

## ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ В СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. ХОМА<sup>1</sup>, Г. В. ЧУМАЛО<sup>1</sup>, Є. В. ХАРЧЕНКО<sup>2</sup>,  
Б. М. ДАЦКО<sup>1</sup>, В. Р. ІВАШКІВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Вармінсько-Мазурський університет в Ольштині, Польща

Досліджено корозійні та корозійно-механічні властивості сталі 20 з електродуговим алюмінієвим покритвом у хлоридно-сірководневих середовищах різної агресивності. Виявлено його підвищену корозійну тривкість у всіх середовищах. Встановлено, що сірководень практично не впливає на швидкість корозії покритву. Зафіксовано високу опірність сірководневому корозійному розтріскуванню сталі з алюмінієвим та комбінованим покритвами: електрометалізаційний алюмінієвий + поліуретановий Hardtop flexu. За повільного розтягу зразків з алюмінієвим покритвом у розчині НАСЕ визначено напруження, за яких він починає пошкоджуватись та повністю руйнується.

**Ключові слова:** сталь, алюмінієвий покритв, сірководневе середовище, корозійне розтріскування, корозійна тривкість.

Питання ефективності різних методів протикорозійного захисту металів у морських умовах є актуальним для газонафтовидобувної промисловості та будівництва морських платформ. Особливості корозії на морському шельфі викликані високою агресивністю середовища: як самої води, так і навколишньої атмосфери. У Чорному морі, починаючи з глибини 60 м, знаходиться сірководень, який полегшує перебіг і катодного, і анодного процесів корозії. На поверхні металу утворюються важкорозчинні сульфідні та підкислюється середовище. Сірководень не лише пришвидшує корозію металу, а й викликає сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН) та ініційоване воднем (ВІР).

Світовий досвід захисту бурових платформ [1] свідчить про можливість використання електрометалізаційного алюмінієвого покритву в поєднанні з полімерним. Зокрема, платформа Hutton TLP встановлена в британському секторі Північного моря з покритвом, газотермічно напиленим алюмінієм та поліуретаном. Через десять років експлуатації він не пошкодився навіть у зоні перемінного змочування. Наймасштабнішим став захист від корозії газу термічно напиленими покритвами платформи Troll, розрахованої на 50 років експлуатації. Загальна площа Al та AlMg покриттів понад 100 000 м<sup>2</sup>. Ефективно підвищити довговічність можна також кремнійорганічним просоченням [2].

Вплив сірководню на захисні властивості таких покриттів не досліджували. Тому важливо вивчити їх корозійні, корозійно-механічні, а також електрохімічні характеристики у середовищах з різними рН та вмістом сірководню. Це дасть змогу розробити технологію захисту і контролю металевих гідроконструкцій у цих умовах, щоб запобігти пошкодженням, підвищити надійність та продовжити терміни їх роботоздатності.

**Матеріали та методи.** Досліджували алюмінієві покриття, нанесені на зразки зі сталі 20 електродуговим напиленням ( $U = 30 \text{ V}$ ;  $I = 15 \text{ A}$ ; тиск повітря 6 atm; відстань до зразка 150 mm ( $\delta = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ), та комбіновані металополімерні: металізаційні алюмінієві, з епоксидним покритвом Jotamastic 87 GF виробництва норвезької фірми Jotun ( $\delta = 700 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Використовували стандартний розчин NACE (5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH, насичення H<sub>2</sub>S, pH 3...4, 22+3°C) та цей самий розчин без сірководню; модельну морську воду (ММВ): 3%-й розчин морської солі (mass.%):  $\leq 86,5 \text{ NaCl}$ ;  $\leq 1,5 \text{ Ca}^{2+}$ ;  $\leq 2,0 \text{ Mg}^{2+}$ ; нерозчинні у воді речовини  $\leq 3,0\%$ ; ММВ з вмістом 15 mg/l сірководню та насичену ним.

Корозійну тривкість покриттів вивчали масометричним методом [3]. Довготривалу корозійну міцність циліндричних зразків  $\varnothing 6,4 \text{ mm}$  з нанесеним на робочу частину покритвом – згідно зі стандартом NACE [4] та МР 185-86 [5] на установках Zst 3/3 під статичним одновісним навантаженням. Критерій опірності сірководневого корозійному розтріскуванню – порогове напруження  $\sigma_{th}$ , нижче від якого зразки не руйнувалися за бази випробувань 720 h.

Щоб визначити вплив деформації на алюмінієвий покриття, досліджували зразки в розчині NACE за повільного розтягу ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) з одночасним вимірюванням загального електродного потенціалу [6]. За характером зміни потенціалу в часі та його кореляцією із кривою розтягу встановлювали напруження, що відповідають різним пошкодженням покриття.

**Результати та їх обговорення.** Електрохімічними дослідженнями (експозиція 1 h) встановили (див. таблицю), що у ММВ з сірководнем та без потенціал сталі практично не змінюється, а швидкість корозії у другому випадку суттєво вища (у  $\sim 7$  разів). Тут зміна швидкості зумовлена зміною кисневої деполяризації на водневу, ефективність якої в околі потенціалу корозії менша. Зафіксували також падіння швидкості анодного процесу, що пов'язано з утворенням на поверхні сталі сульфідів. У розчині NACE потенціал сталі на 0,36 V від'ємніший, ніж у розчині 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH, а швидкість корозії в  $\sim 13$  разів вища.

#### Значення електродного потенціалу та швидкості корозії в різних розчинах

Середовище	pH	Потенціал електрода $E_{(H)}$ , V		Швидкість корозії, (mA/cm <sup>2</sup> )/(g/(m <sup>2</sup> ·h))	
		Al покриття	Сталь 20	Al покриття	Сталь 20
5% NaCl + 0,5% H <sub>3</sub> COOH	2,70	-0,484	-0,385	0,012/0,0403	0,010/0,1045
NACE	2,95	-0,486	-0,421	0,019/0,0638	0,133/1,3896
Морська вода	6,40	-0,595	-0,472	$4 \cdot 10^{-4}/0,0013$	0,014/0,1463
Морська вода + H <sub>2</sub> S <sub>(sat.)</sub>	4,00	-0,501	-0,477	$7 \cdot 10^{-4}/0,0024$	0,002/0,0209

**Примітка.** У чисельнику – електрохімічні дослідження, а в знаменнику – масометричні.

Відомо [7], що алюміній у водних розчинах сульфідів не утворює, тому сірководень не повинен суттєво впливати на його електродний потенціал та швидкість корозії. У розчинах NACE та 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH, pH яких приблизно однаковий, значення електродного потенціалу алюмінієвого покриття практично не відрізняються, однак, швидкість корозії у розчині NACE зростає на  $\sim 45\%$  (див. таблицю), що зумовлено здебільш підвищенням швидкості катодного процесу (рис. 1a; таблиця).

За насичення ММВ сірководнем потенціал алюмінієвого покриття зсувається в бік додатніших значень, а швидкість корозії зростає на ~75% (див. таблицю). Це викликано підвищенням швидкості електродних процесів, особливо катодного (рис. 1b).

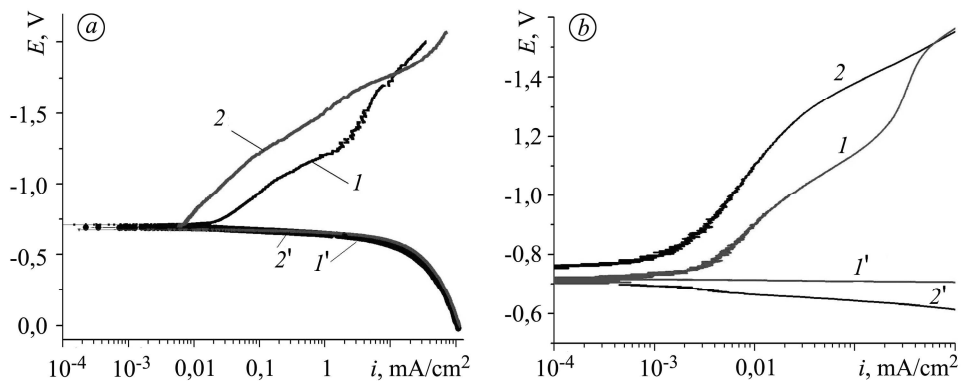


Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого покриття на сталі 20 у середовищах: *a* – NACE (*I*, *I'*), 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH (*2*, *2'*), а також у ММВ (*b*), насичений сірководнем (*I*, *I'*) та без нього (*2*, *2'*).

Fig. 1. Polarization curves of aluminum coating on 20 steel in environments: *a* – NACE (*I*, *I'*), 5% NaCl + 0.5% CH<sub>3</sub>COOH (*2*, *2'*), and *b* – sea water saturated with hydrogen sulfide (*I*, *I'*) and without it (*2*, *2'*).

Довготривалі випробування засвідчили, що швидкість корозії сталі з покритвом знижується в ~7,3 рази у ММВ, насичений сірководнем, та в ~1,7 рази у розчині NACE, ніж без покриття. Покриття не змінився навіть після 720 h витримки у морській воді, насичений сірководнем, та розчині NACE. Отже, він несуттєво впливає на швидкість корозії цих зразків (рис. 2). Випробування в середовищі NACE та цьому ж розчині без сірководню виявили практично однакову швидкість корозії впродовж всього періоду випробувань: 0,2375 та 0,2252 g/(m<sup>2</sup>·h) відповідно.

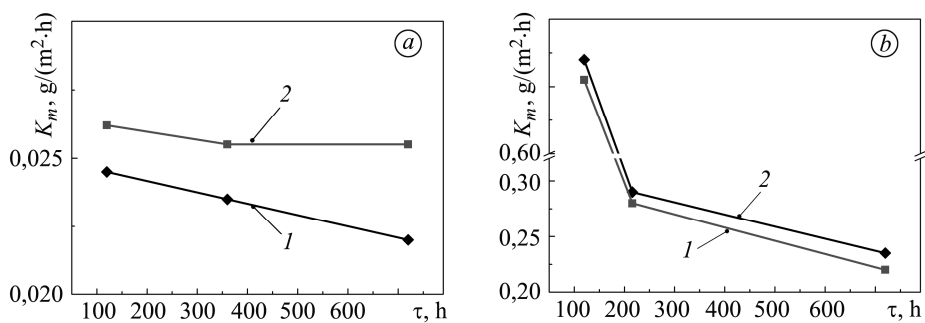


Рис. 2. Корозійна тривкість зразків з алюмінієвим покритвом у ММВ (*a*) та у розчині 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH (*b*): *1* – C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 0; *2* – насичення H<sub>2</sub>S.

Fig. 2. Corrosion resistance of samples with aluminum coating in model sea water (*a*) and 5% NaCl + 0.5% CH<sub>3</sub>COOH solution (*b*): *1* – C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 0; *2* – H<sub>2</sub>S saturation.

Така ж закономірність спостерігається і в ММВ, насичений сірководнем та без нього: швидкість корозії становить відповідно 0,0252 та 0,0228 g/(m<sup>2</sup>·h) після 720 h випробувань.

Дослідження на опірність корозійному розтріскуванню засвідчили, що після нанесення алюмінієвого покриття зразки не руйнуються в розчині NACE за  $\sigma =$

= 232 MPa ( $0,8\sigma_{0,2}$  сталі 20) упродовж бази випробувань. Порогові напруження для сталі у MMB, насиченій сірководнем, та середовищі NACE становлять відповідно  $0,7\sigma_{0,2}$  та  $0,6\sigma_{0,2}$ . Отже, алюмінієвий покриття підвищує опірність сталі до СКРН; за  $\sigma = \sigma_{th}$  у цих середовищах він не змінився.

Зразки з комбінованим покритвом (металізаційний алюмінієвий + Jotamastic 87GF) витримали базу випробувань за напружень  $0,9\sigma_{0,2}$  основного металу у морській воді, насиченій сірководнем, і розчині NACE (рис. 3). Тобто він виявив кращі захисні властивості, ніж алюмінієвий.

Рис. 3. Опірність корозійному розтріскуванню зразків зі сталі 20 без покриття (криві 1, 2); з алюмінієвим покритвом (3, 4) і з комбінованим: металізаційний алюмінієвий + епоксидний Jotamastic 87GF (5, 6); 1, 3, 5 – MMB + H<sub>2</sub>S; 2, 4, 6 – розчин NACE.

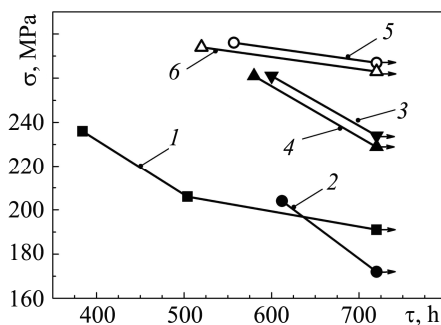
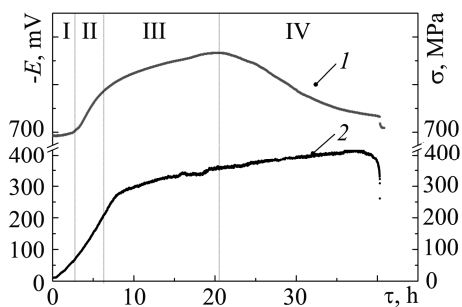


Fig. 3. Stress corrosion cracking resistance of 20 steel samples without coating (curves 1, 2); with aluminum coating (3, 4) and with combined coating: metallization aluminum + Jotamastic 87GF (5, 6); 1, 3, 5 – sea water + H<sub>2</sub>S; 2, 4, 6 – NACE solution.

Ступінь пошкодження алюмінієвого покриття за різних напружень оцінювали за залежностями  $E$ ,  $\sigma - \tau$  (рис. 4). За напружень до  $\sim 60$  MPa потенціал зразка з покритвом практично не змінюється, що свідчить про відсутність його пошкодження (крива 1, ділянка I). За подальшого зростання навантаження зміщується в бік від'ємніших значень (крива 1, ділянка II). При цьому основний метал деформується пружно, а поверхневі найслабші шари покриття починають руйнуватися в багатьох місцях. За напружень  $350 \geq \sigma \geq 220$  MPa пошкодження локалізуються в декількох місцях, що призводить до слабшої зміни потенціалу (крива 1, ділянка III). За напружень  $\sigma \geq 350$  тріщини в покритті досягають сталі і він починає відшаровуватись. Це супроводжується зміщенням потенціалу в бік додатніших значень (крива 1, ділянка IV). За повного руйнування зразка потенціал досягає  $-0,730 \pm \pm 0,010$  V, що відповідає потенціалу сталі за її спонтанного зламу [6].

Рис. 4. Характер зміни електродного потенціалу сталі 20 з металізаційним алюмінієвим покритвом (крива 1) та крива зміни напружень (2) за деформації  $10^{-6} s^{-1}$  у розчині NACE.

Fig. 4. Character of changing the electrode potential of 20 steel with metallization aluminum coating (curve 1) and a curve of stress changes (2) under strain  $10^{-6} s^{-1}$  in NACE solution.



Отже, електрохімічним методом встановлено, що за повільного розтягу ( $10^{-6} s^{-1}$ ) зразків у сірководневих середовищах алюмінієвий покриття починає руйнуватися за напружень  $\sim 60$  MPa. За подальшого їх зростання потенціал системи сталь–алюмінієвий покриття знаходиться на рівні  $\sim 800 \dots 850$  mV. Тобто за умови пошкодження покриття працюватиме як протектор відносно сталі. За навантажень  $\geq 290$  MPa алюмінієвий покриття відшаровується і втрачає захисні властивості.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що впродовж 1 h експозиції зразків зі сталі 20 з електродуговим алюмінієвим покритвом у модельній морській воді з сірководнем та без, розчинах NACE та 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH сірководень сприяє зростанню швидкості корозії на 45...75%. Надалі ця різниця нівелюється і він практично не впливає на корозію. Виявлено високу опірність СКРН зразків з алюмінієвим покритвом, які витримали базу випробувань (720 h) за напружень  $0,8\sigma_{0,2}$  сталі 20), що відповідає значенню 232 МПа у модельній морській воді, насиченій сірководнем, та розчині NACE. Комбінований покрив (електрометалізаційний алюмінієвий + епоксидний Jotamastic 87GF) виявив вищу опірність СКРН, ніж алюмінієвий ( $\sigma_{th} = 0,9\sigma_{0,2}$ ) сталі 20, у морській воді, насиченій сірководнем, і розчині NACE, та не відшарувався.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы коррозионные и коррозионно-механические свойства стали 20 с электродуговым алюминиевым покрытием в хлоридно-сероводородных средах различной агрессивности. Выявлена повышенная коррозионная его прочность во всех испытательных средах. Установлено, что сероводород практически не влияет на скорость коррозии покрытия. Зафиксирована высокая сопротивляемость сероводородному коррозионному растрескиванию стали 20 с алюминиевым и комбинированным покрытиями: электрометаллизация алюминия + полиуретановое Hardtop flexy. При медленном растяжении образцов с алюминиевым покрытием в растворе NACE определены напряжения, при которых покрытие начинает повреждаться и полностью разрушается.

*SUMMARY.* The corrosion and corrosion-mechanical behavior of the aluminum coating on the sheet 20 steel with an arc sprayed coating in corrosive environments, including hydrogen sulfide, are studied. The high corrosion resistance of the coating in all testing environments is shown. It is established that hydrogen sulfide practically has no effect on the corrosion rate of the coating. The high resistance to hydrogen sulfide corrosion cracking (SSCC) of 20 steel with aluminum coatings and with combined coatings: electro metallization aluminum + polyurethane Hardtop flexy is established. For the slow tension of the specimens with aluminum coating in the NACE solution the stresses at which the coating damages start and then complete failure of the specimen occurs, are determined.

1. *Bland J.* Corrosion Testing of Flame-Sprayed Coated Steel – A 19 Year Report. – Miami, FL: American Welding Society, 1974.
2. *Henriksen J. F., Anda O., Haagenrud S. E.* Results after 15 years of atmospheric exposure of metalized and/or painted carbon steel // Proc. 12<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Cong. & EuroCorr 92. – Finland. – 1992. – Vol. 1. – 469 p.
3. *Коррозия:* справ. изд. / Под. ред. Л. Л. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
4. *NACE Standard MR-0175-96.* Standard Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1996. – 30 p.
5. *Расчеты и испытания на прочность.* Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах. Методические рекомендации МР 185-86. – М.: ВНИИНМАШ, 1986. – 52 с.
6. *Похмурский В. И., Крохмальский А. М.* Электрохимические аспекты коррозионной усталости металлов // Коррозионная усталость металлов: Тр. I сов.-англ. сем. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 101–120.
7. *Лидин Р. А.* Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

Одержано 26.12.2014