

ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ 20 З ПОКРИВАМИ НА ОСНОВІ ЦИНКУ ТА АЛЮМІНІЮ

М. С. ХОМА¹, В. Р. ІВАШКІВ¹, Б. М. ДАЦКО¹, І. С. КУЗЬ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Львівський національний університет ім. Івана Франка

Досліджено корозію цинкового покриття з розплаву та електрометалізаційного алюмінієвого та цинкового в хлоридно-ацетатному розчині та модельній морській воді, насичених сірководнем. Показано, що у хлоридно-ацетатних розчинах він сприяє зростанню швидкості корозії сталі 20 більше ніж на порядок. Для цинкового покриття з розплаву сірководень не змінює її, а для електрометалізаційного – зменшує в ~ 5 разів. Насичення модельної морської води сірководнем зменшує швидкість корозії сталі 20 в ~ 7 разів, цинкового покриття з розплаву в ~ 1,4 рази, а для електрометалізаційного – не змінює її. Нерозчинний продукт корозії цинку сульфід не пасивує такі покриття. Сірководень призводить до незначного зростання швидкості корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття у хлоридно-ацетатному розчині та модельній морській воді. Її значення в 3–7 разів менше, ніж для сталі 20, що свідчить про можливість використання покриттів на основі алюмінію для захисту сталей від корозії у сірководневих середовищах.

Ключові слова: *сталь, цинк, алюміній, покриття, середовище, корозія, катодні та анодні процеси.*

Термін служби металевих конструкцій в умовах корозивно-активних середовищ часто досить короткий. Продовжити його можна різними способами: застосуванням металевих та неметалевих покриттів, корозійно-трьохматеріальних матеріалів, впливом на навколишнє середовище для зниження його агресивності, використанням електрохімічного захисту тощо [1–3].

Дослідження ефективності різних методів протикорозійного захисту металів у сірководневих середовищах є актуальним для газонафтовидобувної промисловості та будівництва морських платформ на шельфі Чорного моря, де підвищений вміст сірководню [4, 5]. Для захисту металоконструкцій від корозії дуже часто використовують металеві захисні покриття. Найпоширеніший – цинковий [6–8]. Його можна використовувати як самостійний захисний покрив і як основу під фарбування. Відомо, що ~ 40% світового видобутку цинку йде на цинкування. Термін служби оцинкованого металу може становити від 20 до 65 років залежно від товщини покриття і агресивності середовища.

Окрім цинкового, для захисту металів від корозії застосовують алюмінієвий покрив. Він є тривкіший до корозії, ніж цинковий у кислих середовищах. Алюміній у 2,5 рази легший від цинку [9–11], тому для нанесення шару однакової товщини алюмінію треба менше. Однак алюмінієвий покрив технологічно складно наносити із розплаву, тому його переважно напильнюють електродуговим та газополуменевим способом.

Мета роботи – вивчити вплив сірководню на корозійно-електрохімічні властивості цинкових та алюмінієвих покриттів у модельній морській воді (ММВ) та хлоридно-ацетатному розчині, який є основою стандартного розчину NACE.

Контактна особа: М. С. ХОМА, e-mail: khoma@gmail.com

Матеріали та методика. Досліджували зразки зі сталі 20 розміром $15 \times 10 \times 2$ mm з цинковим з розплаву і електрометалізаційним цинковим та алюмінієвим покриттями та без них. Цинковий покрив з розплаву наносили за температури 590°C . Електрометалізаційне напilenня алюмінієвого та цинкового покриттів здійснювали за умов: $U = 30$ V; $I = 15$ A; тиск повітря 6 atm.; відстань до зразка 150 mm. Товщина покриття, нанесеного з розплаву, становила ~ 100 μm , напilenних – 200 μm .

Електрохімічні дослідження виконували у модельній морській воді (3%-ий розчин морської солі: $\text{NaCl} \leq 86,5\%$; $\text{Ca}^{2+} \leq 1,5\%$; $\text{Mg}^{2+} \leq 2,0\%$; нерозчинні у воді речовини $\leq 3,0\%$) без сірководню ($\text{pH} = 6,4$) та насиченій сірководнем ($\text{pH} = 4$) і у розчині NACE (5% $\text{NaCl} + 0,5\% \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}$; $\text{pH} = 2,9$) [12]. Для порівняльних досліджень використовували хлоридно-ацетатний розчин (5% $\text{NaCl} + 0,5\% \text{CH}_3\text{COOH}$; $\text{pH} = 2,7$). Поляризаційні криві знімали зі швидкістю розгортки 1 mV/s, застосовуючи хлоридсрібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Середовища NACE та насичену сірководнем ММВ готували шляхом пропускання упродовж 2 h газоподібного сірководню через дегазований аргон розчин. Досліджували у сірководневих розчинах у герметизованій комірці. Результати усереднювали на основі трьох паралельних дослідів. Для електрохімічних досліджень використовували потенціостат ПИ-2МК-10А, хлоридсрібний електрод порівняння та допоміжний платиновий електрод.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що потенціал корозії сталі 20 у розчині NACE приблизно на 0,060 V додатніший, а швидкість корозії у розчині NACE більша на порядок (рис. 1a, див. таблицю), ніж у хлоридно-ацетатному розчині. Форма поляризаційних кривих у розчині з сірководнем та без нього дає підстави вважати, що зростання швидкості корозії сталі 20 у розчині NACE зумовлене збільшенням ефективності як катодного, так і анодного процесів.

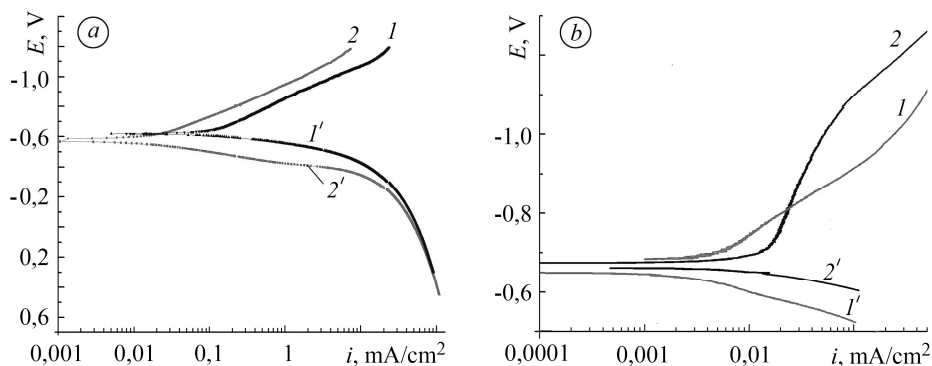


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 20 у розчині 5% $\text{NaCl} + 0,5\% \text{CH}_3\text{COOH}$ (a) та морській воді (b) з сірководнем (1, 1') та без нього (2, 2').

Fig. 1. Polarization curves of 20 steel in the of 5% $\text{NaCl} + 0,5\% \text{CH}_3\text{COOH}$ (a) solution and sea water (b) with hydrogen sulfide (1, 1') and without hydrogen sulfide (2, 2').

У морській воді з сірководнем та без нього потенціали корозії сталі 20 практично однакові, а швидкість корозії у морській воді без сірководню у ~ 7 разів вища (рис. 1b, див. таблицю). В цьому випадку зміна швидкості корозії зумовлена зміною кисневої деполаризації на водневу. Це пов'язано з тим, що концентрація кисню у морській воді за температури 20°C становить ~ 9 mg/l або $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l [13], що є у 3 рази більше, ніж концентрація іонів водню у морській воді, насиченій сірководнем (10^{-4} mol/l), тобто у ній є більша концентрація деполаризатора, що сприяє зростанню швидкості катодного процесу і відповідно швидкості коро-

зії. У ММВ з сірководнем спостерігаємо несуттєве зменшення швидкості анодного процесу (рис. 1b, крива 1'), що зумовлено утворенням на поверхні сталі сульфідів [14], які утруднюють доступ реагентів до металу.

Потенціал корозії цинкового покриття, нанесеного з розплаву у розчині НАСЕ, на $\sim 0,070$ V додатніший, ніж у хлоридно-ацетатному розчині. Сірководень практично не впливає на ефективність катодних та анодних процесів (рис. 2a), тому швидкості корозії цинкового покриття у цих розчинах практично сумірні. Форма анодних кривих для нього у ММВ з сірководнем та без (рис. 2b, криві 1', 2') практично однакова, що вказує на неістотний вплив сірководню на окиснення. За наявності сірководню швидкість корозії цинкового покриття з розплаву в $\sim 1,4$ рази менша, що пов'язано, як і для сталі 20, з меншою ефективністю катодних процесів.

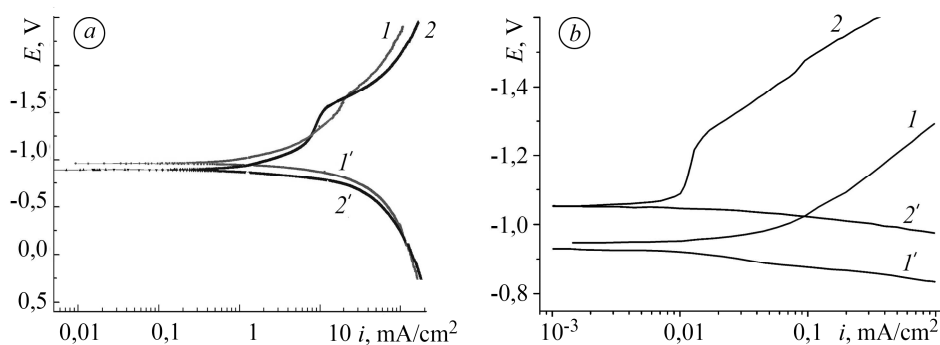


Рис. 2. Поляризаційні криві нанесеного з розплаву цинкового покриття у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (a) та морській воді (b) з сірководнем (1, 1') та без нього (2, 2').

Fig. 2. Polarization curves of hot-dip zinc coating in the of 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH (a) solution and sea water (b) with hydrogen sulfide (1, 1') and without hydrogen sulfide (2, 2').

Електродні потенціали та швидкість корозії сталі 20 і покриттів у різних розчинах

| Середовище | pH | Електро-хімічні характеристики | Алюмінієвий покриття | Цинковий покриття | | Сталь 20 |
|--|-----|--|----------------------|-------------------|------------------------|----------|
| | | | | з розплаву | електро-металізаційний | |
| 5% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH | 2,7 | E_{corr} , V | -0,684 | -0,957 | -0,810 | -0,685 |
| НАСЕ | 2,9 | | -0,686 | -0,890 | -0,700 | -0,621 |
| Морська вода | 6,4 | | -0,795 | -1,000 | -0,900 | -0,672 |
| Морська вода + H ₂ S _{sat} | 4,0 | | -0,701 | -0,900 | -0,740 | -0,677 |
| 5% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH | 2,7 | I_{corr} , mA/cm ² | 0,012 | 1,050 | 1,913 | 0,010 |
| НАСЕ | 2,9 | | 0,019 | 1,038 | 0,373 | 0,133 |
| Морська вода | 6,4 | | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,010 | 0,047 | 0,014 |
| Морська вода + H ₂ S _{sat} | 4,0 | | $7 \cdot 10^{-4}$ | 0,007 | 0,046 | 0,002 |

Незважаючи на те, що за корозії цинкового покриття у сірководневих середовищах утворюється цинку сульфід, який за $\text{pH} > 1,5$ є нерозчинним [15] у водних розчинах ($K_{\text{spZnS}} = 6,9 \cdot 10^{-26}$), він не впливає на його електрохімічні характеристики. Це пов'язано з його низькою адгезією до поверхні покриття з розплаву, що не викликає пасивування.

У кислому хлоридно-ацетатному розчині та ММВ без сірководню на катодній кривій (рис. 2b, крива 2) спостерігаємо область характерну для кисневої деполяризації. Зміщення ділянки кисневої деполяризації у кислому хлоридно-ацетатному розчині до вищих значень струмів ймовірно зумовлене суттєво більшою (приблизно на три порядки) концентрацією іонів водню порівняно із морською водою і сумуванням струмів з водневою деполяризацією.

Насичення хлоридно-ацетатного розчину сірководнем призводить до зміщення потенціалу корозії електродугового цинкового покриття в бік додатніших значень на $\sim 0,110 \text{ V}$ та зменшення швидкості корозії у ~ 5 разів, що пов'язано із зниженням швидкості і анодного, і катодного процесів. Це можна пов'язати із підвищеною його шорсткістю, яка сприяє затримці цинку сульфідів та бульбашок водню, що виділяється за катодної реакції, в заглибинах на поверхні і, відповідно, знижує його активну площу і переводить корозію в область дифузійних обмежень. Це підтверджує і характер катодних залежностей $E\text{-}I_{\text{gi}}$ (рис. 3, криві 3, 4), і порівняно нижча швидкість корозії у розчині NACE напиленого покриття, ніж з розплаву.

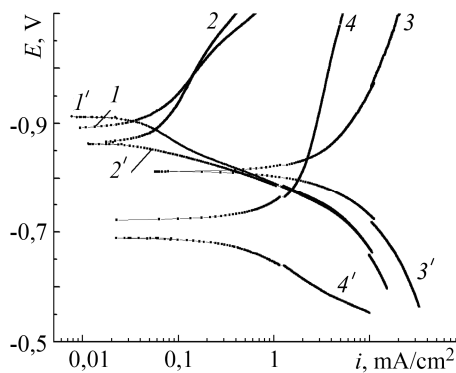
Швидкість корозії напиленого цинкового покриття у морській воді з сірководнем та без нього практично однакова (див. таблицю), що зумовлено сумірними швидкостями катодних процесів, які визначають швидкість його корозії (рис. 3, криві 1, 2). Це теж пов'язано із шорсткістю покриття, що є причиною переведення у дифузійну кінетику виділення водню аналогічно до кисневої деполяризації. Швидкість корозії напиленого цинкового покриття у розчинах ММВ у $\sim 5\text{--}6$ разів більша, ніж у нанесеного з розплаву (див. таблицю), що можливо зумовлено його більшою фактичною площею.

Рис. 3. Поляризаційні криві електрометалізаційного цинкового покриття на сталі 20 у різних середовищах:

- 1, 1' – морська вода;
- 2, 2' – морська вода + $\text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}$;
- 3, 3' – 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH ;
- 4, 4' – NACE.

Fig. 3. Polarization curves of arc-sprayed zinc coating on 20 steel in different media:

- 1, 1' – sea water;
- 2, 2' – sea water + $\text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}$;
- 3, 3' – 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH ;
- 4, 4' – NACE.



Відомо [15], що алюміній у водних розчинах сульфідів не утворює, тому наявність сірководню не мала б суттєво впливати на його електрохімічні властивості. У розчинах NACE та 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH електродні потенціали для електрометалізаційного алюмінієвого покриття практично не відрізняються (див. таблицю), а швидкість корозії у розчині NACE зростає на $\sim 75\%$, що зумовлено незначним підвищенням ефективності катодного процесу (рис. 4a), який визначає швидкість корозії. Це пов'язано із дією сірководню, як додаткового деполяризатора. Швидкість анодних процесів на алюмінієвому покритті у цих розчинах збігається, що, згідно з діаграмою Пурбе, визначається формуванням та тривкістю оксидів алюмінію за $\text{pH} \geq 2$ [16].

У ММВ, насиченій сірководнем, потенціал корозії алюмінієвого покриття додатніший на $\sim 0,09$ V, а швидкість корозії зростає у $\sim 1,8$ рази порівняно із ММВ без сірководню, що теж пояснюється деякими дифузійними обмеженнями катодних процесів з кисневою та водневою деполаризацією на покритті з підвищеною шорсткістю.

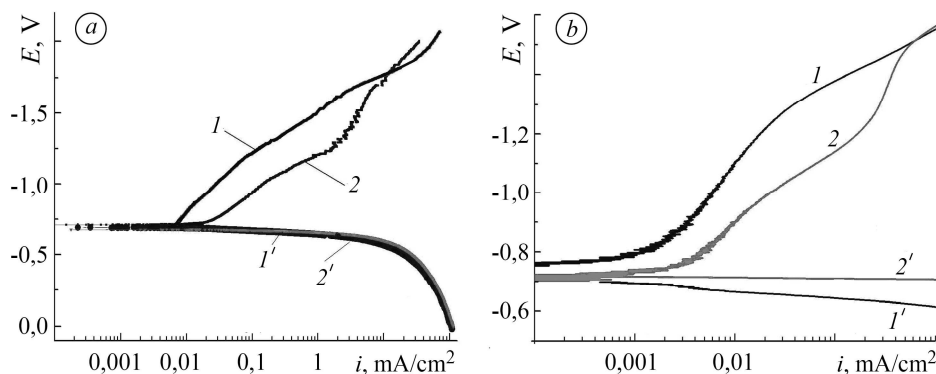


Рис. 4. Поляризаційні криві напиленого алюмінієвого покриття у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (a) та морській воді (b) без сірководню (1, 1') та з ним (2, 2').

Fig. 4. Polarization curves of the arc-sprayed aluminum coating in the 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH (a) solution and sea water (b) without hydrogen sulfide (1, 1') and with hydrogen sulfide (2, 2').

Отже, ефективний захист від корозії сталі 20 у сірководневих середовищах можна забезпечити лише покритвом на основі алюмінію.

ВИСНОВКИ

Показано, що сірководень у хлоридно-ацетатних розчинах, які є основою стандартного розчину NACE, спричиняє зростання швидкості корозії сталі 20 більше ніж на порядок. Для цинкового покриття з розплаву сірководень практично не змінює швидкості корозії, а для електрометалізаційного зменшує в ~ 5 разів. Насичення ММВ сірководнем зменшує швидкість корозії сталі 20 в ~ 7 разів, цинкового покриття з розплаву в $\sim 1,4$ рази, а електрометалізаційного не змінює. Нерозчинні сульфід цинку, які утворюються під час корозії, мають погану адгезію до поверхні і не пасивують цинкові покриття, однак можуть істотно впливати на електродні процеси лише на шорсткій поверхні електрометалізаційного покриття через її механічне блокування. Швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриття в розчині NACE та насиченій сірководнем ММВ зростає відповідно на ~ 60 та 75% порівняно із середовищами без нього. Її значення в 3–7 разів менше, ніж для сталі 20. Отже, покритвом на основі алюмінію можна забезпечити її захист від корозії в цих розчинах.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозию цинкового покрытия из расплава и электрометаллизационных алюминиевого и цинкового в хлоридно-ацетатном растворе и модельной морской воде, насыщенных сероводородом. Показано, что в хлоридно-ацетатных растворах он способствует росту скорости коррозии стали 20 более, чем на порядок. Для цинкового покрытия из расплава сероводород не меняет ее, а для электрометаллизационного – уменьшает в ~ 5 раз. Насыщение модельной морской воды сероводородом снижает скорость коррозии стали 20 в ~ 7 , цинкового покрытия из расплава – в $\sim 1,4$ раза, а электрометаллизационного – не изменяет ее значений. Нерастворимый продукт коррозии цинка сульфид не пассивирует такие покрытия. Наличие сероводорода приводит к незначительному росту скорости коррозии электрометаллизационного алюминиевого покрытия в хлоридно-ацетатном растворе и модельной морской воде. Ее значения в 3–7 раз меньше, чем

для стали 20, что свидетельствует о возможности использования покрытий на основе алюминия для защиты сталей от коррозии в сероводородных средах.

SUMMARY. Corrosion of zinc coating from hot-dip galvanization and arc-sprayed aluminum and zinc in chloride-acetate solution and a model sea water saturated with hydrogen sulfide is investigated. It is shown that in chloride-acetate solutions it contributes to the increase in the rate of 20 steel corrosion by more than an order of magnitude. For a hot-dip zinc coating, hydrogen sulfide does not change it, and for the arc-sprayed it reduces it in ~ 5 times. Saturation of model sea water with hydrogen sulfide decreases the rate of corrosion of 20 steel in ~ 7 times, zinc coating from the hot-dip galvanization – in ~ 1.4 , and arc-sprayed – does not change its values. An insoluble product of corrosion zinc sulfide does not passivate such coatings. The presence of hydrogen sulfide leads to a slight increase in the rate of corrosion of the arc-sprayed aluminum coating in the chloride-acetate solution and model sea water. Its value is in 3 to 7 times smaller than for 20 steel, which indicates the possibility of using the aluminum-based coatings to protect steel against corrosion in the hydrogen sulfide media.

1. *Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: уч. пос. / И. М. Жарский, Н. П. Иванова, Д. В. Куис, Н. А. Свидуневич.* – Минск: Высш. школа, 2012. – 304 с.
2. *Einar Bardal.* Corrosion and protection. – London; New York: Springer, 2004 – P. 316.
3. *Philip A. Schweitzer P. E.* Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance. – CRC Press Taylor & Francis Group, 2006 – 672 p.
4. *Крижанівський Є. І., Льницький М. К., Яремійчук Р. С.* Морські стаціонарні платформи: підруч. для студ. – Івано-Франківськ: ІФДТУНГ, 1996. – 200 с.
5. *Крижанівський Є. І., Побережний Л. Я.* Корозія морських гідротехнічних споруд // Матеріали VIII Міжнар. конф. “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”. – 2006. – № 5, т. 1. – С. 155–159.
6. *Peter Maass, Peter Peissker.* Handbook of Hot-Dip Galvanization. – Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 494 p.
7. *Проскуркин Е. В., Сухомлин Д. А.* Влияние способа цинкования на физико-механические, электрохимические и защитные свойства цинковых покрытий // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 5. – С. 34–42.
8. *Проскуркин Е. В.* Защитные цинковые покрытия для жестких коррозионно-эрозионных условий эксплуатации // Теория нефтегаз. – 2009. – № 9. – С. 42–51.
9. *Zaki Ahmad.* Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. – Boston, MA: Elsevier/BH, 2006. – P. 411–413.
10. *Christian Vargel.* Corrosion of aluminium. – Amsterdam; Boston: Elsevier, 2004. – 700 p.
11. *Електродугові відновні та захисні покриття / В. І. Похмурський, М. М. Студент, В. М. Довгунік, Г. В. Похмурська, І. Й. Сидорак.* – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. – 192 с.
12. *NACE Standard TM 0284-90.* Standard Test Method Evaluation of Pipeline Steels For Resistance to Stepwise Cracking. – Houston. Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
13. *Кузьмина И. А.* Содержание растворенного кислорода в воде: методические указания. – Великий Новгород: Новгородск. гос. ун-т, 2007. – 12 с.
14. *The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions / H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu // Corros. Sci.* – 2000. – **42**, № 10. – P. 1669–1683.
15. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.* Химические свойства неорганических веществ: Уч. пос. для ВУЗов. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
16. *Купер Р. А.* Физико-химические свойства веществ: Справ. по химии. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

Одержано 05.04.2018