

УДК 620.197

Г.В. Чумало<sup>1</sup>, М.М. Студент<sup>1</sup>, Є.В. Харченко<sup>2</sup>, В.М. Палюх<sup>2</sup><sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка»**ВПЛИВ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ**

Досліджено захисні властивості покриттів, нанесених на трубні сталі 17Г1СУ та сталь 20 в середовищах різної агресивності. Встановлено, що з нанесенням покриття Vimpel® епоxy SF mastic та епоксидного Jotamastic GF + Hardtop flexu (поліуретанове) опірність корозійному розтріскуванню сталей зростає: порогові напруження підвищились з  $0,6 \sigma_{0,2}$  основного металу до  $0,8 \sigma_{0,2}$ .

Показано, що поліуретанове покриття Hardtop flexu можна використовувати не тільки як зовнішній захисний шар для епоксидного покриття але і як самостійне покриття у середовищі морської води, насиченої сірководнем і у більш агресивному середовищі NACE та за впливу розтягуючих напружень ( $0,8 \sigma_{0,2} = 284 \text{ МПа}$  для сталі 17Г1СУ). Випробування зразків з комбінованими покриттями (гаряче цинкове + Hardtop Flexu, металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexu, металізаційне алюмінієве + Vimpel® епоxy SF mastic, нанесені на сталь 20) показали підвищення опірності сірководневою корозійному розтріскуванню під напруженням у досліджуваних середовищах порівняно з такими без покриттів. Так, з нанесенням комбінованого покриття порогові напруження зросли з  $0,65 \sigma_{0,2}$  (для сталі 20 без покриття у середовищі модельної морської води, насиченої сірководнем) до  $0,8 \sigma_{0,2}$  у всіх випробувальних середовищах.

Ключові слова: покриття, сталь, сірководень, порогові напруження.

Рис. 2. Літ. 6

Г.В. Чумало<sup>1</sup>, М.М. Студент<sup>1</sup>, Є.В. Харченко<sup>2</sup>, В.М. Палюх<sup>2</sup><sup>1</sup>Фізико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины<sup>2</sup>Национальный университет «Львовская политехника»**ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ.**

Исследовано защитные свойства покрытий, нанесенных на трубные стали 17Г1С и сталь 20 в средах различной агрессивности. Установлено, что с нанесением покрытия Vimpel® епоxy SF mastic и епоксидного Jotamastic GF + Hardtop flexu (полиуретановое) сопротивляемость коррозионному растрескиванию сталей растет: пороговые напряжения повысились с  $0,6 \sigma_{0,2}$  основного металла до  $0,8 \sigma_{0,2}$ .

Показано, что полиуретановое покрытие Hardtop flexu можно использовать не только как внешний защитный слой для епоксидного покрытия но и как самостоятельное покрытие в среде морской воды, насыщенной сероводородом и в более агрессивной среде NACE и при воздействии растягивающих напряжений ( $0,8 \sigma_{0,2} = 284 \text{ МПа}$  для стали 17Г1С). Испытания образцов с комбинированными покрытиями (горячее цинковое + Hardtop Flexu, металлизационное алюминиевое + Hardtop Flexu, металлизационное алюминиевое + Vimpel® епоxy SF mastic нанесенные на сталь 20) показали повышение сопротивляемости сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением в исследуемых средах по сравнению с таковыми без покрытий. Так, с нанесением комбинированного покрытия пороговые напряжения выросли с  $0,65 \sigma_{0,2}$  (для стали 20 без покрытия в среде морской воды, насыщенной сероводородом) до  $0,8 \sigma_{0,2}$  во всех испытательных средах.

Ключевые слова: покрытие, сталь, сероводород, пороговые напряжения.

Рис. 2. Лит.6

H.V. Chumalo<sup>1</sup>, M.M. Student<sup>1</sup>, Ye.V. Kharchenko<sup>2</sup>, V.M. Palyukh<sup>2</sup><sup>1</sup>Karpenko Phisico –Mechanical Institute of NAS of Ukraine<sup>2</sup>National University "Lviv Polytechnic"**INFLUENCE OF PROTECTING COATINGS ON CORROSION-MECHANICAL DAMAGE OF PIPE STEELS**

Protective properties of coatings deposited on 17G1C pipe steel and 20 pipe steel in different aggressive media have been investigated. It has been established that with the coating of Vimpel® epoxy SF mastic and epoxy Jotamastic GF + Hardtop flexu (polyurethane) resistance to corrosion cracking of steels grows: threshold stresses increased from  $0.6 y_{0,2}$  of the base metal to  $0,8 y_{0,2}$ . It has been shown that the Hardtop flexu polyurethane coating can be used not only as an external protective layer for epoxy coating but also as an independent coating in an environment of seawater saturated with hydrogen sulfide and in a more aggressive environment NACE and under the influence of tensile stresses ( $0.8 y_{0,2} = 284 \text{ МПа}$  for steel 17G1C). Test specimens with combined coatings (Hot Zinc + Hardtop Flexu and Metallized Aluminum + Hardtop Flexu applied to steel 20) showed an increase in the resistance to hydrogen sulfide stress corrosion cracking in the investigated media compared to those without coatings. Thus, with the application of the combined coating, threshold stresses increased from  $0.65 y_{0,2}$  (for steel without coating in seawater saturated with hydrogen sulfide) to  $0.8 y_{0,2}$  in all test media.

Keywords: coating, steel, hydrogen sulfide, threshold stresses.

Fig. 2. Ref.6

**Постановка проблеми.** В процесі експлуатації газонафтовидобувне обладнання та гідроконструкції зазнають одночасної дії як статичних так і змінних навантажень та агресивного

середовища – морської води, іноді з домішками сірководню, який пришвидшує загальну корозію, може викликати розтріскування металу, ініційоване воднем розтріскування (ВІР) та сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН). Пошкодження обладнання призводять до значних матеріальних втрат та екологічних катастроф. Дослідження ефективності різних методів протикорозійного захисту металів у агресивних середовищах є актуальним для газонафтовидобувної промисловості та для будівництва морських платформ. Вирішення цієї проблеми дозволить запобігти пошкодженням, підвищить надійність та продовжить терміни роботоздатності обладнання та гідроконструкцій. Найбільш поширеним методом захисту металевих конструкцій від морської корозії є нанесення на їхню поверхню лакофарбових матеріалів. Окрім цього, популярним методом захисту є нанесення газотермічних покриттів. Так, норвезький інститут досліджень атмосфери опублікував результати досліджень сталі з покриттям в зоні припливу: 160-мікронне покриття з газотермічно напиленого алюмінію показало сліди корозії через 14,5 років [1]. Британським стандартом BS 5493 зафіксовано, що газонапилене алюмінієве покриття товщиною 100 мкм з просоченням забезпечує стійкість до корозії в зоні ватерлінії на термін не менше 20 років [2-4]. З огляду на високі захисні властивості компанія Copaco та інші газовидобувні компанії рекомендують використання газотермічних покриттів для конструкцій в Північному морі та Мексиканській затоці [5].

**Мета роботи** - встановити захисні властивості лакофарбових епоксидних, поліуретанових та комбінованих покриттів, нанесених на трубні сталі у хлоридно-сульфідних середовищах.

**Матеріали та методика експерименту.** Досліджували покриття на основі фарби Vimpel® ероху SF mastic вітчизняного виробника НВП «ВИМПЕЛ» ТОВ, м. Одеса. Фарба є суспензією алюмінієвої пудри, пігментів та спеціальних адитивів в суміші епоксидних смол і реактивного розріджувача з додаванням амінового затверджувача без органічних розчинників. Фарба розроблена для нанесення методом безповітряного розпилення. В лабораторних умовах фарбу наносили за допомогою пензля і шпателя. Перед нанесенням фарби ретельно перемішували основу з затверджувачем у масовому співвідношенні 15 : 5.

Досліджували покриття виробництва норвезької фірми Jotun – Jotamastic 87 GF. Це двохкомпонентне, абразивно стійке епоксидне покриття серії Mastic з додаванням скляних лусочок, що покращує абразивну стійкість та міцність покриття; використовується разом із затверджувачем у масовому співвідношенні 6 : 1. Jotamastic 87 GF можна використовувати як самостійне покриття, так і разом з різними ґрунтами та фінішними покриттями, зокрема Hardtop Flexu. Досліджували також поліуретанове покриття Hardtop flexu як самостійне.

Цинкові покриття наносили методом гарячого цинкування шляхом занурення зразків зі сталі 20 (30×40×3 мм) в розплав цинку за температури 590°C. Товщина покриття складала  $100 \pm 10$  мкм. Алюмінієві покриття наносили на зразки зі сталі 20 методом електродугового напилення ( $U = 30В$ ;  $I = 150А$ ; тиск повітря 6 атм; відстань до зразка 150 мм). Товщина покриття  $200 \pm 10$  мкм.

Досліджували комбіновані покриття: гаряче цинкове + Hardtop Flexu (100мкм) та металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexu (100мкм), металізаційне алюмінієве + Vimpel® ероху SF mastic (100мкм).

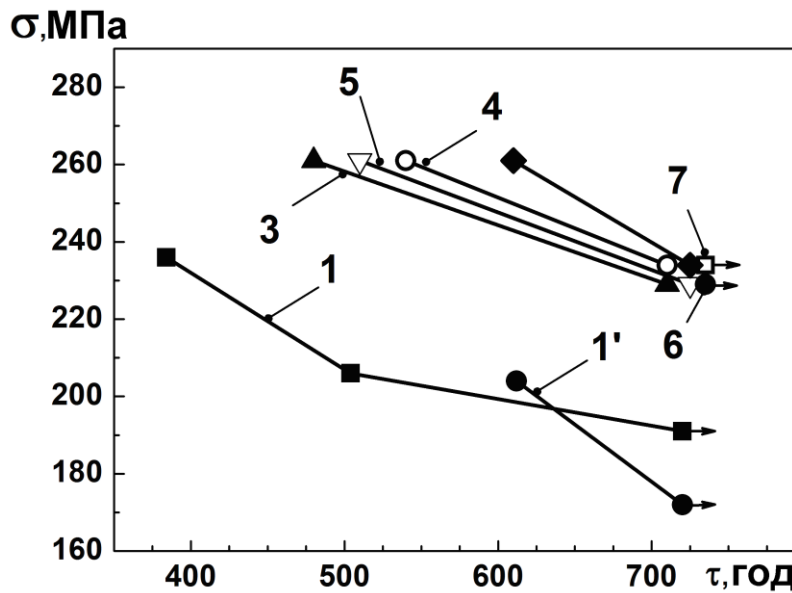
Для досліджень використовували стандартний розчин NACE (5%-ий водний розчин NaCl + 0,5%-ий CH<sub>3</sub>COOH, насичення H<sub>2</sub>S, рН 3...4, 22+3°C); – модельну морську воду (ММВ) – 3% розчин морської солі, мас. %: NaCl ≤ 86,5; Ca 2+ ≤ 1,5; Mg 2+ ≤ 2,0; K+ ≤ 1,11; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 7,68; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≤ 0,41; інші ≤ 0,8; – ММВ, насичену сірководнем;

Довготривалу корозійну міцність циліндричних зразків діаметром 6,4 mm з нанесеним на робочу частину покриттям досліджували на установках Zst 3/3 під статичним одновісним навантаженням.

**Результати дослідження.** Досліджено опірність корозійному розтріскуванню під статичним навантаженням циліндричних зразків зі сталі 20 з нанесеними на робочу поверхню покриттями: гаряче цинкове + поліуретанове Hardtop flexu, електрометалізаційне алюмінієве + поліуретанове Hardtop flexu та електрометалізаційне алюмінієве + Vimpel® ероху SF mastic (рис.1). Дослідження проведено у ММВ, насиченій сірководнем та розчині NACE. Початкові напруження склали  $0,8 \sigma_{0,2}$  основного металу – сталі 20 ( $\sigma_{0,2} = 290$  МПа), що відповідає 232 МПа.

Всі зразки вистояли базу випробувань (720 год.) і не зруйнувалися. Випробування зразків з комбінованими покриттями показали підвищення опірності СКРН у досліджуваних середовищах порівняно з такими без покриттів. Так, з нанесенням комбінованого покриття порогові

напруження зросли з  $0,65\sigma_{0,2}$  (для сталі 20 без покриття у середовищі ММВ, насиченої сірководнем) та  $0,6\sigma_{0,2}$  (для розчину NACE) до  $0,8\sigma_{0,2}$  у всіх випробувальних середовищах.

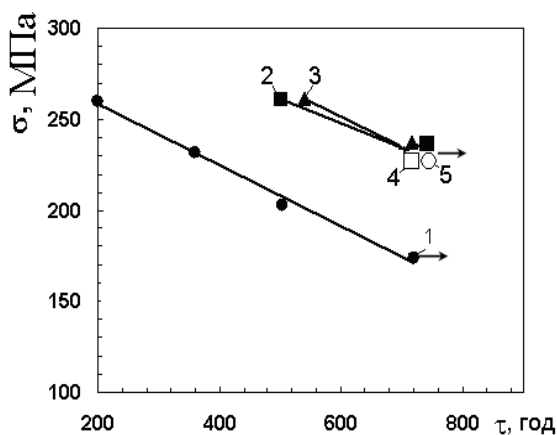


**Рис. 1.** Опірність корозійному розтріскуванню зразків зі сталі 20 без покриття у ММВ, насиченій сірководнем (1) та розчині NACE (1') і з комбінованими покриттями: гаряче цинкове + Hardtop Flexy (2, 3) та металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexy (4,5); металізаційне алюмінієве + Vimpel® епоxy SF mastic: 2,4,6 - ММВ+H<sub>2</sub>S; 3,5,7- NACE., 6,7 – NACE, ММВ+H<sub>2</sub>S

Отже, такі комбіновані покриття доцільно використовувати у агресивних сірководневих середовищах та за впливу розтягуючих напружень хоча б локально. Це можуть бути місця можливого відшарування металевого покриття як це ми спостерігали у випадку електрометалізаційного алюмінієвого покриття у насиченому сірководнем 5% NaCl та дії статичних навантажень [6].

Досліджено опірність корозійному розтріскуванню (рис.2) під статичним навантаженням циліндричних зразків зі сталі 20 з нанесеним на робочу поверхню покриттями: Jotamastic GF (500 мкм) + Hardtop flexy ( 50мкм) та Vimpel® епоxy SF mastic (900мкм). Товщина покриття вибиралась згідно рекомендацій виробника. Дослідження проведено у ММВ, насиченій сірководнем та розчині NACE за напружень  $0,8\sigma_{0,2}$  основного металу – сталі 20 ( $\sigma_{0,2} = 290$  МПа), що відповідає 232 МПа. Встановлено, що всі зразки вистояли базу випробувань і не зруйнувалися в обох випробувальних середовищах.

Слід зазначити, що з нанесенням покриття опірність корозійному розтріскуванню зростає: порогові напруження підвищились з  $0,6\sigma_{0,2}$  основного металу до  $0,8\sigma_{0,2}$ .



**Рис. 2.** Опірність корозійному розтріскуванню під напруженням зразків зі сталі 20 без покриття у ММВ, насиченій сірководнем (1); з покриттями: Jotamastic GF+Hardtop Flexy у ММВ, насиченій сірководнем (2) та розчині NACE (3); Vimpel® епоxy SF mastic (4, 5) відповідно.

Досліджено поліуретанове покриття Hardtop flexu товщиною 100, 200, 300 мкм, нанесене на зразки з трубної сталі 17Г1СУ ( $\sigma_{0,2} = 355$  МПа) та зварне з'єднання цієї сталі, виконане електродом УОНІИ 13/55Р, у середовищі морської води, насиченої сірководнем і розчині NACE та за впливу розтягуючих напружень ( $0,8 \sigma_{0,2}$  основного металу).

Зразки вистояли базу випробувань і не зруйнувалися в обох середовищах. Отже, поліуретанове покриття Hardtop flexu можна використовувати не тільки як зовнішній захисний шар для епоксидного покриття, але і як самостійне покриття у середовищі морської води, насиченому сірководнем і у більш агресивному середовищі NACE та за впливу розтягуючих напружень. ( $\sigma \leq 0,8 \sigma_{0,2} = 284$  МПа).

**Висновки.** Встановлено, що нанесення покриття Vimpel® ероху SF mastic (900 мкм) та Jotamastic GF (500 мкм + Hardtop flexu (50 мкм) на трубну сталь підвищує опірність корозійному розтріскуванню у сірководневих середовищах: порогові напруження зростають з  $0,6 \sigma_{0,2}$  основного металу до  $0,8 \sigma_{0,2}$ . Це підтверджує можливість застосування таких покриттів для захисту обладнання, що працює в сірководневих середовищах за розтягуючих напружень.

Випробування зразків з комбінованими покриттями (гаряче цинкове + Hardtop Flexu (100 мкм), металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexu (100 мкм), та металізаційне алюмінієве + Vimpel® ероху SF mastic (100 мкм) нанесені на сталь 20 також показали підвищення опірності СКРН у досліджуваних середовищах порівняно з такими без покриттів. Так, з нанесенням комбінованого покриття порогові напруження зросли з  $0,65 \sigma_{0,2}$  (для сталі 20 без покриття у середовищі морської води, насиченої сірководнем) до  $0,8 \sigma_{0,2}$  у всіх випробувальних середовищах.

Отже, комбіновані покриття з меншою товщиною полімерного покриття доцільно використовувати у агресивних сірководневих середовищах та за впливу розтягуючих напружень.

Показано, що поліуретанове покриття Hardtop flexu можна використовувати не тільки як зовнішній захисний шар для епоксидного покриття але і як самостійне покриття у сірководневих середовищах та за впливу розтягуючих напружень.

#### Література:

1. Henriksen J.F., Anda O., Haagenrud S.E.. Results After 15 Years of Atmospheric Exposure of Metalized and/or Painted Carbon Steel / Proc. of 12th Scandinavian Corrosion Cong. & EuroCorr 92, Finland, vol. 1, paper no. 5-B-5 (1992), p.469.
2. British Standard BS 5493. Protective Coating of Iron and Steel Structures Against Corrosion/ London, UK: British Standards Institute, 1977.
3. Kain R.M., Baker E.A. Marine Atmospheric Corrosion Museum Report on the Performance of Thermal Spray Coatings on Steel / ASTM Report STP 947 (Philadelphia, PA: ASTM, 1987), p. 211.
4. Townsend H.E, MP 32, 4 (1993): p. 68.
5. Conoco Norway Inc., P.O. Box 488, N-4001, Stavanger, Norway.
6. Захисні властивості покриттів на основі алюмінію в сірководневих середовищах /М. Хома, Г Чумало, Є. Харченко, Б. Дацко, В. Івашків // Фіз.- хім. механіка матеріалів. – 2015. – № 6. – С.100 –104.

#### РЕЦЕНЗЕНТ:

**БЛІЙ Лєвкo Мìхaйлoвич** - старший науковий співробітник відділу фізико – хімічних методів протикорозійного захисту металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, канд. техн. наук.

Стаття надійшла до редакції 05.12.2018