

ВИЗНАЧЕННЯ РОБОТОЗДАТНОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ ТА КОРОЗИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

© Дацко Б. М., 2018

Досліджено вплив сірководню на захисні властивості цинкового покриття, отриманого з розплаву на сталі 20. Встановлена швидкість корозії сталі 20 та цинкового покриття у морській воді за наявності різного вмісту сірководню та розчину NACE швидкість корозії зростає з підвищенням вмісту сірководню від 15 мг/л і за насичення розчину ММВ для сталі 20 у ~1,5–4,0 рази, а для цинкового покриття з розплаву – в ~1,2–3,5 рази. Визначено граничні навантаження руйнування цинкового покриття на сталі 20 у модельній морській воді та у морській воді, насиченій сірководнем, які становлять 275 МПа. Встановлено, що опірність корозійному розтріскуванню сталі 20 з цинковим покриттям зростає на 20 % у морській воді, насиченій сірководнем.

Ключові слова: сірководень, цинкове покриття, середовище, сталь, напруження.

B. M. Datsko

DETERMINATION OF WORKABILITY OF ZINC COATINGS IN CONDITIONS OF MECHANICAL STRESSES AND CORROSIVE ENVIRONMENT

© Datsko B. M., 2018

The influence of hydrogen sulfide on the protective properties of zinc coating obtained with of the melted zinc on the 0.2 % C steel is investigated. The corrosion rate of 0.2 % C steel and zinc coating in seawater with various concentrations of hydrogen sulfide and NACE solution is established, the rate of corrosion is growing with an increase in the content of hydrogen sulfide from 15 mg/l and the saturation of the solution of model sea water for steel 20 in ~1.5–4.0 times, and for zinc coating from the melt in ~ 1.2–3.5 times. The boundary loads of the zinc coating on 0.2 % C steel in the model sea water and the sea water saturated with hydrogen sulfide, which are 275 MPa, is determined. Corrosion cracking resistance of 0.2 % C steel with zinc coating is growing by 20 % in seawater saturated with hydrogen sulfide is established.

Key words: hydrogen sulfide, zinc coating, environment, steel, stresses.

Постановка проблеми. Під час видобування газу на шельфі Чорного моря і на більших глибинах, де зростає концентрація сірководню, актуальним є питання протикорозійного захисту морських платформ. Морська вода є добре аерованим (8 мг/л O₂) нейтральним електролітом з високою електропровідністю та депасивуючою здатністю і метали кородують за електрохімічним механізмом переважно з кисневою деполаризацією зі змішаним дифузійно-кінетичним контролем [1].

Для захисту елементів конструкцій від корозії часто використовують як органічні, так і неорганічні покриття, а також корозійностійкі сплави, що дає змогу використовувати обладнання у агресивніших середовищах, розширюючи умови їх застосування [2–4]. Однак захисні властивості

протикорозійних покриттів у середовищах за наявності сірководню та одночасної дії механічних напружень вивчено не достатньо.

Одним із найпоширеніших методів захисту від корозії металевих конструкцій, що експлуатуються в атмосферних умовах усіх типів (ГОСТ 15150-69) [5], є нанесення цинкових покриттів з розплаву. Цинк захищає сталь як механічно, екрануючи поверхню металу від доступу агресивного середовища, так і електрохімічно у місцях пошкоджень покриття, у яких цинк у гальванопарі є анодом. Окисидно-гідроксидні сполуки цинку мають амфотерні властивості, тому як в кислих ($\text{pH} < 6$), так і в лужних ($\text{pH} > 12,5$) середовищах корозія цинку пришвидшується, перешкоджаючи утворенню захисних плівок. За значень pH від 6 до 12,5 цинк пасивується і кородує з меншою швидкістю [6].

Мета роботи – встановити вплив концентрації сірководню у середовищі модельної морської води (ММВ) та механічних навантажень на захисні властивості цинкового покриття з розплаву на сталі 20.

Методика експерименту. Цинкові покриття наносили за допомогою занурення зразків зі сталі 20 у розплав цинку за температури $590\text{ }^\circ\text{C}$. Товщина покриття становила ~ 100 мкм. Швидкість корозії визначали на пластинах розміром $30 \times 40 \times 3$ мм, відповідно до ГОСТ 9.908-85 [7]. Для визначення напружень, за яких покриття починає руйнуватися у різних розчинах, зразки діаметром 6,4 мм повільно розтягали (10^{-6} мм/с) з одночасним контролем характеру зміни електродного потенціалу та напружень і будували графіки залежностей електродного потенціалу від величини напружень. Вплив цинкового покриття на опірність корозійному розтріскуванню визначали згідно з вимогами стандарту NACE [8] на установках ZST 3/3 за статичних навантажень (база досліджень $\tau = 720$ год).

Випробовування проводили у середовищі модельної морської води – 3%-й розчин морської солі (мас. %: $\text{NaCl} \leq 86,5$; $\text{Ca}^{2+} \leq 1,5$; $\text{Mg}^{2+} \leq 2,0$; $\text{K}^+ \leq 1,11$; $\text{SO}_4^{2-} \leq 7,68$; $\text{HCO}_3^- \leq 0,41$; інші $\leq 0,8$; $\text{pH} \sim 6,4$), ММВ з різним вмістом сірководню мг/л: 15 ($\text{pH} \sim 5,2$); 75 ($\text{pH} \sim 4,8$); 150 ($\text{pH} \sim 4,7$) та насиченій ($\text{pH} \sim 4$), стандартному розчині NACE (5 %-й розчин NaCl + 0,5 %-й CH_3COOH , насичення H_2S , $\text{pH} 3 \dots 4$, $22 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$) та 5 %-й розчин NaCl + 0,5 %-й CH_3COOH ($\text{pH} \sim 2,7$).

Результати дослідження та їх обговорення. Встановлено, що швидкість корозії (K) сталі 20 зростає із підвищенням агресивності середовища (рис. 1, а). У ММВ усереднене значення швидкості корозії за 720 год витримки становить $0,043\text{ г}/(\text{м}^2\text{ год})$. За вмісту сірководню 15 мг/л у ММВ швидкість корозії збільшується в $\sim 1,4$ раза до $0,066\text{ г}/\text{л}$, а у ММВ, насиченій сірководнем, вона становить $0,181\text{ г}/\text{л}$, що у ~ 4 рази більше, ніж у розчині без сірководню. У стандартному розчині NACE швидкість корозії сталі 20 в $\sim 10,8$ раза більша, ніж у ММВ та становить $0,491\text{ г}/\text{л}$.

Аналогічний вплив сірководню на швидкість корозії спостерігається для цинкового покриття (рис. 1, б): зі збільшенням його вмісту у ММВ від 15, 75, 150 мг/л до насичення вона зростає у $\sim 1,2$; 1,5; 2,0 та 3,5 раза, відповідно. Загалом швидкість корозії цинкового покриття на сталі 20 у середовищі ММВ за відсутності сірководню є в $\sim 1,7$ раза, а за концентрації сірководню 15 мг/л та насичення ним є меншою у $\sim 2,0$ рази порівняно зі сталлю 20.

У середовищі NACE корозійна тривкість зразків з цинковим покриттям різко знижується (рис. 1, в, крива 2) і через 10 діб воно повністю розчиняється. У цьому ж середовищі, але за відсутності сірководню, швидкість їхньої корозії дещо нижча. Після 350-годинної витримки зразків у цих розчинах швидкість корозії є в $\sim 2,6$ раза більшою за сталь 20 та не залежить від вмісту сірководню. Така висока швидкість корозії зумовлена тим, що нерозчинні сульфід цинку не впливають на електродні процеси, тому що утворюються у приелектродному шарі і не осаджуються на поверхні зразків [9].

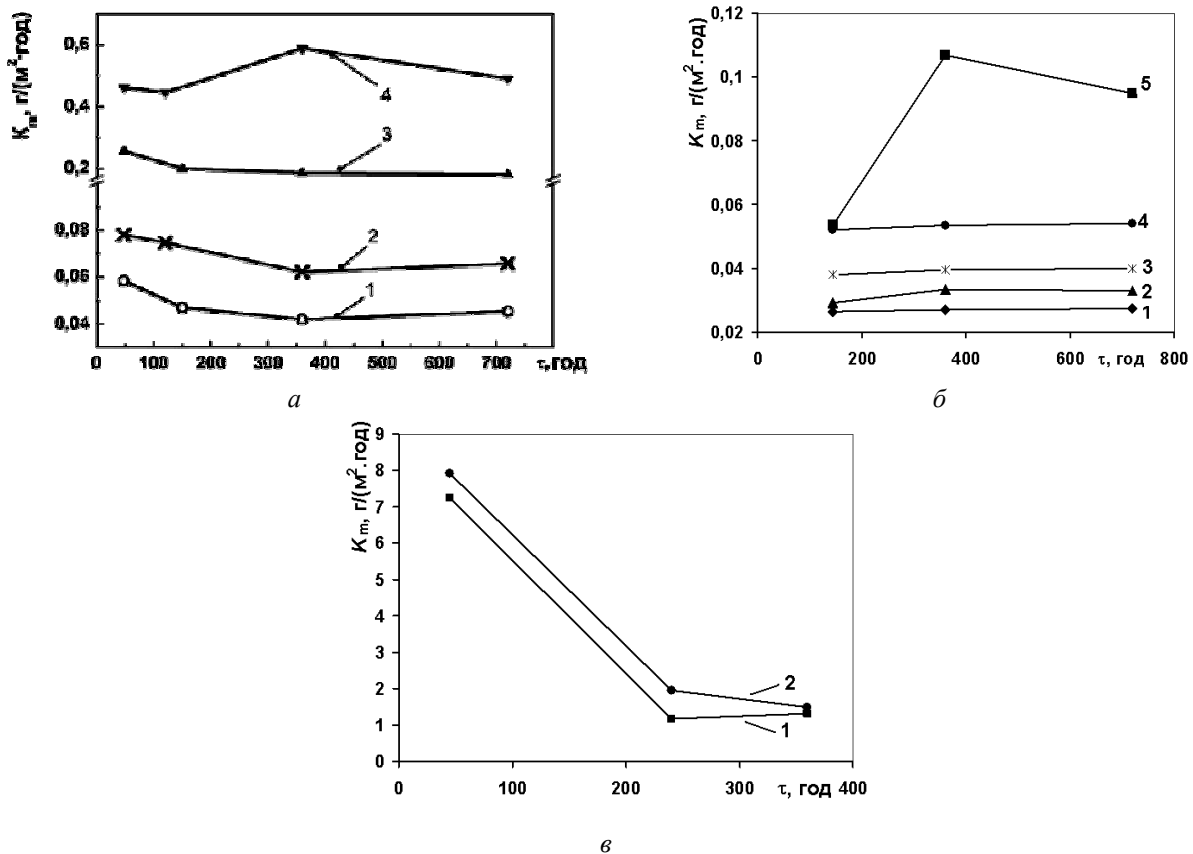


Рис. 1. Швидкість корозії сталі 20 (а) та сталі 20 з цинковим покриттям у розчинах різної агресивності (б, в). Концентрація сірководню: а – ММВ + C_{H_2S} (мг/л): 1 – 0; 2 – 15; 3 – насичення; 4 – NACE; б – ММВ + C_{H_2S} (мг/л): 1 – 0; 2 – 15; 3 – 75; 4 – 150; 5 – насичення; в 1 – 5 % NaCl + 0.5 % CH_3COOH ; 2 – NACE

На кривих залежності електродного потенціалу від часу за повільного розтягу виділяли три ділянки, які відповідали різній інтенсивності його зміни. Встановлено, що для сталі 20 з цинковим покриттям у ММВ на стадії пружної деформації (ділянка I) потенціал починає незначно зміщуватись у бік від'ємніших значень (рис. 2, а). Подальше його інтенсивніше зміщення спостерігається на стадії пружно-пластичної деформації (ділянка II), що зумовлено руйнуванням самого покриття і збільшенням площі ювенільного металу. На подальшому етапі випробовування, досягши значень ~ -1004 мВ, він дещо зміщується у додатний бік (ділянка III), що пов'язано з контактуванням корозивного середовища через тріщини зі сталлю, яка має позитивніший потенціал (~ -630 мВ). На основі залежностей $E - s$ (рис. 2, а) встановлено, що за повільного розтягу цинкове покриття на сталі 20 починає руйнуватись у ММВ за напружень ~ 275 МПа. Оскільки потенціал корозійної системи покриття-сталь до розвитку руйнування в основі є від'ємнішим від потенціалу сталі, то вона буде в умовах електрохімічного захисту, і на її руйнування середовище істотно не впливатиме. Після руйнування зразка цинкове покриття від корозійного впливу ММВ істотно не змінилося.

У насиченій сірководнем ММВ час до повного руйнування зразка такий самий, як і у ММВ без сірководню. Отже, H_2S істотно не впливає на нього. Однак залежності $E - t$ та $E - s$ мають дещо інший характер (рис. 2 в, з). Інтенсивне руйнування покриття починається за навантажень, що дорівнюють границі текучості сталі 20 ($\sigma_{0,2} = 275$ МПа), але воно не супроводжується відповідною зміною потенціалу. Це пов'язано зі зміною природи катодних процесів з кисневої деполаризації на водневу і пришвидшеним розчиненням поверхневого шару чистого цинку. Через ~ 40 год випробувань поверхнєве цинкове покриття, розчиняючись, займає все меншу площу зразка і

потенціал зміщується в бік додатніших значень, які визначає вже основний метал ($E_{\text{кор}} = -687$ мВ). Під час переходу до ділянки III спостерігається деяке зменшення потенціалу у бік від'ємніших значень, що відповідає руйнуванню основного металу.

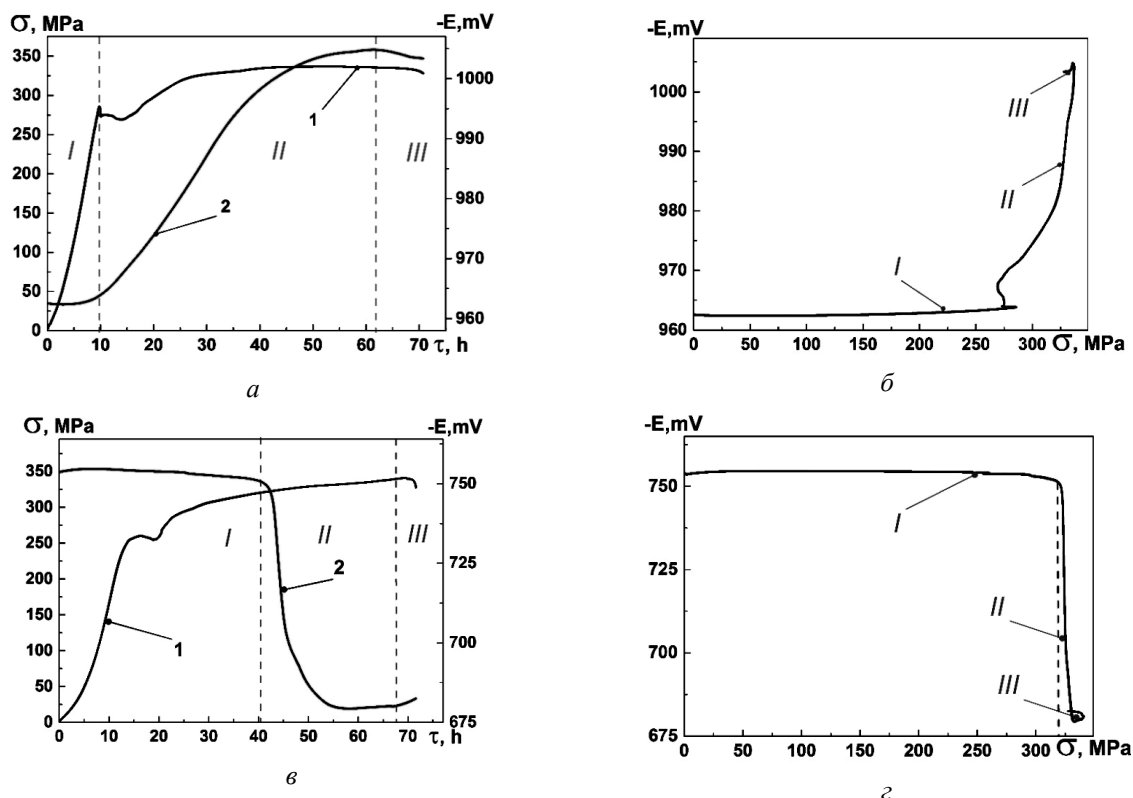


Рис. 2. Зміна напружень (1) та електродного потенціалу (2) сталі 20 з цинковим покриттям в часі за деформації з постійною швидкістю 10^6 с^{-1} (а, в) та залежність електродного потенціалу від прикладених напружень (б, г) у ММВ (а, б), ММВ, насиченій сірководнем

Візуальний огляд зразків з цинковим покриттям після таких випробувань показав, що у модельній морській воді без сірководню внаслідок пластичної деформації зразків за повільного розтягу спостерігається невелика шийка деформації в околі зламу (рис. 3, а), що пояснює значний зсув потенціалу (на ~ 340 мВ), за рахунок утворення великої площі ювенільних поверхонь під час руйнування сталі 20. У середовищі ММВ з сірководнем руйнування зразків проходить крихко, без утворення шийки деформації в околі зламу (рис. 3, б), що може бути пов'язано з перебігом на оголеній поверхні сталі 20 катодного процесу водневої деполаризації і її водневим окрихченням.

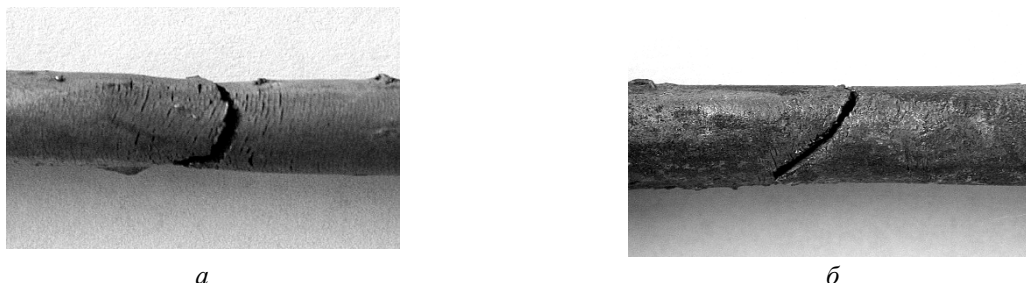
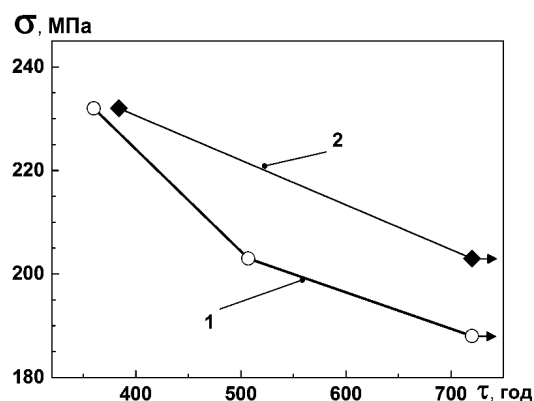


Рис. 3. Зовнішній вигляд зразків сталі 20 з цинковим покриттям після випробування на опірність руйнуванню за деформації з постійною швидкістю: а – модельна морська вода; б – модельна морська вода, насичена сірководнем

Досліджували опірність корозійному розтріскуванню під статичним навантаженням зразків зі сталі 20 з цинковим покриттям з розплаву у морській воді, насиченій сірководнем (рис. 4).

Рис. 4. Опірність корозійному розтріскуванню зразків у ММВ, насиченій сірководнем:
1 – сталь 20; 2 – сталь 20 з цинковим покриттям з розплаву



Встановлено, що у ММВ, насиченій сірководнем, порогові напруження руйнування сталі 20 дорівнюють $\sigma_{\text{пор}} = 0,65\sigma_{0,2} = 188$ МПа, а для зразків з цинковим покриттям – $\sigma_{\text{пор}} = 0,8\sigma_{0,2} = 232$ МПа. Тобто цинкове покриття підвищує опір сірководневу корозійному розтріскуванню на ~20 %. Деяке підвищення цинковими покриттями порогових напружень руйнування сталі 20 у цих розчинах пов'язане з тим, що за таких рівнів покриття ще зберігається суцільність і не руйнується.

Висновки. Встановлено, що швидкість корозії зростає з підвищенням вмісту сірководню від 15 мг/л і за насичення розчину ММВ для сталі 20 – у ~1,5–4,0 рази, а для цинкового покриття з розплаву в ~1,2–3,5 рази. У стандартному розчині NACE цинкові покриття інтенсивно кородують, оскільки в кислих розчинах нерозчинні сульфідні цинку не впливають на електродні процеси, тому що утворюються в електроліті і не пов'язані з поверхнею зразків. У модельній морській воді цинкові покриття знижують швидкість корозії сталі 20 в ~1,7 рази, а за підвищення вмісту сірководню від 15 мг/л і за насичення знижують у ~2,0 рази.

Визначено, що руйнування цинкового покриття з розплаву відбувається за напружень ~275 Мпа, що дорівнює границі текучості сталі 20. Пошкоджене цинкове покриття з розплаву у середовищі ММВ електрохімічно захищає сталь, натомість у ММВ, насиченій сірководнем, воно має обмежену в часі захисну дію. Показано, що в морській воді, насиченій сірководнем, гаряче цинкове покриття підвищує опір корозійному розтріскуванню сталі 20 на ~20 %: порогові напруження руйнування зростають від 188 до 232 МПа.

1. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / под ред. И. В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с. 2. Picciotti, M, Picciotti, F. “Selecting Corrosion-Resistant Materials”. Chem. Eng. Prog., 102 45 (2006). 3. Protection of Iron and Steel by Aluminium and Zinc against Atmospheric Corrosion*. Sprayd Metal Coatings, BS2569: Part 1, 1964. 4. Hoar T. P. and Radovici, O. Zinc-Aluminium Sprayed Coatings / Trans. Inst. Met. Fin., 1964. – Vol. 42. – P. 211–222. 5. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. 6. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология / под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с. 7. ГОСТ 9.908-85 Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. 8. 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. 9. Корозійно-електрохімічна поведінка захисних покриттів в хлоридно-сульфідних середовищах / Г. Чумало, В. Алтухов, М. Чучман, В. Івашиків, Б. Дацко // Первая Международ. науч.-техн. конф.-выст. “Повышение надежности и долговечности оборудования нефтегазовой и химической промышленности”. – Бердянск, 3–6 сентября 2013 г. – С. 154–161.