководневих середовищах та визначення їх опірності сірководневому корозійному розтріскуванню.*

**С.А. Галайчак** встановила окисно-відновні реакції Сульфуру у розчині натрію сульфідів на інертному склографітовому електроді [1, 2]. Виявлено, що на циклічних вольтамперограмах потенціали анодного окиснення десорбованого з металу водню та окиснення армко заліза до Fe(II) збігаються, що підтверджують також дослідження армко заліза і платини після наводнювання [3]. Ці результати вносять методичні корективи у проведення експериментів з різною швидкістю розгортки потенціалу: для металів, що наводнюються, залежності знімають починаючи з потенціалу нульового струму без катодної поляризації.

Оцінено вплив сірководню на катодні й анодні процеси, що протікають в хлорид- та ацетатвмісних середовищах на армко залізі і встановлено, що він має більший вплив на швидкість катодних реакцій, які зростають в 2,7...6,0 разів [5]. Формування піриту, троїліту і канзиту на армко залізі збільшує об'єм виділеного за катодної поляризації водню. Сульфідів, за винятком піриту, зменшують катодну перенапругу. Всі вони сприяють збільшенню об'єму виділеного водню, однак це не супроводжується відповідним підвищенням його наводнювання. На основі аналізу цих результатів зроблено висновок, що сульфідів переважно сповільнюють реакцію каталітичної рекомбінації атомів водню [6].

**С.А. Галайчак** встановлено вплив сульфідів заліза на швидкість окисно-відновних процесів та наводнювання сталей армко заліза, У8 і 45 різної структури. Зроблено висновок: вплив різних за складом сульфідів на швидкість корозії залежить від структури сталей – на армко залізі і сталі У8 вони переважно її зменшують, а на сталі 45 збільшують [7]. Наводнюванню перліту та сорбіту сталі У8 найбільше сприяє троїліт, а канзит зменшує його для трооститу та мартенситу на 30...35%, що свідчить про неоднозначний вплив сульфідів на ці процеси [8]. Найбільше наводнюється ферито-перлітна структура сталі 45, а сорбітна – в два рази менше. Пірит і троїліт сприяють більшому їх наводнюванню, ніж канзит. Найменше водню абсорбують троостит і мартенсит, а сульфідів на це практично не впливають [9-11]. Отже

наводнювання сталей У8 і 45 визначається не лише їх структурою, але й природою сульфідвмісних продуктів корозії на поверхні.

На основі аналізу впливу різних сульфідів заліза на швидкість корозії, водневу перенапругу та наводнювання вуглецевих сталей, доповнено відому схему механізму впливу сірководню на абсорбцію водню металами реакціями формування на поверхні різних за складом сульфідів, які впливають на швидкість рекомбінації атомів водню і відповідно на його молізацію та абсорбцію металами [12, 13].

Розроблені рекомендації щодо оцінювання роботоздатності втулок циліндрів штангових насосів за наявності у робочих середовищах сірководню та передані ТОВ «Універсальна бурова техніка». Для удосконалення методичних підходів до вибору матеріалів, що працюють у середовищах з різним вмістом хлоридів,  $H_2S$  та рН у ПрАТ «Конотопський арматурний завод» були використані результати корозійно-механічних властивостей та наводнювання сталей різної структури у сірководневих середовищах.

*2. Оцінювання ефективності металевих та лакофарбових покриттів для протикорозійного захисту сталей у сірководневих середовищах.*

**Дацком Б.М.** на основі вивчення електрохімічних властивостей сталі 20 із цинковими та алюмінієвими покриттями розроблено наукові основи нового електрохімічного графічно-аналітичного методу для визначення граничних розмірів пошкоджень в покриттях анодного типу, на які ще розповсюджується їх протекторний захист, критерієм якого є рівність катодних та анодних струмів. Встановлено, що за пошкодження електрометалізаційне алюмінієве покриття на сталі 20 проявляє захисну дію, як протектор за співвідношення площ оголеної сталі (дефекту) до покриття  $S_{ст}/S_{покp}$ : 0,92; 0,76 та 0,69 для модельної морської води, модельної морської води насиченої сірководнем та NACE відповідно. Експериментальна перевірка засвідчила, що похибка таких розрахунків складає 18...23% [14, 16, 25, 38].

Показано, що електрометалізаційний алюміній служить ефективним протектором для захисту від корозії гальванопар сталь 08X18H10T – сталь 20, сталь 08X18H10T – 09Г2С: швидкість корозії зменшується в модельній морській воді в ~ 20 раз, в насиченій сірководнем модельній морській воді в ~ 10 раз та в розчині NACE в ~ 4 рази [21, 23, 25, 38].

За вольтамперними залежностями **Дацком Б.М.** встановлено, що початковий період корозії покриття на основі алюмінію контролюється катодними процесами і характеризується на порядок меншими швидкостями корозії, ніж за гравіметричними довготривалими випробуваннями. Протягом перших 24 год сірководень сприяє зростанню катодних процесів і відповідно швидкості корозії на 60...75%. Це свідчить про вплив вихідних поверхневих сульфідних сполук на електродні процеси та їх подальшу трансформацію. Вперше визначено, що за довготривалої експозиції у модельній морській воді та хлоридно-ацетатному розчині сірководень практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі за рН 2,7...6,4. Показано, що нерозчинні продукти корозії внаслідок недостатньої адгезії з поверхнею не сприяють довготривалій пасивації електрометалізаційних та з розплаву

цинкових покриттів у модельній морській воді з сірководнем [14, 16, 25, 29-32, 38].

Вперше визначено вплив сірководню на протикорозійні властивості епоксидних, поліуретанових та модифікованих алкідних лакофарбових покриттів у хлоридно-ацетатних середовищах. Встановлено, що у модельній морській воді він знижує активний опір епоксидного покриття Vimpel® ероху SF mastic у ~2 рази і незначно впливає на ємність, а для Jotamastic 87GF він змінює їх значення на ~20...25%. В розчині NACE їх характеристики погіршуються, але протикорозійний захист забезпечується. Нанесення поліуретанового покриття Hardtop flexu на Jotamastic 87GF підвищує його протикорозійні властивості в 3...4 рази. Враховуючи дослідження впливу покриттів на опір сірководневу корозійному розтріскуванню зроблено висновок, що ефективним захистом від корозії за наявності механічних напружень в таких середовищах є епоксидні покриття [15, 19, 26, 33, 34].

**Дацком Б. М.** розроблено метод визначення напружень руйнування захисних покриттів на сталях за зміною електродного потенціалу зі зростанням навантажень у часі за сталої швидкості деформації  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Використовуючи залежності електродного потенціалу від величини механічних напружень показано, що електрометалізаційні алюмінієві, цинкові з розплаву та епоксидні покриття на сталі 20, починають руйнуватись за напружень 210...250, 275...320 та 350 МПа у середовищах модельної морської води, модельної морської води насиченої сірководнем та NACE відповідно. За напружень  $\sigma \geq 270$  МПа алюмінієве покриття втрачає адгезію до основи [18, 22, 28, 35-38].

Встановлено, що в насиченій сірководнем модельній морській воді, цинкові з розплаву та електрометалізаційні алюмінієві покриття підвищують опірність корозійному розтріскуванню на ~20% ( $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0,2} = 0,8$ ), а в розчині NACE – на ~15 та 30% до  $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0,2} = 0,8$  та 0,7 відповідно. Визначено, що лакофарбові покриття Jotamastic 87GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) та Jotamastic 87GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) + Hardtop Flexu ( $\delta = 50$  мкм) у цих середовищах підвищують опірність корозійному розтріскуванню на ~ 20% та 30% до  $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0,2} = 0,8$ , а Vimpel® ероху SF mastic ( $\delta \sim 900$  мкм) та комбіноване покриття електрометалізаційне алюмінієве з Jotamastic 87GF ( $\delta \sim 100$  мкм) або з Vimpel® ероху SF mastic ( $\delta \sim 100$  мкм) на 40...50% до  $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0,2} = 0,9$  [17, 21, 22, 24, 27, 30].

Розроблено рекомендації та технологічний регламент із застосування комбінованих покриттів для протикорозійного захисту металоконструкцій від сірководневої корозії для державного підприємства «Львівантикор» та ТОВ «Йотунгард Україна» [39].

**Висновки.** Підсумовуючи отримані авторами результати роботи, можна стверджувати, що циклом наукових праць “Наукові основи вибору сталей для сірководневих середовищ та розроблення методів їх протикорозійного захисту” встановлено взаємозв’язок між швидкістю окисно-відновних реакцій та наводнюванням сталей різної структури за наявності на поверхні сульфідів заліза та визначено ефективність різних методів протикорозійного захисту металоконструкцій в сірководневих середовищах, що дозволяє розширити спектр застосування вітчизняних сталей у сірководневих середовищах,

покращити їх експлуатаційні властивості нанесенням комбінованих покриттів, забезпечивши надійність і довговічність конструкцій газовидобувної галузі промисловості України.

Претенденти:

кандидат технічних наук,  
науковий співробітник  
відділу корозії та протикорозійного захисту  
ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України

Світлана Галайчак

кандидат технічних наук,  
науковий співробітник  
відділу корозії та протикорозійного захисту  
ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України

Богдан Дацко