

СЕКЦИЯ ХИМИИ

АНАЛИЗ ПРИЧИН, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ СКЛОННОСТЬ СТАЛЕЙ К ВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ И ВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

© А. Протасов, Л.Е. Цыганкова

Трубопроводы, используемые для транспортировки нефти и газа, подвергаются коррозионному разрушению, стимулируемому присутствием в них влажного конденсата, насыщенного сероводородом. Сероводород является каталитическим ядом, способствующим проникновению водорода, выделяющегося при коррозии стали, внутрь металлической решетки. Сталь при этом всегда теряет пластичность, но растрескивание происходит при одновременном воздействии приложенного извне или остаточного растягивающего напряжения. При этом возникают, как правило, транскристаллитные трещины.

Особенностью водородного растрескивания является задержка в появлении трещин после приложения нагрузки. При малых концентрациях водорода разрушение может произойти через несколько дней после приложения нагрузки. Существует критическое минимальное значение напряжения, ниже которого растрескивание не происходит. Это значение снижается с увеличением концентрации водорода.

Центры водородного растрескивания в сталях образуются на границе фаз, выделившихся при пластической деформации. Сплавы железо – углерод растрескиваются легко. Внутренние дефекты в стали, вызванные неметаллическими включениями, например, сульфидом марганца, часто становятся центрами водородных вздутий. Это вызывает разрушение трубопроводов, инициированное водородными пузырями [1].

Водородному растрескиванию способствуют поверхностные дефекты высокопрочных сталей, эксплуатируемых в пластовых водах, содержащих сероводород. Внутренние дефекты влияют на растрескивание как низко-, так и высокопрочных сталей. Низколегированные стали с прочностью ниже $H_f = 22$ претерпевают повреждения при длительном воздействии H_2S [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Уилл Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989.
2. Bennett G., Brown A., Popperling R. // Werkstoffe und Korrosion. 1991. V. 42. P. 505.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ММО И ЦИНКОВОГО ПОРОШКА

© С.Ю. Парамонов, Л.Е. Цыганкова

Ранее были проведены коррозионные испытания стали Ст3, покрытой пленками композиций на основе отработанного моторного масла ММО, содержащего добавки цинкового порошка в концентрации 25–75 мас.%. Показана их высокая защитная эффективность в 3%-ных растворах NaCl.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования электрохимического поведения этой же стали с нанесенными на ее поверхность защитными пленками указанного выше состава. Поляризационные измерения проведены с использованием потенциостата П-5827М. Поляризационные кривые (ПК) на стальном и цинковом электродах, снятые через 15 минут, имеют

вид, соответствующий активному растворению металлов. Их потенциалы коррозии равны $-0,43$ и $-0,77$ В соответственно. Наличие на поверхности образца защитной пленки на основе ММО, содержащей 25 и 50 % Zn, приводит к незначительному смещению потенциала коррозии стали в положительную сторону и резкому торможению анодного процесса. Одновременно быстро достигается предельная величина катодного тока. Увеличение концентрации Zn в композиции до 70 и 75 % способствует смещению стационарного потенциала в отрицательную область (до $-0,58$ и $-0,74$ В соответственно), приближая его к $E_{кор.}$ цинка, при этом резко меняется характер поляризационных кривых.

Практически на всех катодных кривых, снятых на стальном электроде, покрытом пленками исследуемых составов, наблюдаются предельные токи порядка 1–5 мкА/см², обусловленные, очевидно, резким замедлением диффузии кислорода. Анодные кривые на образцах с покрытиями, содержащими до 70 % Zn, видимо, характеризуют ионизацию стали, а с 75 % – растворение цинка. В последнем случае электрод ведет себя как цинковый, но с менее активной поверхностью, о чем свидетельствует наличие петли пассивации, отсутствующей на кривой для чистого цинка. Предельный ток на катодной кривой порядка 1 мкА/см² отличает ее от соответствующей кривой на чистом цинке.

Визуальное наблюдение показало, что на поверхности цинкового и стального, покрытого составом на основе ММО, содержащей 75 и 80 % Zn, электродов видимое выделение пузырьков H₂ начинается при смещении потенциалов электродов на 0,15–0,2, 0,4–0,45 и 0,35–0,4 В в катодную область соответственно.

Для фиксирования перехода в раствор ионов Fe²⁺ при анодной поляризации стали, покрытой исследуемыми защитными пленками, в среду вводили

K₃Fe(CN)₆, дающий с ними синее окрашивание. В присутствии пленок, содержащих 25 и 50 % Zn, ионы Fe²⁺ появлялись при смещении потенциалов на 0,1 и 0,15 В в анодную область через 5 и 8 минут выдержки соответственно. Увеличение C_{Zn} в композиции до 70 и 75 % требовало уже роста потенциала от E_{кор.} на 0,4 и 0,45 В соответственно и интервала времени 10 и 20 минут. При меньших значениях сдвига потенциалов анодный ток быстро падал до 0 и далее становился катодным.

Выдержка электродов, покрытых пленками исследуемых композиций, в растворах NaCl с добавкой K₃Fe(CN)₆, в условиях отсутствия внешнего тока, показала, что ионы Fe²⁺ начинают выходить в раствор в присутствии пленок с 25 % Zn через сутки, с 50 % Zn – через двое суток, а для составов с 75 % Zn это наблюдается лишь через 4 суток. Причем места появления ионов Fe²⁺ фиксируются на торцевых участках электродов.

Таким образом, пленки изучаемых составов резко тормозят анодный и катодный процессы при содержании Zn 70 и 75 %. В последнем случае, видимо, наблюдается изменение структуры покрытия, в связи с чем электрод ведет себя как цинковый.

ИЗУЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ СТАЛИ 08ПС К АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© О.В. Захарова, Г.Г. Бердникова

Сталь 08ПС поступает с Новолипецкого металлургического комбината на ОАО «Завод подшипников скольжения» и идет для изготовления биметаллических лент со сплавом АО-20 (Sn 17–23 %, Fe до 0,5 %, Cu 0,7–1,2 %, остальное Al), которые используют в качестве вкладышей в автомобилях. С 2002 года из стали 08ПС на ОАО «ЗПС» изготавливают решетки и ограды для теплиц и парников. С этой целью в ЦЗЛ было всесторонне исследовано поведение стали 08ПС в условиях атмосферной коррозии. Прежде всего, был сделан ее анализ, который подтвердил соответствие ее ГОСТу 9045-93.

Скорость атмосферной коррозии стали 08ПС снижается во времени, что обусловлено формированием на ее поверхности слоя продуктов коррозии, которые обладают лучшими защитными свойствами при условии формирования их в относительно сухой атмосфере.

Было изучено влияние условий высыхания пленки влаги на поверхности испытуемого сплава как функция количества нанесенной воды (10–400 г/м²) и относительной влажности воздуха (в интервале от 40 до 100 %). Коррозионные потери возрастают симбатно повышению влажности воздуха. Однако в ряде случаев при низкой относительной влажности воздуха в тонких пленках электролита наблюдается саморазмешивание, приводящее к росту скорости коррозии. Коррозионные потери стали существенно повышаются в присутствии сернистого газа в количестве 0,01 об. %, что, впрочем, наблюдается лишь при влажности воздуха выше 70 %.

Нанесение частиц угля (500 г/м²) на поверхности сплава, а также одновременное наличие SO₂ в атмосфере снижает коррозионную стойкость стали вследствие конденсации влаги на пористом теле и облегчения адсорбции SO₂. В большей степени увеличивает скорость коррозии стали 08ПС нанесение на поверхность сплава твердых частиц сульфата аммония и хлорида натрия в том же количестве. Так, в случае сульфата аммония критическая влажность снижается с 80 до 50 %.

Таким образом, использование стали 08ПС для изготовления оград и каркасов для теплиц и парников разрешается в следующих условиях эксплуатации: сельская атмосфера, лишенная большого количества агрессивных веществ, и низкая относительная влажность воздуха.

Исследовалась также возможность ингибирования стали в условиях атмосферной коррозии рядом азотсодержащих соединений: аммиак, этиламин, бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, трибутиламин, диэтиламин, бензиламин и нитрит дициклогексиламина (НДА), для чего были проведены коррозионные испытания в комплексном хлоридно-сульфатном электролите (30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na₂SO₄). Все исследованные вещества снижают скорость коррозии стали, и, при определенной для каждого амина концентрации, полностью ее подавляют. Однако наиболее эффективным ингибитором для стали 08ПС является НДА, который предполагается использовать в форме ингибированной бумаги при хранении деталей каркасов и решеток на складе.