

УДК 620.197

Г.В. Чумало¹, Б.М. Дацко¹, В.Р. Івашків¹, Р.М. Юркевич², В.С. Лужецький³¹Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів,²Національна академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, Львів³Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, Дрогобич

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ КОРОЗІЇ РІЗНОРОДНИХ СТАЛЕЙ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Досліджено швидкість контактної корозії гальванопар, які найчастіше використовують в нафтогазовій промисловості: сталь 20 – 08X18H10T, 09Г2С – 08X18H10T та сталь 20 – 09Г2С в модельній морській воді, модельній морській воді, насиченій сірководнем та розчині NACE за різного співвідношення площі анода та катода. Показано, що у гальванопарі сталь 20 - 09Г2С немає чіткого розмежування катод – анод. Встановлено тенденцію до зростання контактної корозії зі зростанням агресивності середовища (наявність сірководню та підвищення кислотності) для всіх гальванопар, що досліджувались. Показано, що контакт нержавіючої сталі і сталі 20 чи 09Г2С у сірководневих середовищах є небезпечним, оскільки збільшує швидкість контактної корозії у модельній морській воді, насиченій сірководнем у ~ 6,7 рази, а в розчині NACE у ~ 14 разів порівняно із швидкістю корозії у модельній морській воді. Аналогічна тенденція до зростання швидкості корозії за наявності сірководню спостерігається для сталей 20 та 09Г2С.

Ключові слова: сталь, гальванопара, швидкість корозії, сірководень.

Табл. 1. Рис. 7. Літ. 2.

Г.В. Чумало, Б.М. Дацко, В.Р. Івашків, Р.М. Юркевич, В.С. Лужецький ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ РАЗНОРОДНЫХ СТАЛЕЙ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Исследована скорость контактной коррозии гальванопар, которые чаще всего используют в нефтегазовой промышленности: сталь 20 - 08X18H10T, 09Г2С - 08X18H10T и сталь 20 - 09Г2С в модельной морской воде, модельной морской воде, насыщенной сероводородом и растворе NACE при разном соотношении площадей анода и катода. Показано, что в гальванопаре сталь 20 - 09Г2С нет четкого разграничения катод - анод. Установлена тенденция к росту контактной коррозии с увеличением агрессивности среды (наличие сероводорода и повышение кислотности) для всех гальванопар, что исследовались. Показано, что контакт нержавеющей стали и стали 20 или 09Г2С в сероводородных средах опасно, поскольку увеличивает скорость контактной коррозии в модельной морской воде, насыщенной сероводородом в ~ 6,7 раза, а в растворе NACE в ~ 14 раз по сравнению со скоростью коррозии в модельной морской воде. Аналогичная тенденция к росту скорости коррозии при наличии сероводорода наблюдается для сталей 20 и 09Г2С.

Ключевые слова: сталь, гальванопара, скорость коррозии, сероводород.

H.V. Chumalo, B.M. Datsko, V.R. Ivashkiv, R.M. Yurkevych, V.S. Luzhetskyy INVESTIGATION OF CONTACT CORROSION OF THE DIFFERENT TYPES OF STEELS IN HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENTS

The rate of contact corrosion of different types of steels that most commonly used in the oil and gas industry: 20 steel – 08Cr18Ni10Ti steel, 09Mn2Si steel – 08Cr18Ni10Ti steel and 20 steel - 09Mn2Si steel in model sea water, model sea water, saturated of hydrogen sulfide and NACE solution at the different ratio of anode and cathode area have been studied. It is shown that in the galvanic couples steel 20 - 09Mn2Si no clear distinction cathode - anode. It was shown the tendency to increase the contact corrosion with increasing aggressiveness of the environment (the presence of hydrogen sulfide and increasing the acidity) for all galvanic couples that were investigated. It has been shown that the contact of stainless steel and 20 steel or 09Mn2S steel in hydrogen sulfide environments 09Mn2S is dangerous, since it increases the contact corrosion rate in a model sea water saturated with hydrogen sulphide in ~ 6.7 times and in NACE solution in ~ 14 times as compared to the corrosion rate in the model seawater. A similar tendency to growth the rate of corrosion in the presence of hydrogen sulfide was observed for steels 20 and 09Mn2Si.

Key words: steel, galvanic couples, corrosion rate, hydrogen sulfide

Постановка проблеми. Оскільки сучасне обладнання, конструкції виготовляють переважно з різномірних матеріалів, то часто проявляється контактна корозія [1-3], особливо в хімічній, нафтогазовій та нафтопереробній промисловості. Слід відзначити, що контактної корозії не можна позбутися навіть тоді, коли конструкція виготовляється із однорідних металів, якщо використовується болтове з'єднання, паяння, зварка, тощо.

Тому актуальним залишається вивчення корозійно-електрохімічних властивостей різномірних сталей за їх контакту в агресивних середовищах. Це дозволить усунути небезпеку контактної корозії ще на стадії проектування.

Мета роботи - встановити вплив сірководню на корозійно-електрохімічні властивості різномірних сталей за їх контакту та різного співвідношення площ зразків.

Матеріали та методи досліджень. Досліджували швидкість контактної корозії масовим методом. Використовували зразки у вигляді пластин ($20 \times 30 \times 4$ мм). Пронумерувавши та зваживши, зразки розміщували в електролітичній комірці та закріплювали в клеммах один навпроти одного (рис. 1). Для досліджень обрано гальванопари, які найчастіше зустрічаються в нафтогазовій промисловості: сталь 20 – 08X18H10T, 09Г2С – 08X18H10T та сталь 20 – 09Г2С. Гальванопари розміщували в окремих комірках. Окрім цього досліджували швидкості корозії сталей 20 та 09Г2С. Співвідношення площ різномірних зразків ($S_1:S_2$): 1:1; 1:2 та 2:1. Дослідження проведено у модельній морській воді (ММВ), ММВ, насиченій сірководнем, та розчині NACE (5%-ий водний розчин NaCl + 0,5%-ий CH_3COOH , насичення H_2S , pH 3...4, $22 \pm 3^\circ \text{C}$).

З'єднавши попарно пластини, відзначали початок досліду. Через 360 годин всі зразки виймали, промивали проточною водою, висушували та видаляли продукти корозії. Зразки зі сталі 20 та 09Г2С (аноди) зважували та розраховували швидкість корозії. Електрохімічні дослідження виконано за допомогою потенціостата П-5827М.

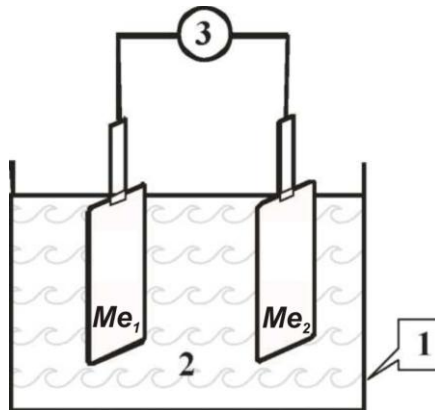


Рис. 1. – Схема моделі корозійного гальванічного елемента:
1 - склянка; 2 – розчин; 3 – мікроамперметр.

Результати досліджень та їх обговорення.

Встановлено, що швидкість корозії сталей 20 та 09Г2С зростає з підвищенням агресивності середовища (рис. 2). Електрохімічні дослідження (табл.) показали, що потенціал корозії сталі 09Г2С у ММВ є дещо від'ємніший ніж сталі 20, отже у даному середовищі сталь 09Г2С може бути анодом. У ММВ, насиченій сірководнем, та розчині NACE потенціали корозії обох сталей практично однакові. Візуально встановлено, що на обох зразках (сталь 09Г2С та сталь 20) за їх контакту відбувається пухиріння від наводнювання та утворюються продукти корозії в усіх досліджуваних середовищах, тобто в досліджених сталях не проходить чіткого розмежування катодних та анодних процесів.

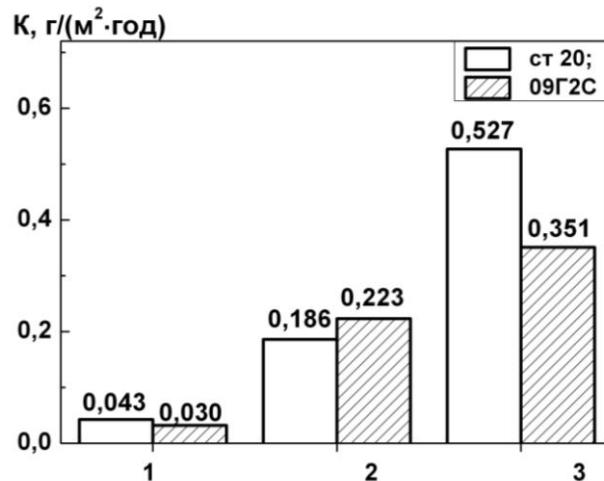


Рис.2. – Швидкість корозії сталей 20 та 09Г2С за відсутності контакту:
1 – ММВ; 2 – ММВ, насичена H_2S ; 3 – розчин NACE.

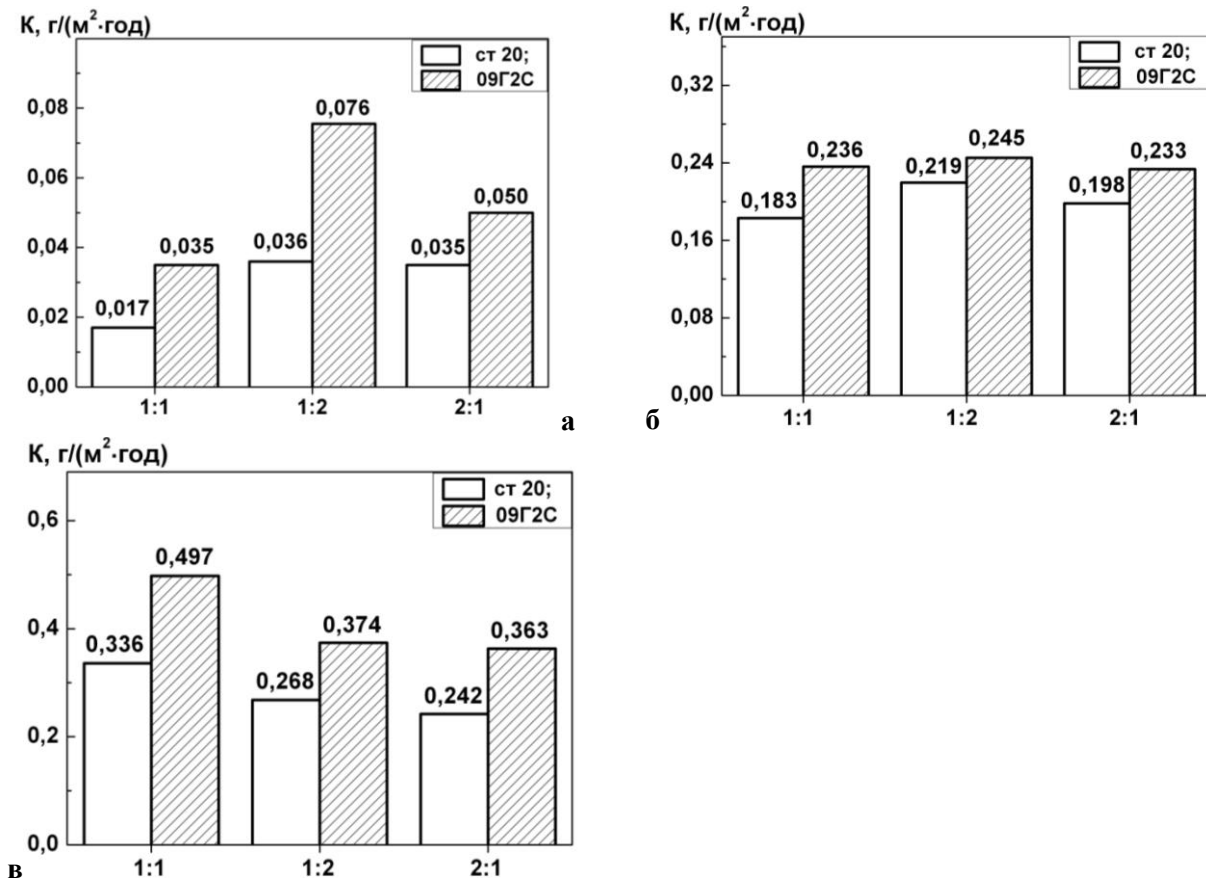


Рис. 3. – Швидкість корозії сталей 20 та 09Г2С за контакту та різних співвідношень площ анода та катода: а – ММВ; б – ММВ насичена H₂S; в – розчин NACE

В ММВ контакт сталей 20 та 09Г2С призводить до зменшення швидкості корозії маловуглецевої сталі в $\sim 1,2 \dots 2,5$ рази та збільшення в $\sim 1,2 \dots 2,5$ рази низьколегованої залежно від співвідношення площ зразків (рис.3а). Швидкість корозії досліджуваної гальванопари у ММВ, насиченій сірководнем, за усіх співвідношень площ зразків ($S_{20}:S_{09Г2С} - 1:1, 1:2, 2:1$) відрізняються незначно порівняно з їх показниками корозії без контакту (рис.2,3б). У стандартному розчині NACE за контакту ($S_{20}:S_{09Г2С} - 1:1$) швидкість корозії сталі 20 зменшується в $\sim 1,6$ рази, а 09Г2С зростає в $\sim 1,4$ рази (рис.3в).

У гальванопарі 09Г2С – 08Х18Н10Т анодом є сталь 09Г2С. За співвідношення $S_a : S_k = 1:1$ швидкість її корозії найнижча в ММВ, у ММВ + H₂S_{нас.} в $\sim 3,4$ рази, а розчині NACE в $\sim 12,4$ разів вища, ніж у ММВ (рис.4). Встановлено, що у ММВ за контакту зразків зі сталі 09Г2С та 08Х18Н10Т однакової площі швидкість корозії низьколегованої сталі зростає в $\sim 2,0$ рази порівняно з такою за відсутності контакту. У ММВ, насиченій сірководнем, швидкість корозії низьколегованої сталі у контакті зі сталлю 08Х18Н10Т практично така ж як і за відсутності контакту. У розчині NACE швидкість корозії низьколегованої сталі за контакту зі сталлю 08Х18Н10Т зростає в $\sim 2,1$ рази порівняно з такою за відсутності цього контакту (рис.2,4в).

Із збільшенням площі катода в два рази, порівняно з площею анода, швидкість контактної корозії зростає: у ММВ в 1,6 рази; у ММВ, насиченій сірководнем, в 1,13 рази та розчині NACE в 1,14 рази порівняно зі швидкістю корозії за співвідношення площ $S_{09Г2С} : S_{08Х18Н10Т} - 1:1$. При зменшенні площі катода в два рази порівняно з площею анода спостерігається тенденція до зниження швидкості контактної корозії: в 1,1 рази у ММВ; в 1,1 рази у ММВ, насиченій сірководнем та 1,4 рази у розчині NACE (рис.4).

У гальванопарі сталь 20 – 08Х18Н10Т анодом є сталь 20. У ММВ швидкість корозії цієї сталі найнижча і складає 0,065 г/(м²·год.); у ММВ + H₂S(нас.) цей показник вищий в $\sim 1,7$ рази, а в розчині NACE він в $\sim 10,5$ разів перевищує швидкість корозії в ММВ (рис.4).

За контакту зразків зі сталі 20 та 08Х18Н10Т однакової площі швидкість корозії вуглецевої сталі у ММВ зростає в $\sim 1,6$ рази, а в розчині NACE швидкість корозії сталі 20 за контакту зі сталлю 08Х18Н10Т зростає в $\sim 1,3$ рази порівняно з такою за відсутності контакту.

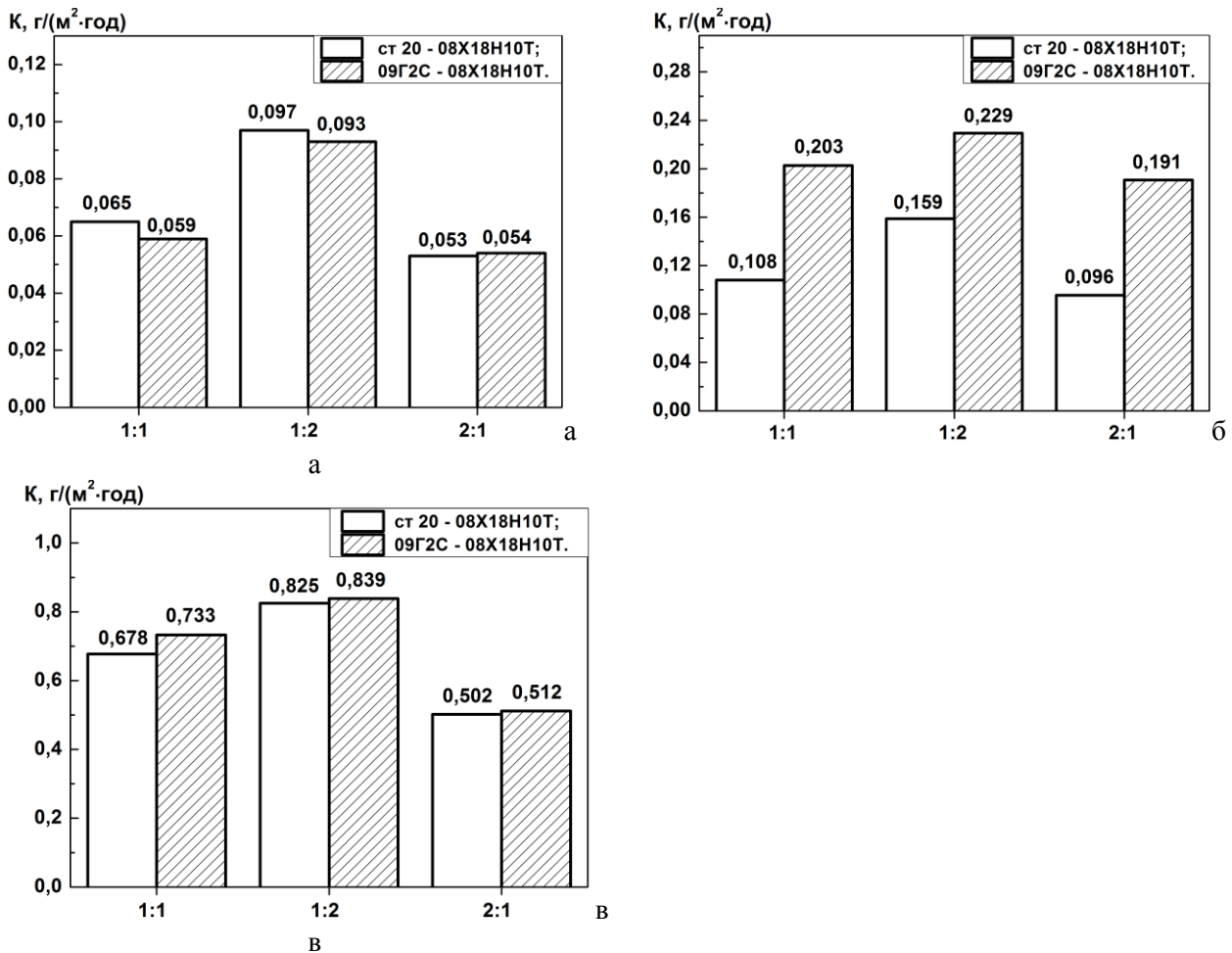


Рис. 4.– Швидкість корозії сталей 20 та 09Г2С за контакту зі сталлю 08X18H10Т та різних співвідношень площ анода та катода: а – ММВ; б – ММВ насичена H₂S; в – розчин NACE.

Зі зростанням площі катода в два рази відносно площі анода швидкість корозії сталі 20 в ММВ зростає в ~ 1,5 рази, в ММВ, насиченій сірководнем у ~1,9 рази та розчині NACE в ~ 1,2 рази порівняно з такою за співвідношення площ анода та катода 1:1. Зі зменшенням площі катода в два рази порівняно з площею анода спостерігається тенденція до зниження швидкості контактної корозії. У ММВ, ММВ, насиченій сірководнем, та розчині NACE вона складає відповідно 0,053 г/(м²·год.), 0,096 г/(м²·год.) та 0,502 г/(м²·год.), що в 1,2 ; 1,13 та 1,6 рази менше, ніж при співвідношенні площ катода та анода 1:1.

Короткотривалі електрохімічні дослідження підтверджують тенденцію до зростання контактної корозії зі зростанням концентрації сірководню.

Таблиця 1

Потенціали корозії сталей та гальванопар у різних середовищах

Сталі	Середовище		
	ММВ	ММВ+H ₂ S	NACE
	E, мВ		
Ст20	- 0,632	- 0,687	- 0,635
09Г2С	- 0,652	- 0,690	- 0,642
08X18H10Т- Ст20	- 0,605	- 0,675	- 0,605
08X18H10Т- 09Г2С	- 0,632	- 0,680	- 0,615
Ст20- 09Г2С	- 0,655	- 0,695	- 0,652

Електрохімічними дослідженнями встановлено (рис.5), що у ММВ на катодних кривих спостерігається граничний дифузійний струм кисневої деполяризації. Відповідно, у ММВ швидкість корозії, як самих сталей 09Г2С та сталі 20, так і їхніх гальванопар із сталлю 08Х18Н10Т визначається швидкістю катодного процесу, яка залежить від швидкості дифузії кисню в розчині до поверхні електрода

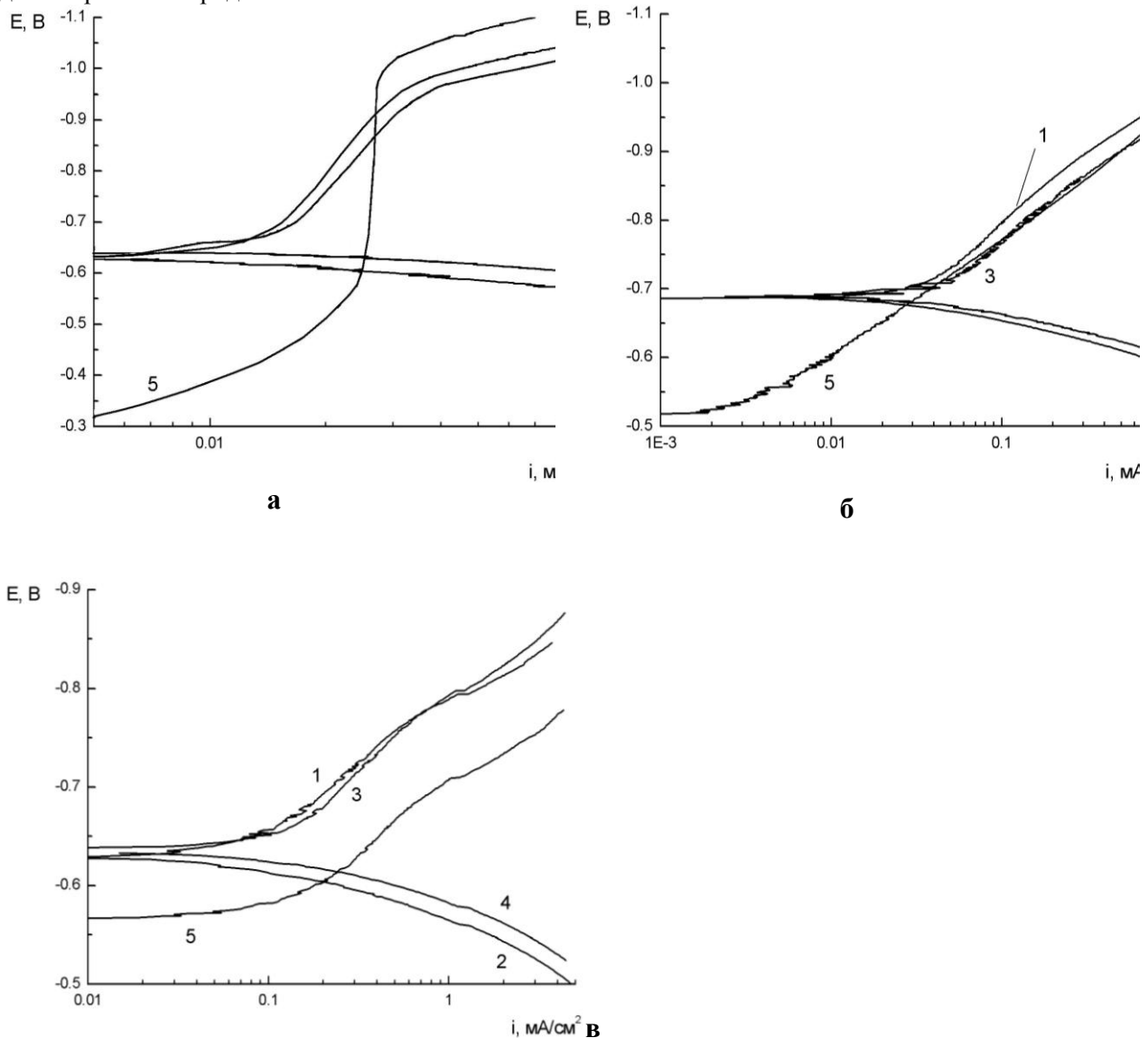


Рис.5. – Поляризаційні криві сталі 20 (1,2), 09Г2С (3, 4) та 08Х18Н10Т (5) за температури 20°C і швидкості розгортки 1 мВ/с : а– ММВ; б– ММВ, в – розчин NACE.

У сірководневих розчинах для досліджених сталей характерна воднева деполяризація (рис.5). Це зумовлено підкисленням середовищ та відсутністю у них кисню. Зростання ефективності катодного процесу у ММВ, насиченій сірководнем, та розчині NACE призводить до зростання як швидкості корозії сталей у цих середовищах так і швидкості корозії гальванопар.

Як вже згадувалось, згідно з даними таблиці для сталі 09Г2С спостерігається від'ємніший потенціал корозії, ніж для сталі 20, отже теоретично ця сталь у гальванопарі сталь 20 - 09Г2С може бути анодом. Однак у реальних умовах на обох електродах гальванопари сталь 20- 09Г2С спостерігалось пухиріння від наводнювання та зменшення маси електродів. На цих сталях поперемінно протікають катодні і анодні процеси. Контакт нержавіючої сталі і будь якої із вказаних сталей є небезпечним у досліджуваних середовищах, оскільки швидкість корозії гальванопар 08Х18Н10Т- сталь 20 та 08Х18Н10Т- 09Г2С зростає у ~ 2 рази порівняно із швидкостями корозії сталей зокрема, що є анодами.

Висновки. Встановлено тенденцію до зростання контактної корозії зі зростанням агресивності середовища: ММВ – ММВ+Н₂С насичення – розчин NACE для всіх гальванопар, що

досліджувались. Аналогічна тенденція спостерігається для сталей 20 та 09Г2С за відсутності контакту.

Показано, що у гальванопарі сталь 20 - 09Г2С немає чіткого розмежування катод – анод, тому подання цих сталей не повинно викликати загрозу контактної корозії.

Показано, що контакт нержавіючої сталі і сталі 20 чи 09Г2С у досліджуваних середовищах є небезпечним, оскільки збільшує швидкість контактної корозії.

Спостерігається загальна тенденція до зростання швидкості контактної корозії при збільшенні площі катода та її зниження при зменшенні площі катода.

Література:

1. *Петров Л. Н.* Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов / Л. Н. Петров, Н. Г. Сопрунок. – Киев: Наукова думка, 1991. – 214 с.
2. *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – Москва: Металлургия, 1970. – 448 с.
3. *Коррозия:* Справ. изд. / Под. ред. Л. Л. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

СИРОТЮК Андрій Михайлович, д-р техн. наук, ст. наук. співр., ст. наук. спроб. відділу фізичних основ руйнування та міцності матеріалів в агресивних середовищах Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України;

ТКАЧУК Юлія Миколаївна, доцент кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування Луцького національного технічного університету, канд. техн. наук, доцент.

Стаття надійшла до редакції 25.08.2016.