

З. М. Ільницький, З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк,
Р. Б. Купович, Я. М. Хабурський

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНОЇ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СТАЛІ 20 В ДЕАЕРОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ NACE В ПРИСУТНОСТІ CO₂

Досліджено вплив складу розчинів NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH та 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH без насичення H₂S) на швидкість корозії та електрохімічні характеристики сталі 20. Показано, що в слабкокислих розчинах NACE збільшення часу випробувань (2...72 hr) веде в статичних умовах до помітного зниження швидкості корозії, а за перемішування – до менш значного, що пов'язане із участю кисню в корозійному процесі. Участь кисню підтверджується поляризаційними дослідженнями: катодні криві сталі 20 в обох розчинах мають виражену ділянку граничного дифузійного струму. Струмові показники швидкості корозії, перераховані на гравіметричні, задовільно узгоджуються із отриманими ваговим методом. Насичення CO₂ деаерованого розчину NACE різко підвищує швидкість корозії сталі 20 (14 mm/year), що відповідає повній її корозійній нетривкості.

Постановка проблеми. Вибір інгібіторів для протикорозійного захисту газонафтового обладнання здійснюється на основі лабораторних та натурних випробувань. Лабораторні дослідження найчастіше проводять в модельних розчинах, т. зв. розчинах NACE, склад яких може дещо відрізнятися. Так, американський стандарт передбачає розчин 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH, насичений сірководнем [1]. Деякі методики [2] рекомендують нижчі концентрації компонентів: 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH + H₂S (насич.) та різні умови випробувань (час експозиції, температура, перемішування). Є певний різнобій і в режимах видалення кисню та насичення вуглекислим газом цих розчинів. В результаті отримувані значення швидкостей корозії можуть суттєво відрізнятися, що ускладнює порівняльну оцінку корозійної тривкості сталей, ефективності інгібіторів і видачу надійних практичних рекомендацій. Крім того, важливим є розуміння особливостей електрохімічної поведінки сталі в слабкокислих розчинах.

Мета роботи. Дослідження впливу умов випробувань на швидкість корозії та електрохімічні характеристики сталі 20 в розчинах NACE різного складу без насичення сірководнем (в подальшому розчин №1 та №2).

Матеріали та методики досліджень. Всі випробування проведені на зразках із сталі 20 в стані поставки, виготовлених у вигляді дисків (Ø = 20 мм). Поверхня зразків шліфувана до R = 0,63 мкм.

Підготовка зразків полягала в очищенні поверхні ацетоном, висушуванні та витримуванні їх 2 години в ексикаторі. Підготовані зразки зважували на аналітичних вагах з точністю ± 0,0004 г та зберігали в ексикаторі не більше 24 годин.

Розчини готували на дистильованій воді з використанням реактивів кваліфікації х.ч. Розчин №1: 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH; розчин №2: 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH. Для порівняння визначення швидкості корозії сталі 20 проведені в насиченому розчині NaCl з додатком 3% CH₃COOH. Видалення кисню з розчинів здійснювали шляхом продування азотом. Повнота видалення кисню підтверджується відсутністю на полярограмах півхвилі кисню [3].

Насичення деаерованих розчинів CO₂ проводили впродовж всього часу випробувань.

Швидкість корозії визначали масометричним методом після експозиції зразків в розчинах NACE в статичних і динамічних умовах (швидкість обертання мішалки 800 rot/min) та усуненні продуктів корозії [4]. Розрахунок швидкості корозії K_m (g/(cm²·hr)) здійснювали за формулою

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де Δm – зміна ваги зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, g; S – площа зразка, cm²; τ – час його експозиції, hr.

Отримані величини перераховували на глибинний показник корозії Π (mm/year)

$$\Pi = \frac{K_m \cdot k}{\gamma} \cdot 10^{-1}, \quad (2)$$

де k – коефіцієнт перерахунку hr в year; γ – густина металу (для заліза 7,86 g/cm³).

Поляризаційні дослідження проводили потенціостатом IP-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом служив циліндричний зразок із сталі 20, запресований у фторопласт з площею робочої поверхні 0,0254 cm². Електрод порівняння – насичений хлор-срібний, допоміжний – платиновий. Перерахунок струмових показників швидкості корозії на масові здійснювали за формулою

$$K_m = \frac{ikA}{nF}, \quad (3)$$

де i – струм корозії, A/cm²; k – коефіцієнт ($k = 1$, якщо час випробувань виражений у секундах, а площа – в cm²); A – атомна маса металу (для заліза та сталі $A = 56$); n – валентність металу (для заліза 2 або 3); F – стала Фарадея.

Результати досліджень та їх обговорення. Залежність швидкості корозії сталі 20 від часу експозиції в обох середовищах за статичних умов (відсутність перемішування) є ідентичною і асимптотично спадає із збільшенням часу перебування зразка в корозивному розчині (рис.1). В цьому часовому інтервалі відмінності у величинах швидкостей корозії в обох розчинах незначні.

Зменшення швидкості корозії в залежності від часу експозиції характерне для нейтральних середовищ, де плівка утворених продуктів корозії відіграє екрануючу роль, перешкоджаючи доступу кисню, як деполяризатора безпосередньо до поверхні металу. І хоча в слабкислих розчинах NACE (pH~3) [5] основним деполяризатором є іони гідрогену, відкидати внесок кисню в деполяризаційні процеси не можна. Підтвердженням участі кисню в корозійному процесі в слабкислих середовищах є результати випробувань корозійної тривкості сталі в динамічних умовах.

Рух рідини не впливає на водневе перенапруження (активаційна поляризація), в нашому ж випадку простежується зростання швидкості корозії

при перемішуванні. Так, порівняно з нерухомим середовищем швидкість корозії сталі 20 зростає достатньо помітно в обох розчинах NACE (рис.1, табл.1), особливо при збільшенні часу експозиції. Після 2 hr випробувань коефіцієнт зростання швидкості становить 2 – 2,2, а після 72 hr цей показник вже сягає 7 – 12.

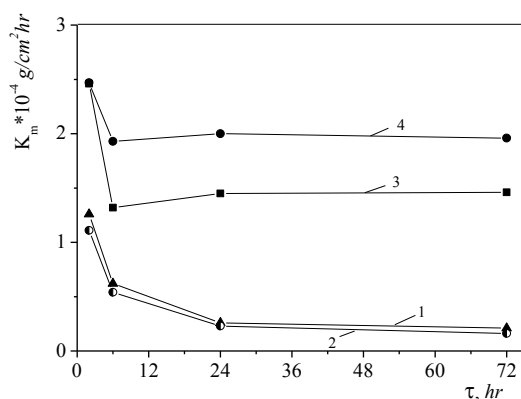


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі 20 від часу експозиції в розчинах:
1 – NACE-1; 2 – NACE-2 (статичні умови);
3 – NACE-1; 4 – NACE-2 (динамічні умови).

Таблиця 1

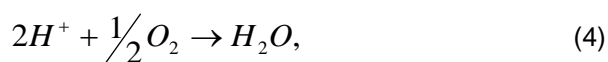
Швидкість корозії K_m (g/(cm²·hr)) та глибинний показник Π (mm/year) сталі 20 в розчинах NACE за різного часу експозиції та $t = 20^\circ\text{C}$

Середовище	Без перемішування			З перемішуванням		
	τ*	$K_m \cdot 10^4$	Π	$K_m \cdot 10^4$	Π	κ**
NACE-1	2	1,26	1,4	2,46	2,74	1,9
	6	0,62	0,69	1,32	1,47	2,1
	24	0,26	0,29	1,45	1,61	5,6
	72	0,21	0,23	1,46	1,62	6,9
NACE-2	2	1,11	1,23	2,47	2,75	2,2
	6	0,54	0,60	1,93	2,15	3,6
	24	0,23	0,26	2,00	2,22	8,7
	72	0,16	0,18	1,96	2,18	12,2

* – час випроб, hr

** – коефіцієнт зростання швидкості корозії, раз.

Ці закономірності можуть бути пов'язані із особливостями поведінки розчиненого кисню в слабкокислих середовищах. Кисень, як деполяризатор, входить в склад продуктів корозії, які формують бар'єрний шар. Однак, в слабкокислих середовищах вже при pH = 4 бар'єрна оксидна плівка на сталі починає розчинятися. Перемішування, з одного боку, сприяє відведенню продуктів розчинення, а з другого, полегшує доступ кисню до поверхні металу, сприяючи тим самим кисневій деполяризації. За високих швидкостей руху рідини не проявляється інгібуюча дія кисню. До цих протилежних ефектів долучається ще один: взаємодія O₂ з іонами гідрогену на поверхні сталі



що посилює дисоціацію слабкої кислоти CH_3COOH , внаслідок чого додатково зростає концентрація протонів [6].

Вищі значення швидкостей корозії сталі 20 в розчині з меншими концентраціями $NaCl$ та CH_3COOH , хоча мало помітні за відсутності перемішування і суттєві в динамічних умовах, пов'язані із розчинністю кисню. Максимальна його розчинність і, відповідно, максимальна швидкість корозії спостерігається в 3% $NaCl$. Підтвердженням цього є отримані дані випробувань в насиченому розчині $NaCl$ з 3% CH_3COOH . Тут швидкість корозії сталі 20 становить $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$, що є в 2 рази меншим, ніж в розчині NACE-1 та в 1,6 рази меншим, ніж в розчині NACE-2. Підсумовуючи вищесказане, можна стверджувати, що в динамічних умовах максимальні швидкості корозії на відміну від статичних спостерігаються за більшого часу експозиції, тому випробування в рухомому середовищі доцільно проводити протягом 72 hr.

Поляризаційні дослідження теж виявили певні відмінності у властивостях розчинів NACE-1 та NACE-2 стосовно сталі 20. Так, стаціонарний потенціал сталі 20, встановлюючись в обох розчинах протягом 10 min, в NACE-2 є більш від'ємний, ніж в NACE-1 (рис. 2а). Характер анодних кривих подібний, а катодна крива в розчині NACE-1 порівняно з NACE-2 має більш виражену ділянку граничного дифузійного струму (рис. 2б). Струм корозії в першому розчині вдвічі нижчий, ніж в другому. Константи Тафеля b_k та b_a у NACE-1 мають вищі значення, ніж у NACE-2, що свідчить про більше перенапруження як катодного, так і анодного процесів (табл. 2). Отримані струмові показники швидкості корозії, перераховані на гравіметричні, задовільно узгоджуються із отриманими ваговим методом, як за окиснення заліза до Fe^{2+} , так і Fe^{3+} (табл. 3). Для розчину NACE-1 відповідно $0,23 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ та $0,15 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$, для розчину NACE-2 – $0,46 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ та $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$.

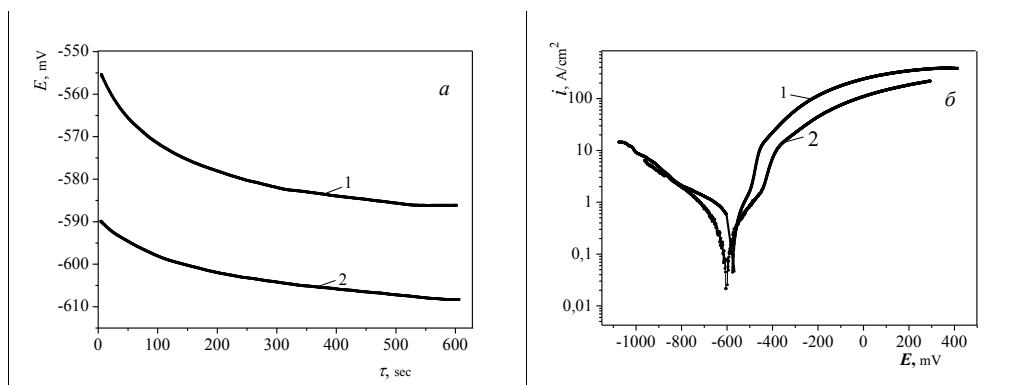


Рис. 2. Хронограма встановлення стаціонарного потенціалу (а) та поляризаційні криві (б) на сталі 20 в розчинах: 1 – NACE-1, 2 – NACE-2.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики сталі 20 в розчинах NACE-1 та NACE-2

Середовище	Стационарний потенціал $-E_{st}$, mV	Густина струму, $i_{cor} \cdot 10^5$, A/cm ²	Константи Тафеля	
			b_k , mV	b_a , mV
NACE-1	586	4,41	82,5	31,5
NACE-2	608	2,19	32,0	23,4

Насичення CO₂ заздалегідь деаерованого розчину NACE-1 підвищує швидкість корозії сталі 20 в 2,9 рази порівняно з деаерованим та в 2,5 рази порівняно з недеаерованим розчином (рис.3).

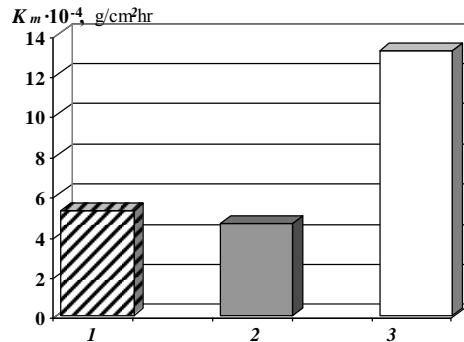


Рис. 3. Швидкість корозії сталі 20 в розчині NACE без насичення H₂S:
1 – за природної аерації; 2 – продування N₂; 3 – продування N₂ та насичення CO₂.

Глибинний показник становить 14 mm/year, що відповідає повній відсутності корозійної тривкості.

ВИСНОВКИ.

Встановлено, що в слабкокислих розчинах NACE збільшення часу випробувань (2...72 hr) веде до зниження швидкості корозії, як в статичних умовах, так і за перемішування, що пов'язане з участю кисню в корозійному процесі. Катодні криві сталі 20 в цих розчинах мають виражену ділянку граничного дифузійного струму, що підтверджує специфіку електрохімічної корозії сталі в слабкокислих середовищах. Насичення деаерованого розчину NACE CO₂ підвищує швидкість корозії сталі 20 до 14 mm/year.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. NACE Standard TM-0177-90 Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. – Houston : Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 р.
2. Фокин М. Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М. Н. Фокин, К. А. Жигалова ; под ред. Колотыркина. – М. : 1986. – 80 с.
3. Фрейман Л. И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л. И. Фрейман, В. А. Макаров, И. Е. Брыскин — Л. : Химия, 1972. - 240 с.

4. Розенфельд И. Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / И. Л. Розенфельд, К. А. Жигалова — М. : Metallurgy, 1966. - 346 с.
5. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревн. - Л. : Химия, 1989. - 454 с.
6. Videm K. Corrosion, passivity and pitting of carbon steel in aqueous solution of HCO_3^- , CO_2 and Cl^- / K. Videm, A. M. Koren // Corrosion. – 1993. – 49, № 9. – P. 746–754.