

*Галина ЧУМАЛО, Богдан ДАЦКО, Мар'ян ЧУЧМАН*

## **ВПЛИВ ПОКРИТТІВ НА ОПІРНІСТЬ КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНОМУ РУЙНУВАННЮ СТАЛІ 20 УСЕРЕДОВИЩАХ ЗА НАЯВНОСТІ СІРКОВОДНЮ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

*Halyna CHUMALO, Bogdan DATSKO, Marian CHUCHMAN*

## **EFFECT OF COATINGS ON RESISTANCE OF CORROSION-MECHANICAL FRACTURE OF 20 STEEL IN THE ENVIRONMENTS IN THE PRESENCE OF HYDROGEN SULFIDE**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

### **ABSTRACT**

The corrosion and mechanical properties of steel 20 with different coatings: electric arc aluminum, epoxy Jotamastic 87 GF JOTUN of Norwegian company Jotun and Vimpel® epoxy SF mastic of domestic production and combined coatings: hot zinc + polyurethane Hardtop flexy (100 μm), aluminum metallization + polyurethane Hardtop flexy (100 μm), aluminum metallization + epoxy Jotamastic 87 GF and aluminum metallization + Vimpel® epoxy SF mastic (100 μm) in chloride hydrogen sulfide environments of different aggressiveness have been studied. The high hydrogen sulfide stress corrosion cracking resistance of steel with aluminum metallization, epoxy and combined coatings have been shown. It has been established the increasing resistance to hydrogen sulfide corrosion cracking of steel due to the coatings.

**KEY WORDS:** *steel, coating, sea water, sulfide hydrogen, stress corrosion cracking resistance.*

У процесі експлуатації газонафтовидобувне обладнання та гідроконструкції зазнають одночасної дії різного роду навантажень та агресивного середовища – морської води, іноді з домішками сірководню, який пришвидшує загальну корозію, може викликати розтріскування металу, ініційоване воднем (ВІР) та сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН). Щоб запобігти пошкодженням, підвищити надійність і продовжити терміни роботоздатності обладнання та гідро конструкцій, застосовують різноманітні методи захисту.

Так, норвезький інститут досліджень атмосфери опублікував результати досліджень сталі з покриттям у зоні припливу: 160-мікронне покриття з газотермічно напиленого алюмінію показало сліди корозії через 14,5 років [1]. У 1977 році 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 Copaso та інші газовидобувні компанії рекомендують використання газотермічних покриттів для конструкцій у Північному морі та Мексиканській затоці [5]. Компанія Statoil рекомендує застосування газотермічного напилення Al-5 %Mg з просоченням для баластних танків, опор і піднімальних механізмів, опор і механізмів спуску рятувальних шлюпок, усіх сталевих трапів.

Метою роботи є дослідження ефективності різних методів протикорозійного захисту металів у агресивних середовищах, що актуально для газонафтовидобувної промисловості, будівництва морських платформ і гідроконструкцій.

### **МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Досліджували комбіновані покриття: гаряче цинкове + поліуретанове Hardtop flexy (100 мкм), електрометалізаційне алюмінієве + поліуретанове Hardtop flexy (100 мкм) та електрометалізаційне алюмінієве + Vimpel® epoxy SF mastic (90 ± 20 мкм) на сталі 20. Цинкові

покриття наносили у ТОВ «Технологічний центр по захисту металів від корозії» методом гарячого цинкування шляхом занурення зразків зі сталі 20 (30×40×3мм) у розплав цинку за температури  $590 \pm 10^\circ\text{C}$ . Товщина покриття складала  $100 \pm 10$  мкм. Алюмінієві покриття ( $190 \pm 20$  мкм) наносили у відділі «Поверхневого зміцнення конструкційних матеріалів» Фізико-механічного інституту на зразки зі сталі 20 методом електродугового напилення ( $U=30$  В;  $I=150$  А; тиск повітря 6 атм; відстань до зразка 150 мм) металізатором ME-2 виробництва Фізико-механічного інституту. Перед напиленням зразки піддавали абразивно-струминній обробці корундом (розмір зерна 3-4 мм).

Досліджували покриття на основі фарби Vimpel® епоху SF mastic вітчизняного виробника НВП «ВИМПЕЛ» ТОВ, м. Одеса. Фарба є суспензією алюмінієвої пудри, пігментів та спеціальних адитивів у суміші епоксидних смол і реактивного розріджувача з додаванням амінового затверджувача без органічних розчинників. Фарба розроблена для нанесення методом безповітряного розпилення. У лабораторних умовах її наносили за допомогою пензля і шпателя. Перед нанесенням фарби ретельно перемішували основу з затверджувачем у масовому співвідношенні 3 : 1.

Досліджували покриття виробництва норвезької фірми Jotun – Hardtop flexu. Це двокомпонентне товстощарове еластичне та глянцеове покриття. Досліджували покриття цієї ж фірми Jotamastic 87 GF. Це двокомпонентне абразивно стійке епоксидне покриття серії Mastic з додаванням скляних лусочок, що поліпшує абразивну стійкість і міцність покриття; використовується разом із затверджувачем у масовому співвідношенні 6 : 1. Jotamastic 87 GF можна використовувати як самостійне покриття, а також разом з різними ґрунтами та фінішними покриттями, зокрема Hardtop flexu. У лабораторних умовах фарбу наносили пензликом.

Для досліджень використовували стандартний розчин NACE (5%-ий водний розчин  $\text{NaCl} + 0,5\%$ -ий  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , насичення  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{pH}$  3...4,  $22+3^\circ\text{C}$ ); насичену сірководнем модельну морську воду (ММВ) – 3% 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  $\leq 0,8$ .

Довготривалу корозійну міцність циліндричних зразків зі сталі 20 діаметром 6,4 мм з нанесеним на робочу частину покриттям досліджували на установках Zst 3/3 під статичним одновісним навантаженням.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

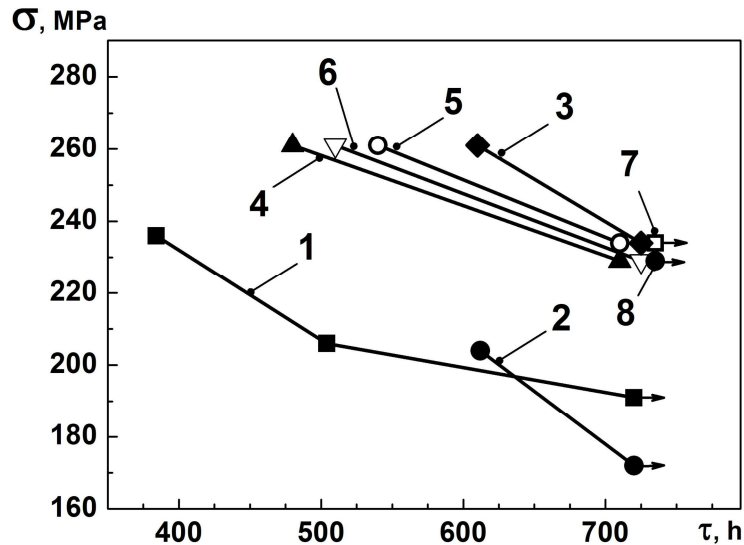
Встановлено (рис. 1), що всі зразки зі сталі 20 з нанесеними на робочу поверхню покриттями: гаряче цинкове + поліуретанове Hardtop flexu ( $100 \pm 10$  мкм), електрометалізаційне алюмінієве + поліуретанове Hardtop flexu ( $100 \pm 10$  мкм) та електрометалізаційне алюмінієве + Vimpel® епоху SF mastic ( $100 \pm 10$  мкм) вистояли базу випробувань (720 год) і не зруйнувалися у ММВ, насиченій сірководнем та розчині NACE. Початкові напруження складали  $0,8 \sigma_{0,2}$  основного металу – сталі 20 ( $\sigma_{0,2} = 290$  МПа), що відповідає 232 МПа.

Випробування зразків з комбінованими покриттями показали підвищення опірності СКРН у досліджуваних середовищах проти таких 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) та  $0,6 \sigma_{0,2}$  (для розчину NACE) до  $0,8 \sigma_{0,2}$  у всіх випробувальних середовищах.

За літературними даними абразивоструминна обробка корундом призводить до виникнення у приповерхневому шарі залишкових напружень стиску, що підвищує схильність сталі до корозійного розтріскування [6]. Тому окремо вплив обробки на опірність КР базової сталі не вивчався, оскільки вона була використана виключно для підготовки поверхні основного металу з метою підвищення адгезії.

Комбіноване електрометалізаційне алюмінієве покриття + епоксидне Jotamastic 87GF ( $500 \pm 10$  мкм) виявило високу опірність СКРН –  $\sigma_{\text{пор.}} = 0,9\sigma_{0,2}$  сталі 20, у ММВ, насиченій сірководнем, і розчині NACE [7].

Встановлено, що нанесення на сталь 20 електрометалізаційного алюмінієвого покриття підвищує опірність корозійному розтріскуванню ( $\sigma_{\text{пор.}} = 0,8\sigma_{0,2}$ ), порогові напруження зростають у  $\sim 1,2$  рази в ММВ, насиченій сірководнем, та в  $\sim 1,3$  рази у розчині NACE порівняно з такими для сталі 20 без покриття.



**Рис. 1.** Довготривала корозійна міцність сталі 20 без покриття у ММВ, насиченій сірководнем (1) та розчині NACE (2) і з комбінованими покриттями: гаряче цинкове + Hardtop Flexy (3, 4) та металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexy (5, 6); металізаційне алюмінієве + Vimpel® епоху SF mastic (7, 8): 3, 5, 7 – ММВ+H<sub>2</sub>S; 4, 6, 8 – розчин NACE.

**Fig. 1.** Long-term corrosion strength of 20 steel without coating in model sea water saturated with hydrogen sulfide (1) and NACE solution (2) and with the combined coatings: hot zinc + Hardtop Flexy (3, 4) and aluminum metallization + Hardtop Flexy (5, 6); aluminum metallization + Vimpel® epoxy SF mastic (7, 8): 3, 5, 7 – model sea water+ H<sub>2</sub>S; 4, 6, 8 – NACE solution.

При нанесенні епоксидного покриття Jotamastic 87 GF на сталь 20 товщиною 500 мкм порогові напруження досягають таких самих значень, що і для зразків з електрометалізаційним алюмінієвим. Комбіноване електрометалізаційне алюмінієве покриття додатково покрите Jotamastic 87 GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) підвищує опірність корозійному розтріскуванню зразків у ~1,4 рази у ММВ, насиченій сірководнем, та в ~ 1,5 рази у розчині NACE,  $\sigma_{\text{пор}}$  є більшим в ~ 1,1 рази, ніж для самостійних електрометалізаційного та епоксидного покриттів. Зменшення товщини додаткового епоксидного покриття Jotamastic 87 GF до 100 мкм суттєво не впливає на опірність корозійному розтріскуванню зразків, значення порогових напружень на рівні самостійних епоксидного покриття Jotamastic 87 GF та електрометалізаційного алюмінієвого покриттів —  $\sigma_{\text{пор}} = 0,8\sigma_{0,2}$ .

Опірність СКРН зразків зі сталі 20, покритих Vimpel® епоху SF mastic ( $\delta = 900 \pm 10$  мкм) зростає до  $0,9\sigma_{0,2}$ , у ММВ, насиченій сірководнем та NACE, і відповідає значенням порогових напружень комбінованого електрометалізаційного алюмінієвого покриття з епоксидним Jotamastic 87 GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) та є більшою в ~ 1,1 рази у цих розчинах за самостійні епоксидне Jotamastic 87 GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) та електрометалізаційне алюмінієве покриття.

Порогові напруження зразків зі сталі 20 з комбінованим покриттям: електрометалізаційне алюмінієве в поєднанні з Vimpel® епоху SF mastic ( $\delta = 100 \pm 10$  мкм) зростають у ~1,2 рази в ММВ, насиченій сірководнем, та у ~ 1,3 рази у розчині NACE, і відповідають значенням електрометалізаційного алюмінієвого покриття, додатково покритого епоксидним Jotamastic 87 GF ( $\delta = 100 \pm 10$  мкм).

Отже, не зважаючи на зменшення товщини до  $100 \pm 10$  мкм додаткових полімерних покриттів на зразках електрометалізованих алюмінієм, порогові напруження у всіх випробувальних середовищах досягають таких самих значень, як і при нанесенні самостійних покриттів епоксидного Jotamastic 87 GF та алюмінієвого. Тому для захисту елементів конструкцій у сірководневих середовищах можна рекомендувати електрометалізаційне алюмінієве покриття, додатково покрите епоксидними Vimpel® епоху SF mastic або Jotamastic 87 GF з меншою товщи-

ною шару ( $100 \pm 10$  мкм), що дасть можливість зменшити розхід полімерних покриттів у  $\sim 9$  та  $\sim 5$  разів відповідно.

## ВИСНОВКИ

Комбіновані покриття – гаряче цинкове + Hardtop Flexu та металізаційне алюмінієве + Hardtop Flexu, нанесені на сталь 20, показали підвищення опірності СКРН в  $\sim 1,3$  у ММВ, насиченій сірководнем, та в  $\sim 1,4$  рази у розчині NACE проти такої без покриттів.

У ММВ, насиченій сірководнем, і розчині NACE комбіноване покриття (електрометалізаційне алюмінієве + епоксидне Jotamastic 87GF) підвищує опірність СКРН в 1,1 рази, порівняно з опірністю СКРН електрометалізаційного алюмінієвого покриття.

У ММВ, насиченій сірководнем, та розчині NACE опірність СКРН зразків зі сталі 20, покритих Vimpel® ероху SF mastic ( $\delta = 900 \pm 10$  мкм) зростає до  $0,9\sigma_{0,2}$  і відповідає значенням порогових напружень комбінованого електрометалізаційного алюмінієвого покриття з епоксидним Jotamastic 87 GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) та є більшою в  $\sim 1,1$  рази у цих розчинах за самостійні епоксидне Jotamastic 87 GF ( $\delta = 2 \times 250$  мкм) та електрометалізаційне алюмінієве покриття.

Порогові напруження зразків зі сталі 20 з комбінованим покриттям – електрометалізаційним алюмінієвим у поєднанні з Vimpel® ероху SF mastic ( $\delta = 100 \pm 10$  мкм) зростають у  $\sim 1,2$  рази в ММВ, насиченій сірководнем, та у  $\sim 1,3$  рази в розчині NACE проти таких без покриттів і відповідають значенням електрометалізаційного алюмінієвого покриття, додатково покритого епоксидним Jotamastic 87 GF ( $\delta = 100 \pm 10$  мкм).

Для захисту елементів конструкцій у сірководневих середовищах можна рекомендувати електрометалізаційне алюмінієве покриття, додатково покрите епоксидними Vimpel® ероху SF mastic або Jotamastic 87 GF з меншою товщиною шару ( $100 \pm$  мкм), що дасть можливість зменшити розхід полімерних покриттів у  $\sim 9$  та  $\sim 5$  разів відповідно.

## 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, 1992. – vol. 1. – Paper No. 5-B-5. – 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. – 1993. – 32, 4. – P. 68.
5. Conoco Norway Inc., P.O. Box 488, N-4001, Stavanger, Norway.
6. Карпенко Г.В. Влияние механической обработки на прочность и выносливость стали. – К.: Машгиз, 1959. – 186 с.
7. Захисні властивості покриттів на основі алюмінію в сірководневих середовищах / М. Хома, Г Чумало, С. Харченко, Б. Дацко, В. Івашків // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – № 6. – С. 100-104.