НПЦ САМАРА

ООО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР
«САМАРА»

Электрохимические методы контроля различных систем антикоррозионной защиты.

Веревкин Александр Григорьевич,
ООО «НПЦ «Самара»

Многоэлектродная ячейка



Проблематика и идея создания многоэлектродной ячейки

Накопление шламообразных отложений (песка, глины, механических примесей и продуктов коррозии, таких как карбонаты железа и сульфиды железа), может привести к ускоренной коррозии, а также данные отложения могут привести к плохой эффективности действия ингибитора коррозии.

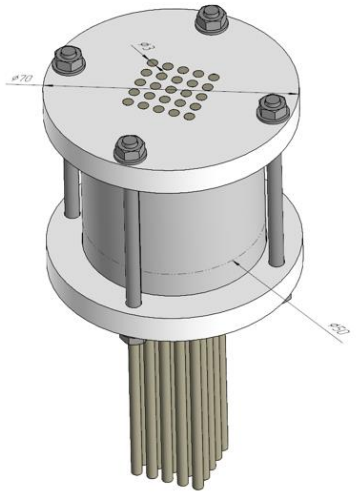
Многоэлектродная ячейка предназначена для картирования (распределения) плотности тока на образце для мониторинга локализованной коррозии в лабораторных условиях.

2

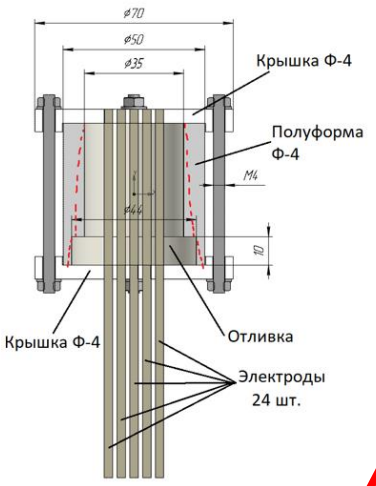
Общий вид многоэлектродной ячейки



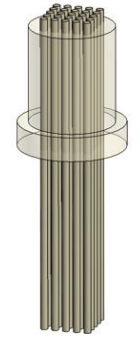
Форма отливки

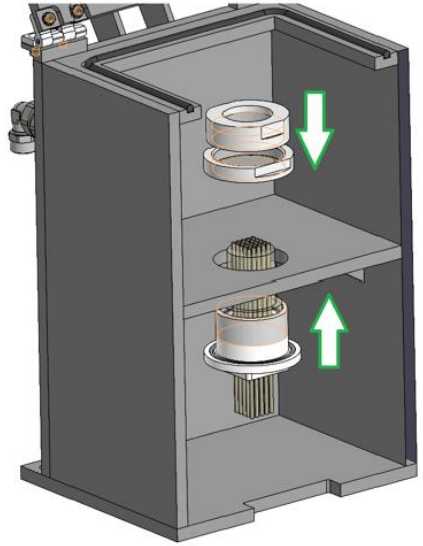


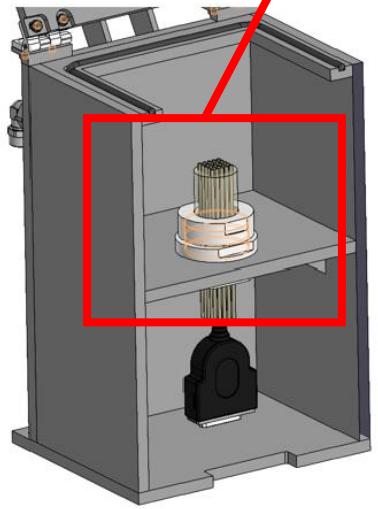
Форма отливки



Готовая отливка с электродами









3

Условия проведения испытаний

В качестве имитации нижней образующей трубы применялась многоэлектродная ячейка из Ст 3, состоящая из 25 электродов. Температура проведения испытаний 23±3 °С (возможно проведение испытаний при более высоких температурах ~ 60 °С).

Модельная среда: раствор 3% NaCl в дистиллированной воде. Объем испытательной ячейки 3 л.

Дозировка ИК варьировалась следующим образом:

Исходная дозировка 25 мг/л,

Вторая дозировка 125 мг/л, (х5)

Третья дозировка 2500 мг/л. (х100)

Осадки различного гранулометрического состава и глина:



90-190 мкм

6-10 электроды



300-600 мкм

11-15 электроды



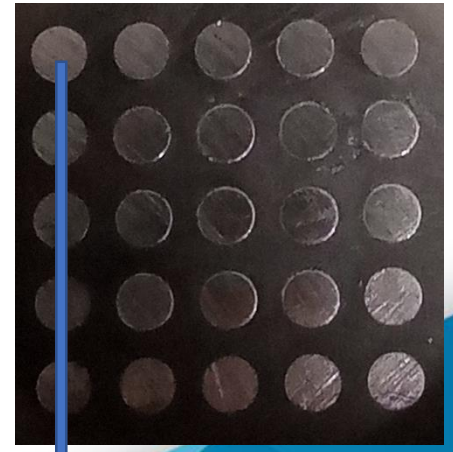
1,9-3,5 мм

16-20 электроды



глина

21-25 электроды



1-5 электроды без отложений

Методика проведения эксперимента

Параметры в системе (количество ИК, гранулометрический состав осадков) варьировались для определения различия в плотности тока от времени выдержки образцов. Параметр плотности тока рассчитывался по формуле 1:

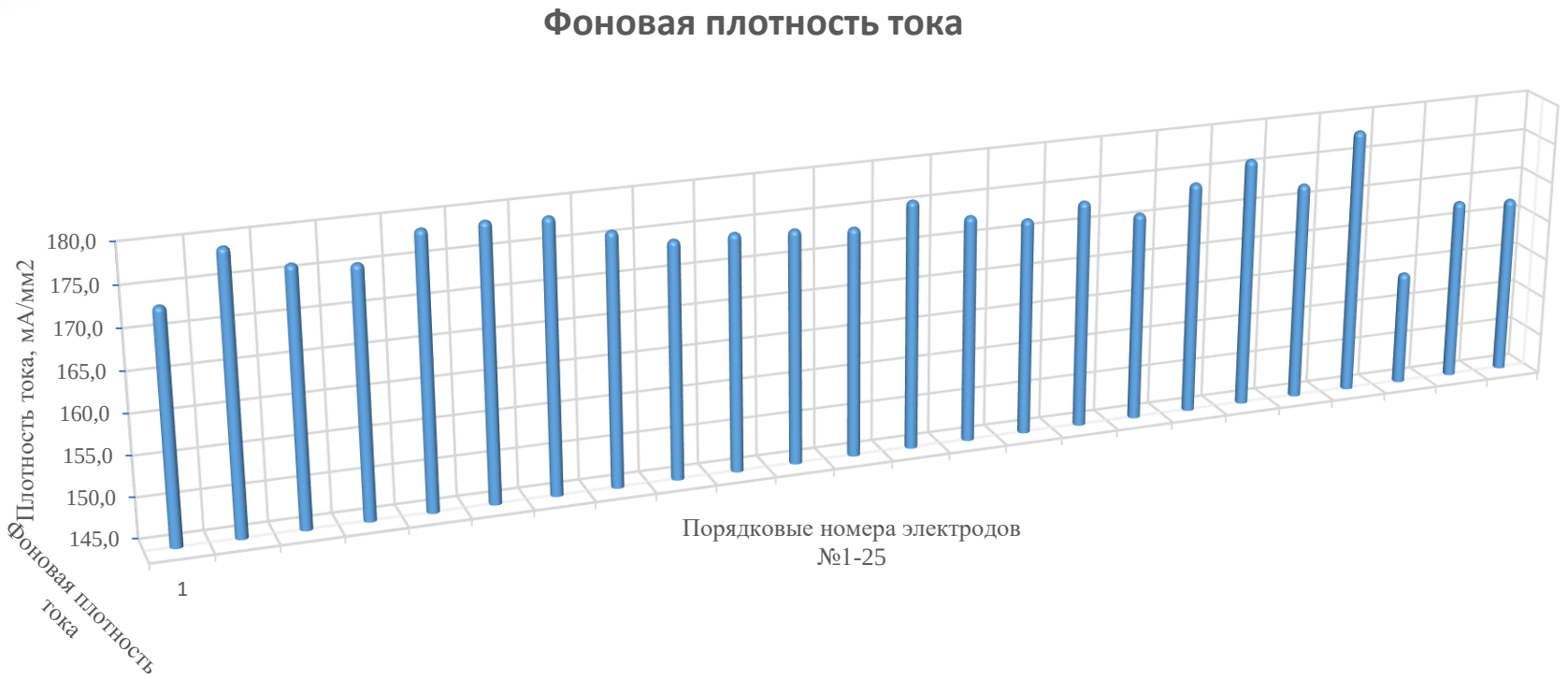
$$j = \frac{I}{S} \qquad (1)$$

Где j-плотность тока в системе мкА/см^2, I – ток в системе между платиновым электродом и испытательным образцом (мкА), S – площадь контакта испытуемого образца (см^2). Плотность тока показывает скорость электрохимической реакции в системе, о ней можно судить о стойкости материала к развитию коррозионных процессов.

Первоначально потенциостат считывал значения Eпол., исходя из этого задавалось значение Eпол.+dE мВ, после этого система считывала значение I коррозии и рассчитывала его исходя из коэффициента Штерна-Гири.

5

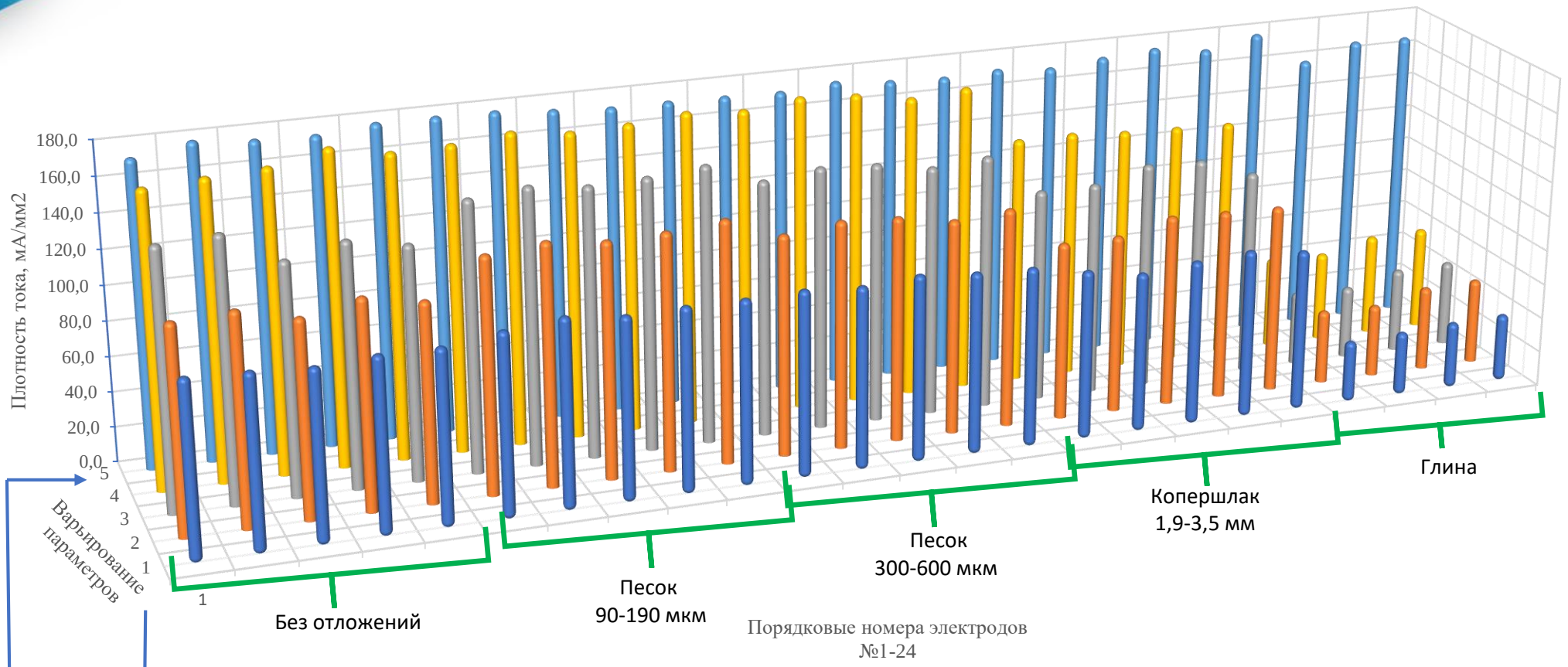
Результаты проведения испытаний



Фоновая скорость коррозии зависит от нескольких факторов, и является стохастическим процессом:
- Неоднородность материалов: Разные участки одного и того же материала могут иметь разные уровни коррозионной устойчивости.

- Электрохимические реакции: Эти реакции могут происходить с различной интенсивностью в зависимости от условий.
- Механические нагрузки: Нагрузки и напряжения могут изменяться, влияя на коррозионные процессы.

Результаты проведения испытаний



1 - фоновая плотность тока с фракциями песка; дозировка ИК - 2500 мг/л;
2 - фоновая плотность тока с фракциями песка; дозировка ИК - 125 мг/л;
3 - фоновая плотность тока с фракциями песка исходная дозировка ИК - 25 мг/л;
4 - фоновая плотность тока с фракциями песка без ИК;
5 - фоновая плотность тока.

Электрохимические методы исследования

Преимущества использования данного метода:

1) Экспресс-метод оценки;

2) Высокая чувствительность (разрешающая способность);

3) Метод неразрушающего контроля;

4) Представление о механизме коррозии (природе процесса);

5) Инструмент позволяющий оценивать эффективную дозировку ингибитора коррозии.

Преимущества многоэлектродной ячейки

Потенциальным преимуществом таких ячеек для изучения локализованной коррозии является:

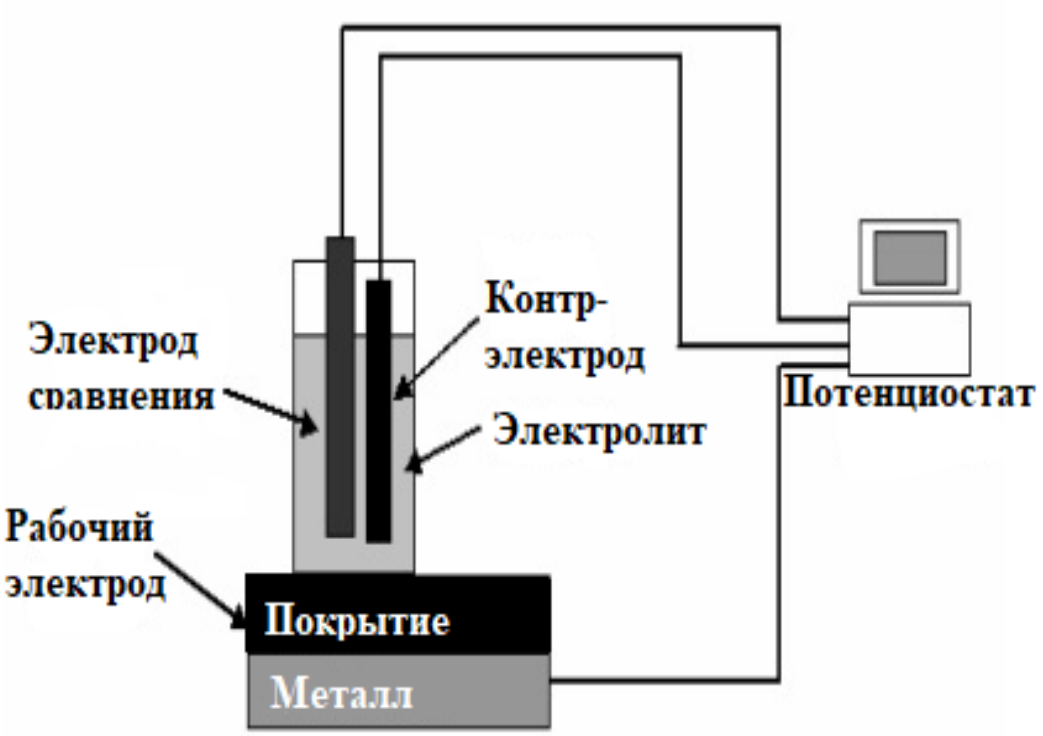
1) Способность оценивать влияние различных **предварительных обработок отдельных электродов** – шероховатость, степень загрязнения.

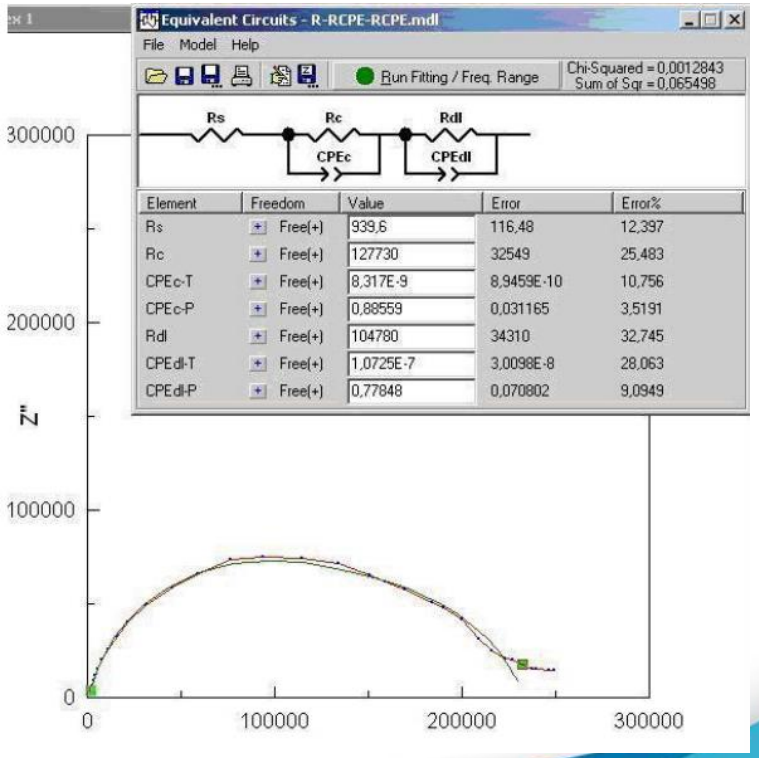
2) Путем испытаний подгрупп электродов с одинаковой предварительной обработкой (глубина коррозионного поражения, состав продуктов коррозии) в идентичных условиях можно легко выявить **любое статистическое изменение скорости локализованной коррозии**, не прибегая к обширным повторяющимся испытаниям, как при использовании традиционных методов.

3) Возможна демонстрация эффективности связанной многоэлектродной ячейки **для оценки ингибирования под отложениями коррозии** и формирование нового подхода к оценке эффективности методов защиты от коррозии.

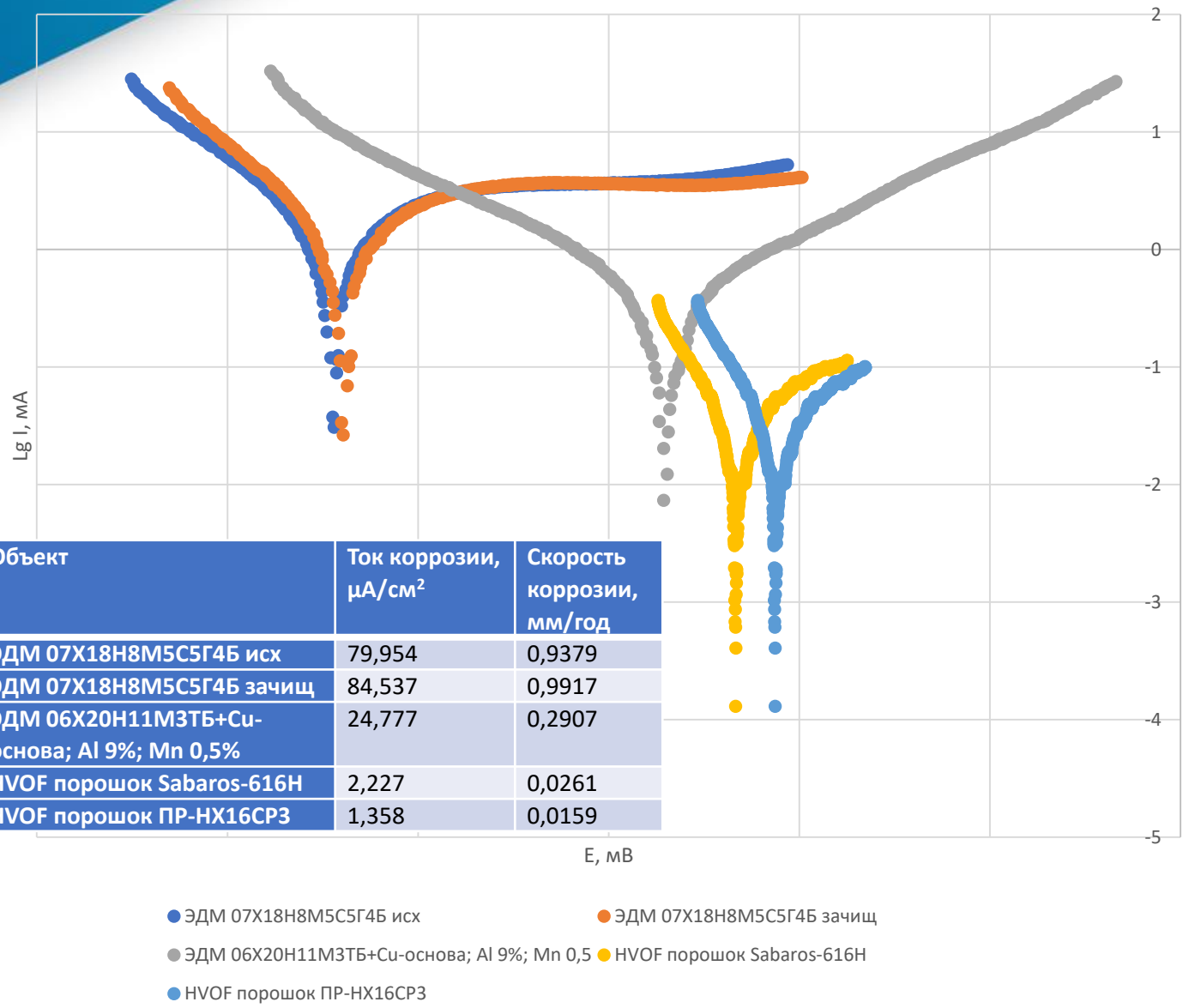
EIS спектроскопия как один из основных инструментов исследования покрытий

Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) широко применяется для исследования антикоррозионных покрытий за счет ее способности оценивать целостность, проницаемость и адгезию покрытий к металлическим основаниям. Используя EIS, можно выявлять наличие микропор, трещин или других дефектов в покрытии, которые могут способствовать коррозии под покрытием. Этот метод позволяет изучать долговременную защитную эффективность антикоррозионных покрытий, предоставляя ценную информацию для разработки новых материалов и технологий защиты от коррозии.





Определение тока коррозии с помощью поляризационных кривых



Объект	Ток коррозии, μA/см^2	Скорость коррозии, мм/год
ЭДМ 07Х18Н8М5С5Г4Б исх	79,954	0,9379
ЭДМ 07Х18Н8М5С5Г4Б зачищ	84,537	0,9917
ЭДМ 06Х20Н11М3ТБ+Cu-основа; Al 9%; Mn 0,5%	24,777	0,2907
HVOF порошок Sabaros-616H	2,227	0,0261
HVOF порошок ПР-НХ16СР3	1,358	0,0159

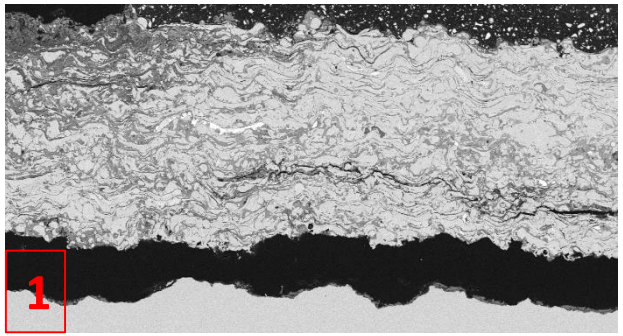
С помощью поляризационных кривых (кривые Тафеля) можно определить ток коррозии по наклону кривых анодных и катодных участков.

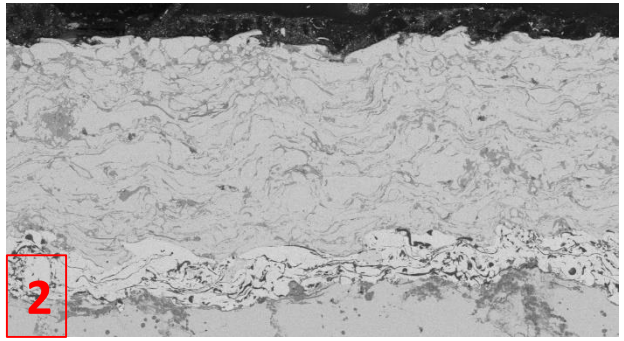
Покрытия, нанесенные методом ЭДМ, характеризуются пористостью до 5% и оксидными прослойками на границах ламелий, по которым проникает испытательная среда. Добавление проволоки из сплава на основе меди позволяет создать более плотное покрытие, плотность тока коррозии снижается.

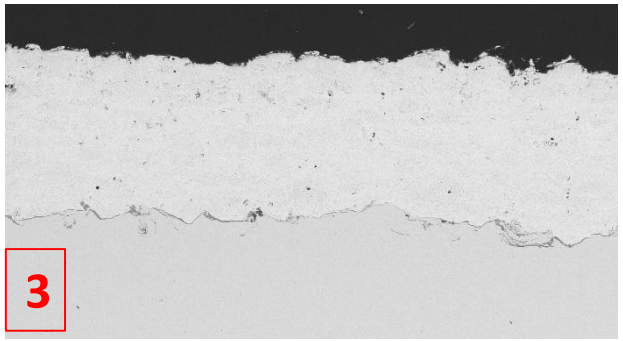
Покрытия, нанесенные методом HVOF, характеризуются плотной структурой, пористость не превышает 1%, и низким окислением частиц за счет высокой скорости напыления, что снижает плотность тока коррозии.

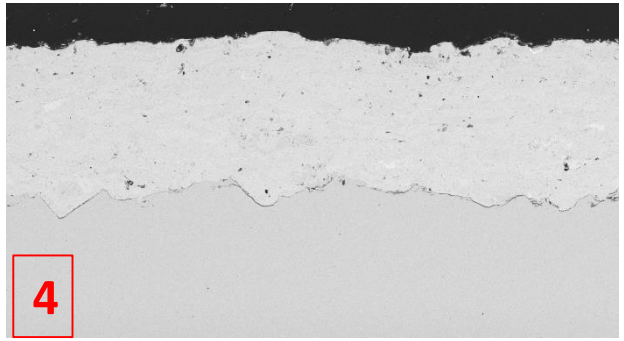
Автоклавные испытания покрытий

№ п/п	Объект	Величина адгезии (среднее), МПа		Снижение, %
		Исходная	После автоклава	
1	ЭДМ 07Х18Н8М5С5Г4Б исх	10	0	100
2	ЭДМ 06Х20Н11М3ТБ+Cu-основа; Al 9%; Mn 0,5%	13	5	62
3	HVOF порошок Sabaros-616H	19	19	0
4	HVOF порошок ПР-НХ16СР3	20	13	35







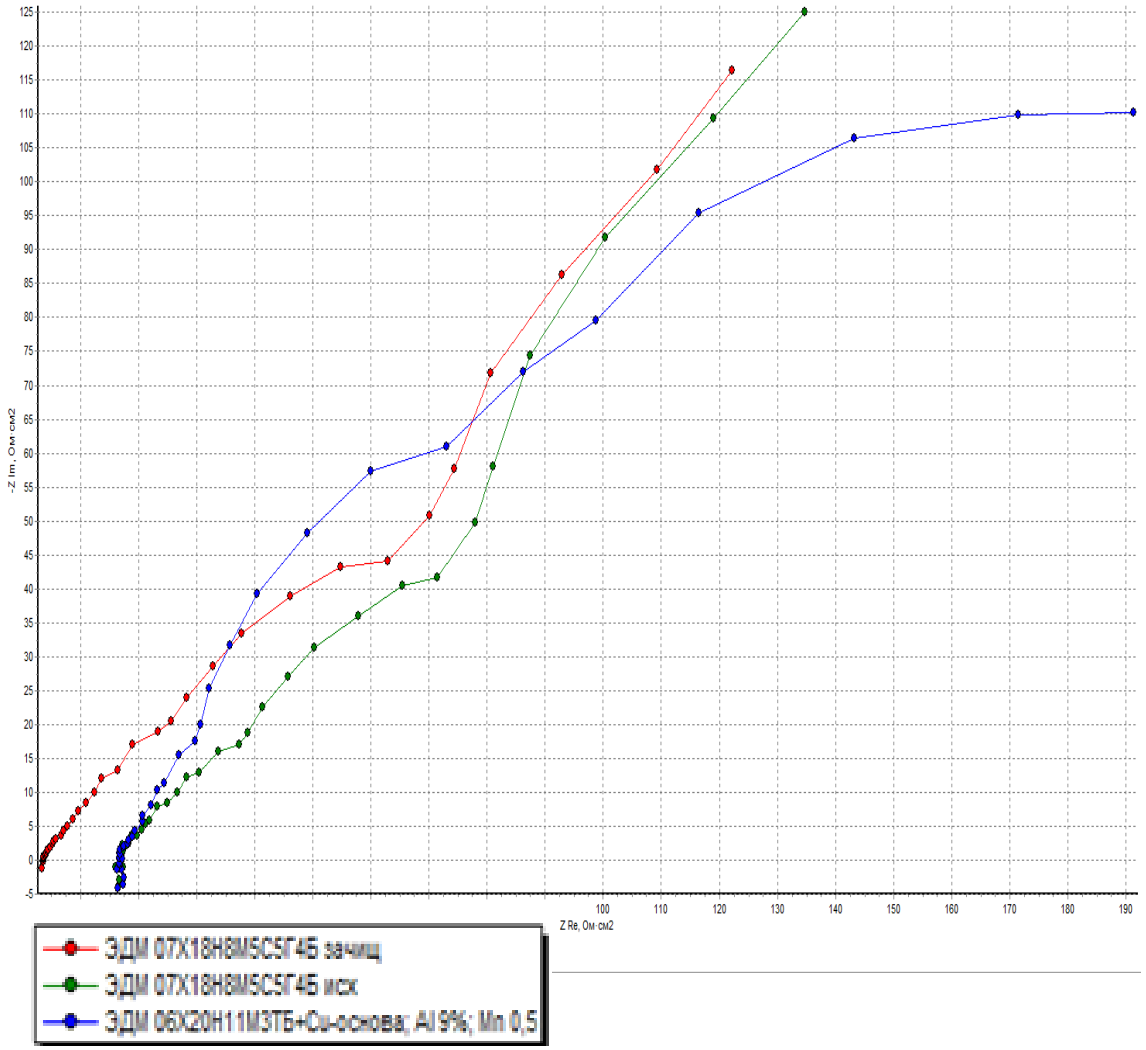


Испытания на стойкость к CO_2- и H_2S-содержащим средам проводились с использованием лабораторного автоклава в следующих условиях: среда 5 %-го водного р-ра NaCl, насыщенная CO2 (парциальное давление 4 МПа) и H2S (парциальное давление 1 МПа), при общем давлении 10 МПа и температуре 120 °С. Длительность испытаний составляла 240 часов. По завершению испытаний осуществлялся медленный сброс давления.

Покрытия, нанесенные методом ЭДМ, показывают низкие барьерные свойства, что выражается в образовании продуктов коррозии под покрытием и падении величины адгезии по сравнению с исходными значениями.

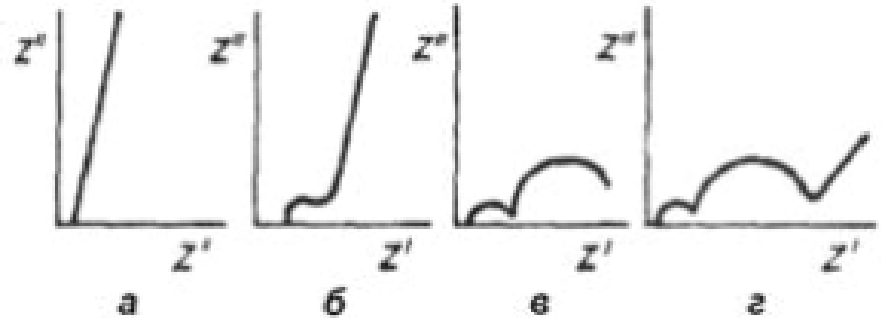
Покрытия, нанесенные методом HVOF, благодаря своей плотной структуре предотвращают проникновение испытательной среды к металлу подложки и тем самым адгезия покрытия сохраняется.

EIS спектроскопия как один из основных инструментов исследования покрытий



На диаграммах Найквиста видим, что снятие оксидного слоя, образующегося при нанесении ЭДМ покрытия, на больших частотах способствует взаимодействию металла покрытия с испытательной средой, что выражается в снижении сопротивления системы и смещении графика влево.

Добавление в покрытие проволоки на основе меди (синий цвет) повышает резистивность покрытия, что выражается в наклоне графика.



*1) Исходное покрытие (рис. 1а), график импеданса имеет вид наклонной прямой, которая моделируется элементом постоянной фазы (псевдоемкость);

2) проникновение H2O, катионов и анионов (рис. 1б), на графике появляется высокочастотная дуга;

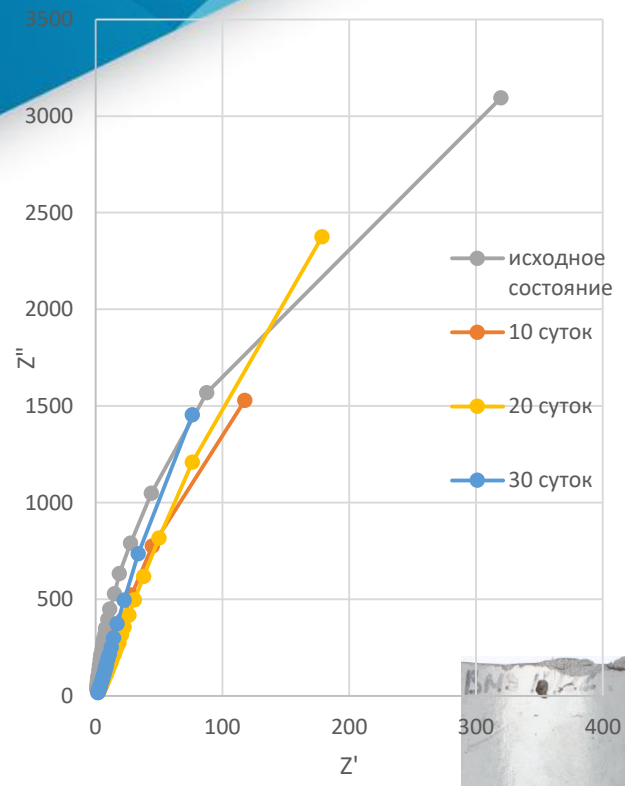
3) образование катодных и анодных участков (рис. 1в), на графике появляется низкочастотная дуга;

4) протекание электрохимических реакций с диффузионными ограничениями (рис. 1г), на графике появляется прямой участок с углом наклона 45°;

5) вздутие, пузырение покрытия, образование ржавчины, отслаивание покрытия, импеданс аналогичен металлу без покрытия.

*Соснин, Е.А. Импеданс лакокрасочных покрытий в водных нефтепромысловых средах/ Е.А. Соснин // КОРРОЗИЯ ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ. – 2017. – Т. 2(37). – С. 38-40.

EIS спектроскопия как один из основных инструментов исследования покрытий

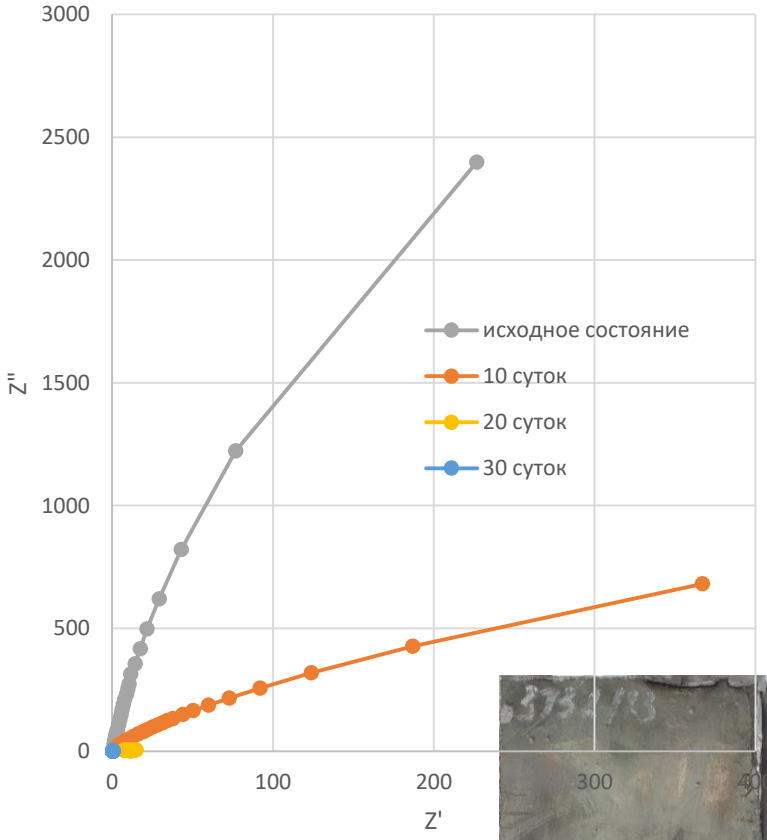




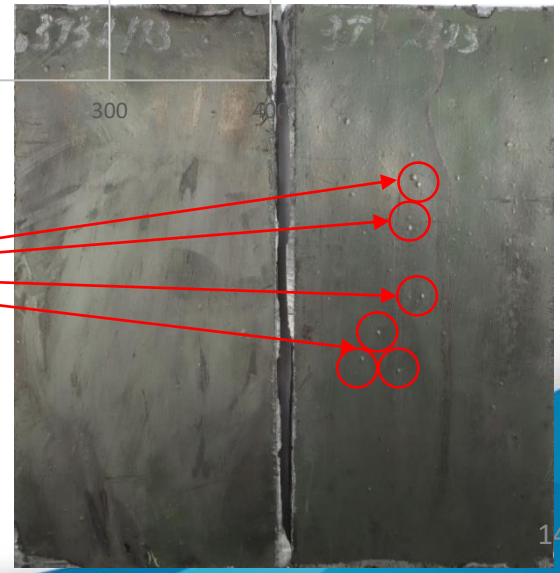
Условия в автоклаве:
PH2S=10атм
PN2=90атм
T=80°C

После выдержки в автоклаве в течение 10 суток

30 МПа отрыв по клею



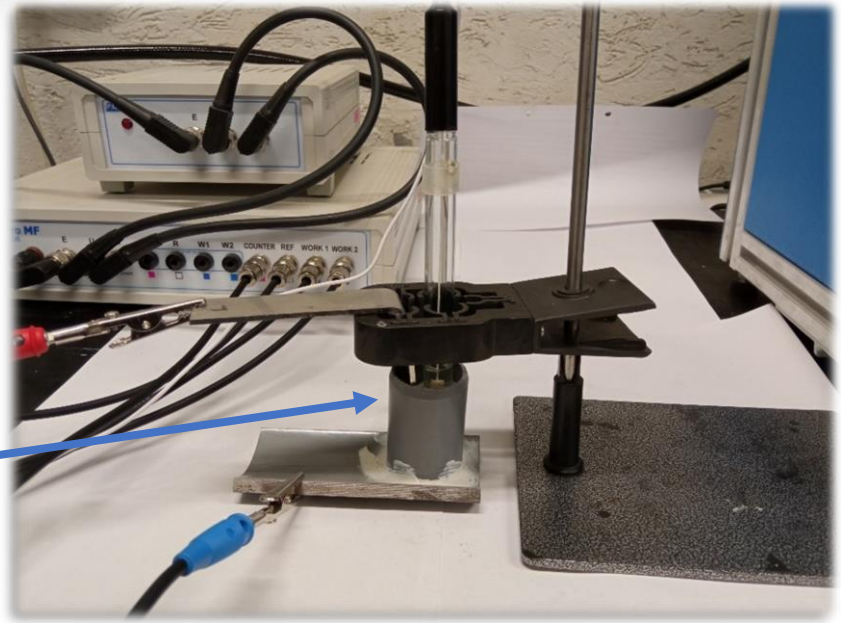
Многочисленные вздутия



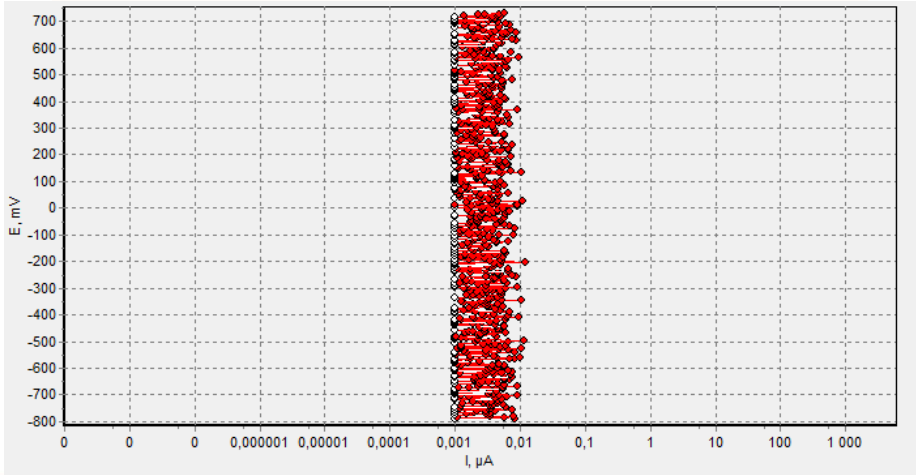
После выдержки в автоклаве в течение 10 суток

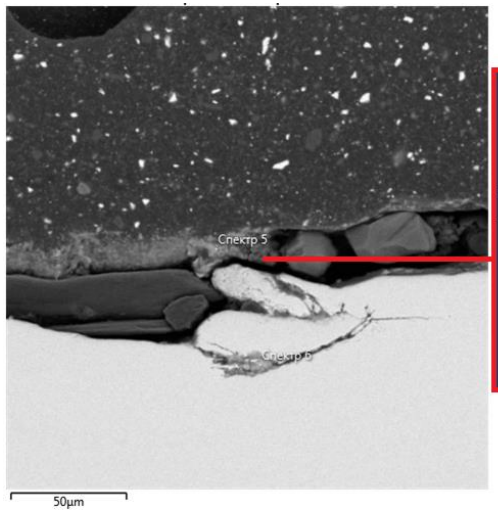
18 МПа когезионное разрушение

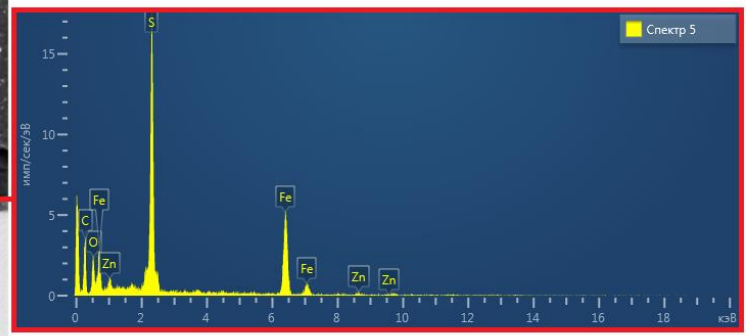
EIS спектроскопия – недостаток метода при исследования покрытий



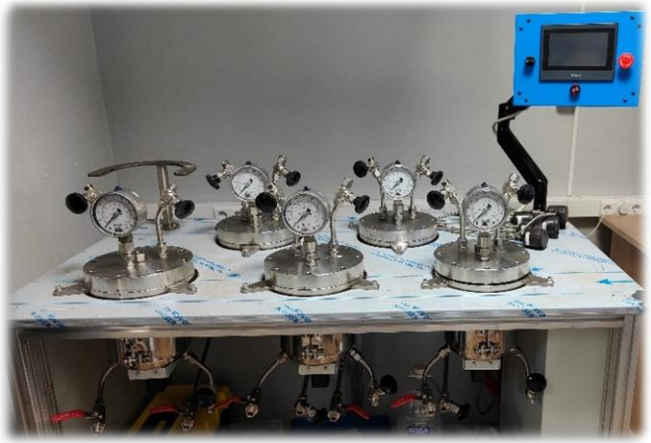






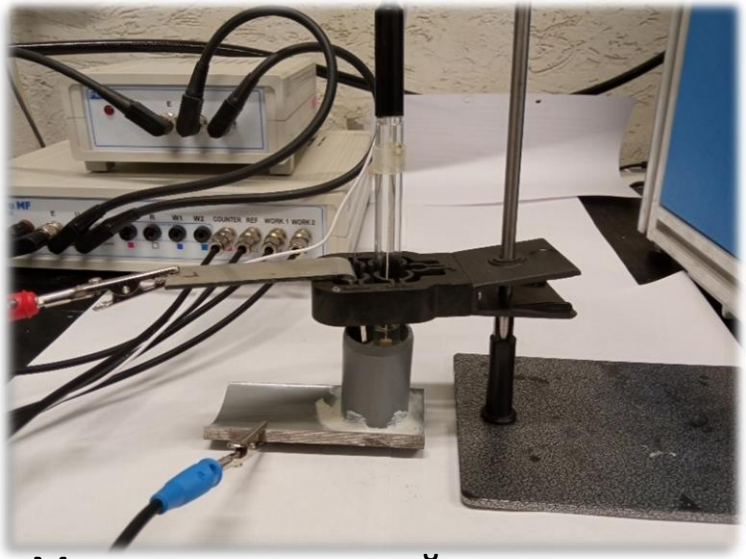


Электрохимическая ячейка высокого давления для испытаний антикоррозионных защитных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность насосно-компрессорных труб



Метод автоклавных испытаний

+

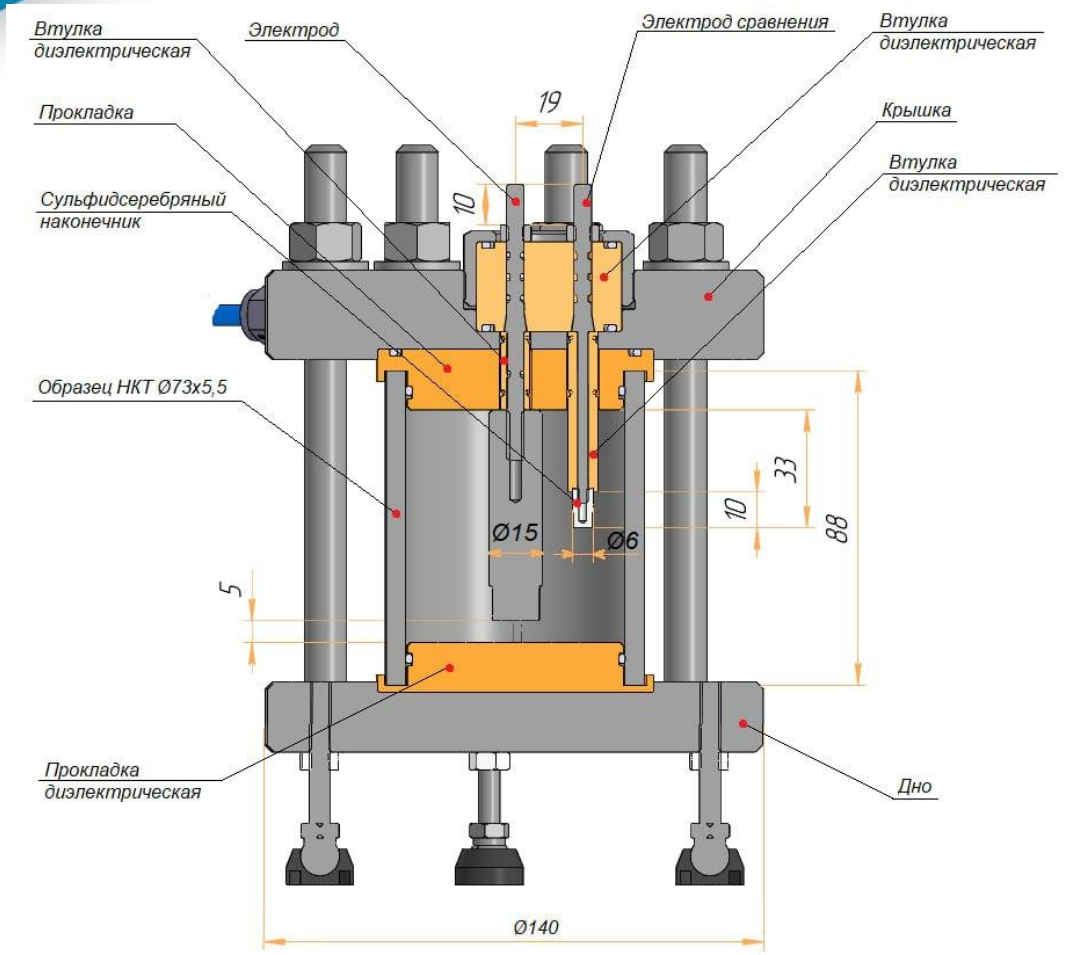


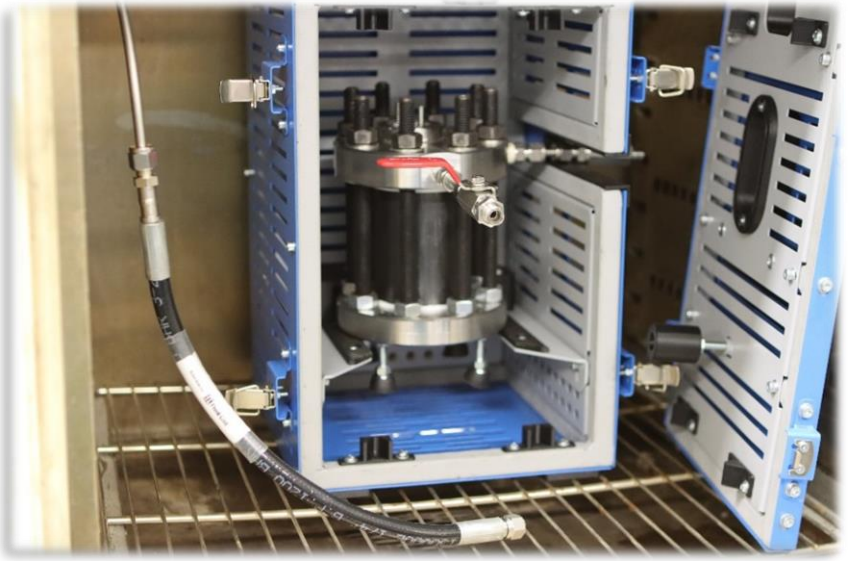
Метод импедансной спектроскопии

=



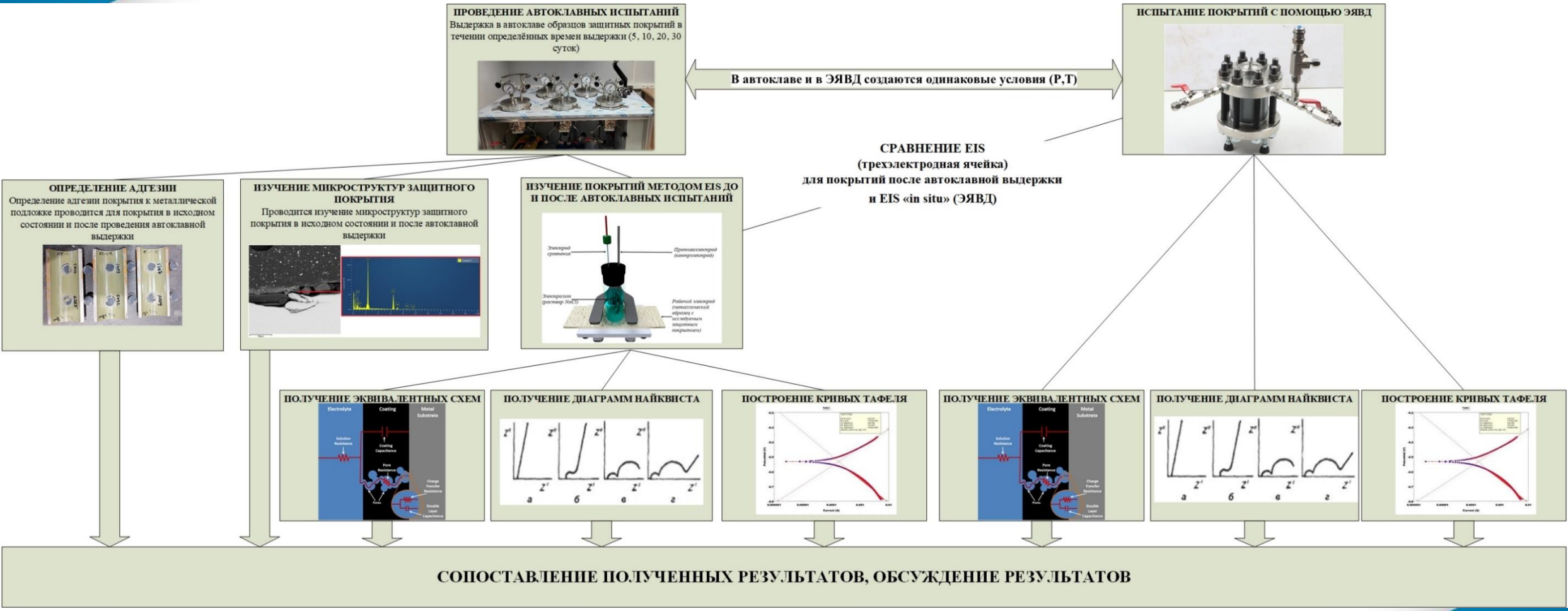
ЭЯВД





ЭЯВД позволяет проводить электрохимические исследования внутренних полимерных покрытий НКТ непосредственно во время испытания, по принципу «in situ»!

Электрохимическая ячейка высокого давления для испытаний антикоррозионных защитных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность насосно-компрессорных труб



НПЦ САМАРА

ООО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР
«САМАРА»

Готовы к решению новых задач!

Веревкин Александр Григорьевич
ООО «НПЦ «Самара»
verevkin@npcsamara.ru