

**Мирослав ХОМА, Світлана ГОЛОВЕЙ, Василь ІВАШКІВ, Христина ВАСИЛІВ,
Мар'ян ЧУЧМАН, Надія РАЦЬКА**

**ВПЛИВ ПРИРОДИ СУЛЬФІДОВМІСНИХ ПЛІВОК НА ХАРАКТЕР КОРОЗІЇ
ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛЕЙ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ
В ХЛОРИД-АЦЕТАТНОМУ РОЗЧИНІ**

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

**Myroslav KHOMA, Svitlana HOLOVEY, Vasyl IVASHKIV, Chrystyna VASYLIV,
Marian CHUCHMAN, Nadiya RATSKA**

**THE INFLUENCE OF SULFIDE-CONTAINING FILMS NATURE ON CORROSION
AND HYDROGENATION OF STEELS WITH DIFFERENT STRUCTURE IN
CHLORIDE-ACETATE SOLUTION**

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

ABSTRACT

The influence of sulfide films on the the corrosion and hydrogenating of armko-iron and carbon steels with structures of perlite, sorbite, troostite and martensite in the chloride-acetate solution has been studied. It is shown that the influence of sulfide films on electrode processes and hydrogenating of metals is determined by the films nature, and the metal structure.

KEY WORDS: *армко-залізо, вуглецеві сталі, сульфідні заліза, корозія, наводнювання.*

Сірководень, що міститься в нафті і газі, морській та геотермальній водах тощо, інтенсифікує наводнювання сталей, що призводить до специфічного корозійно-механічного руйнування. Нерозчинні продукти корозії на поверхні металу можуть пришвидшувати або гальмувати абсорбцію водню та впливати на подальші корозійно-механічні процеси. Залежно від умов формування та концентрації сірководню на поверхні заліза і сталей утворюються троїліт FeS, пірит FeS₂ і канзит Fe₉S₈, які можуть по-різному впливати на катодні та анодні процеси, залежно від дефектності сульфідних плівок, структури та хімічного складу металу [1–6].

Мета дослідження – вивчити вплив сульфідних плівок на поверхні армко-заліза та вуглецевих сталей 45 і У8 зі структурами перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу на характеристики корозії і наводнювання у хлорид-ацетатному розчині, що є основою стандартного розчину NACE.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА

Досліджувані матеріали – армко-залізо, сталі 45 і У8. Для отримання різних структур сталі термічно обробляли за такими режимами: відпал, гартування, високий, середній та низький відпуски. Після відпалу за 800°C упродовж 0,5 h із подальшим охолодженням з піччю одержали структури ферито-перліту (сталь 45) та рівноважного перліту (У8). Гартували, витримуючи за 800°C упродовж 0,5 h з наступним охолодженням в оливі. Високий, середній та низький відпуски здійснювали при 650; 450 та 200°C (сталь 45) і при 600, 400 та 200°C (сталь У8) із подальшим охолодженням з піччю. Одержали структури сорбіту, трооститу і мартенситу. Сульфідні плівки FeS₂, FeS і Fe₉S₈ на сталях формували шляхом анодної поляризації за електродного потенціалу $E = -400$ mV упродовж 1 h у водних розчинах натрію сульфіді з концентрацією іонів S²⁻ відповідно 1, 10 і 100 mg/l. При цьому рН становили відповідно 3,2; 7,2 і 11,2 [3–5].

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350. Швидкість корозії досліджували гравіметричним методом на зразках завдовжки 25 mm та діаметром 9 mm у стандартному розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH+H₂S(нас.), рН = 2,9) упродовж 720 h. Наводнювали зразки в розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl 1 h за потенціалу -700 mV за стандартним водневим електродом. Концентрацію абсорбованого сталлю водню за корозії визначали методом вакуумної екстракції при 200 (C_{H200}) та 800°C (C_{H800}) на установці з рідинним дифманометром, заповненим дибутилфталатом. Сумарну концентрацію водню сталі C_{НС} оцінювали за сумою концентрацій C_{H200} і C_{H800}.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив сульфідів на корозію та наводнювання армко-заліза. Встановлено, що за потенціалів корозії у вільноаерованому розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl плівки канзиту пришвидшують і катодні, і анодні процеси на поверхні фериту: відповідно у ~3,6 і ~2,0 рази. Це спричинено високою дефектністю кристалічної ґратки канзиту, яка не перешкоджає дифузії іонів заліза і не захищає метал від наводнювання [1]. Плівка канзиту на армко-залізі сприяє суттєвому (у ~4,6 рази) зниженню перенапруги виділення водню (η_k) у розчині та збільшенню його адсорбції удвічі (табл. 1). Плівка піриту сповільнює анодні реакції у ~3,3 рази, але пришвидшує катодні у півтора рази, при цьому перенапруга виділення водню збільшується на ~50%. Як наслідок, наводнювання зростає на ~25% (табл. 1).

Поверхневі сполуки FeS сприяють зниженню перенапруги катодних процесів на чверть та їх пришвидшенню в ~2,1 рази. При цьому абсорбція водню феритом зростає на ~12,5%. Швидкість анодних реакцій уповільнюється в ~1,3 рази (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив сульфідних плівок на характеристики катодних та анодних процесів та наводнювання армко-заліза у розчині 0,5%CH₃COOH+5%NaCl

Table 1. Influence of sulfide films on the characteristics of cathode and anode processes and hydrogenation of armko-iron in a solution of 0.5% CH₃COOH + 5% NaCl

Електрод	Швидкість катодних і анодних процесів, mA/cm ²		Перенапруга катодних процесів, mV	Потенціал корозії, mV	Електролітичне наводнювання, ppm
	Кат.	Анод.	η_k	E _{corr}	C _{НС}
Fe	0,042	0,072	106	-360	1,04
Fe-FeS ₂	0,064	0,022	151	-345	1,31
Fe-FeS	0,090	0,056	81	-370	1,17
Fe-Fe ₉ S ₈	0,152	0,146	23	-400	2,15

Отже, за присутності сульфідних плівок на поверхні фериту пришвидшуються катодні процеси і зростає абсорбція водню. Водночас не виявлено прямої залежності між значеннями катодної перенапруги та наводнюванням електродів залізо-сульфід. Це свідчить, що сульфідні плівки можуть бути каталізаторами процесу відновлення водню. Найімовірніше, це пов'язано зі зміною швидкості реакції каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню [6].

Вплив сульфідів на корозію та наводнювання сталі У8. У розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl анодні реакції найповільніші на сталі У8 зі структурами трооститу і сорбіту (~0,040 mA/cm²), а катодні – перліту (~0,084 mA/cm²) (табл. 2). Корозія мартенситу відзначається найвищими швидкостями як катодних, так і анодних процесів (~0,12 mA/cm²). Корозія сталі зі структурами трооститу та сорбіту протікає за анодного контролю, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного.

За наявності на поверхні сталі У8 різних за природою сульфідів швидкість корозії визначають, здебільшого, анодні процеси. Сульфідні плівки піриту і канзиту знижують швидкості анодних реакцій удвічі і більше, незалежно від структури сталі. На мартенситній сталі канзит уповільнює анодні процеси відчутніше, ніж пірит. Плівки троїліту гальмують анодні

реакції на поверхні перліту і сорбіту, а на структурах трооститу і мартенситу дещо пришвидшують їх (табл. 2). За присутності сульфідних плівок на поверхні сталі швидкості катодних реакцій у розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl, як правило, зростають. Найбільший приріст зафіксовано за наявності плівки канзиту на поверхні сорбіту, трооститу і мартенситу, а також троїліту на мартенситі. Вплив сульфідів на швидкість катодних процесів на сталі зі структурою перліту найслабший.

Таблиця 2. Вплив сульфідних плівок і структури сталі У8 на швидкості катодних та анодних процесів (мА/см²) у розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl

Table 2. Influence of sulfide films and structure of the steel У8 on the velocity of cathode and anode processes (mA/cm²) in a 0.5% CH₃COOH + 5% NaCl solution

Структура	Перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
	катод.	анод.	каодт.	анод.	катод.	анод.	катод.	анод.
У8	0,084	0,083	0,110	0,044	0,101	0,040	0,116	0,117
У8-FeS ₂	0,101	0,021	0,088	0,019	0,133	0,015	0,120	0,088
У8-FeS	0,097	0,011	0,120	0,024	0,128	0,065	0,159	0,121
У8-Fe ₉ S ₈	0,096	0,037	0,172	0,013	0,165	0,024	0,178	0,054

Встановлено, що у розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl за відсутності поверхневих сульфідів найбільше водню поглинає сталь зі структурами трооститу і мартенситу (~2,77 і 2,28 ppm), а сорбіт і перліт – менше 1 ppm (табл. 3). Плівка троїліту на перліті та сорбіті збільшує їх наводнювання відповідно в ~5 і ~3 рази, пірит на сорбіті на ~25%, а канзит на перліті, сорбіті і мартенситі – на ~40%. Сульфідні плівки на трооститі і пірит на мартенситі на абсорбцію водню впливають несуттєво.

Сульфідні плівки на поверхні сталі знижують перенапруги водневої деполяризації, зокрема, перліту – на ~30% (табл. 3). На сталі зі структурами сорбіту, трооститу та мартенситу пірит знижує перенапруги на 15...25%, троїліт і канзит – відповідно на ~60; 40...50 і 25... 30%.

Таблиця 3. Вплив сульфідних плівок і структури сталі У8 на її наводнювання і перенапругу виділення водню

Table 3. Influence of sulfide films and steel У8 structure on its hydrogenating and overvoltage of hydrogen release

Структура	Перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
	C _{Н2} , ppm	η _к , mV	C _{Н2} , ppm	η _к , mV	C _{Н2} ,ppm	η _к , mV	C _{Н2} ,ppm	η _к , mV
У8	0,81	174	0,92	182	2,77	170	2,28	148
У8-FeS ₂	0,87	121	1,37	168	1,76	146	2,29	136
У8-FeS	4,23	125	3,14	116	1,65	105	2,84	107
У8-Fe ₉ S ₈	1,13	120	1,36	108	2,00	195	1,56	103

Отже, за наявності на поверхні сталі У8 різних за природою сульфідів швидкість анодних процесів переважно знижується, а катодних зростає, внаслідок чого швидкість корозії визначається переважно реакцією окиснення. Сульфіди знижують перенапругу і відповідно енергію активації відновлення водню у хлоридно-ацетатних розчинах. За наявності канзиту кількість виділеного водню на перліті, сорбіті і мартенситі зростає на ~40%, троїліт збільшує наводнювання сорбіту в ~3 рази. Це свідчить, що абсорбція водню залежить від природи сульфідів на поверхні сталі, а на ступінь цього впливу впливає її структура.

Вплив сульфідів на корозію та наводнювання сталі 45. У розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl катодні процеси найшвидше протікають на сталі 45 зі структурою ферито-перліту, а анодні – зі структурою мартенситу. Корозія трооститу протікає за змішаного катодно-анодного, ферито-перліту – анодного, а мартенситу та сорбіту – катодного контролю (табл. 4). Структура металу має суттєвий вплив на корозійні процеси, що пояснюється різним енергетичним станом поверхні, рівнем напружень, кількісним співвідношенням фаз, площі граней зерен тощо.

Сульфідні плівки на поверхні сталі неоднозначно впливають на швидкості катодних процесів. Зокрема, канзит пришвидшує їх у $\sim 1,8 \dots 2,4$ рази, троїліт – у $1,4 \dots 2,0$ рази на всіх структурах, крім перліту, пірит – майже удвічі на троїліті. Пірит практично не впливає на катодні реакції на перліті та сорбіті і сповільнює їх мартенситі. Водночас плівки піриту суттєво пришвидшують анодні процеси: найбільше на ферито-перліті та мартенситі (в $\sim 4,3$ та $\sim 3,6$ рази). Троїліт збільшує їх швидкість в $\sim 1,8 \dots 2,4$ рази на всіх структурах. Плівка канзиту сповільнює анодні процеси на сорбіті та троїліті на $\sim 32\%$ та $\sim 21\%$ і майже не впливає на них на ферито-перліті і мартенситі.

Таблиця 4 Вплив сульфідних плівок і структури сталі 45 на швидкості катодних та анодних процесів (mA/cm^2) у розчині $0,5\% \text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$

Table 4. Influence of sulfide films and structure of the steel 45 on the velocity of cathode and anode processes (mA/cm^2) in a $0.5\% \text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ solution

Структура	Ферито-перліт		Сорбіт		Троїліт		Мартенсит	
	катод.	анод.	катод.	анод.	катод.	анод.	катод.	анод.
Сталь 45	0,336	0,218	0,205	0,262	0,206	0,193	0,224	0,382
Сталь 45– FeS_2	0,330	0,928	0,232	0,366	0,388	0,374	0,123	1,390
Сталь 45– FeS	0,293	0,394	0,292	0,492	0,415	0,465	0,357	0,439
Сталь 45– Fe_9S_8	0,778	0,247	0,700	0,177	0,357	0,154	0,540	0,383

Перетікання катодних процесів на поверхні сталі супроводжується виділенням та адсорбцією водню, яка залежить від структури сталі і поверхневих сульфідів.

У цілому, сталь 45 абсорбує більше водню, ніж армко-залізо, що, ймовірно, пов'язано з високою дефектністю границь між феритом і перлітом. Найбільше абсорбують водень ферито-перліт і сорбіт, при цьому сульфідні плівки збільшують їх наводнювання у $\sim 1,5$ рази (табл. 5). Наводнювання сталі 45 зі структурами троїліту та мартенситу порівняно незначне як за присутності сульфідних плівок, так і без них (табл. 5). Плівки піриту і канзиту знижують перенапруги водневої деполяризації на перліті і сорбіті. Плівка троїліту збільшує їх на всіх структурах, крім перліту. Всі сульфідні плівки підвищують перенапругу виділення водню на мартенситі (табл. 5). Порівняння отриманих значень перенапруги виділення водню і концентрації абсорбованого газу не виявило кореляції між цими величинами. Це свідчить, що характер впливу сульфідних плівок на електродні процеси і наводнювання у хлоридно-ацетатному розчині визначає не лише їх природа, але й структура металу, на поверхні якого вони сформовані.

Таблиця 5. Вплив сульфідних плівок і структури сталі 45 на її наводнювання і перенапругу виділення водню

Table 5. Influence of sulfide films and steel 45 structure on its hydrogenating and overvoltage of hydrogen release

Структура	Перліт		Сорбіт		Троїліт		Мартенсит	
	C_{H_2} , ppm	η_k , mV	C_{H_2} , ppm	η_k , mV	C_{H_2} , ppm	η_k , mV	C_{H_2} , ppm	η_k , mV
Сталь 45	3,88	85	1,86	130	1,09	112	1,28	99
Сталь 45– FeS_2	6,14	48	2,71	41	1,41	50	1,28	141
Сталь 45– FeS	6,22	85	3,87	140	1,38	124	1,74	123
Сталь 45– Fe_9S_8	5,30	30	1,63	52	1,25	124	1,12	123

В цілому, як на армко-залізі, так і на вуглецевих сталях сульфідні плівки різної природи впливають на наводнювання сталі неоднозначно, що може бути пов'язане зі зміною швидкості реакції каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню.

Дослідження впливу різних сульфідних плівок на електродні процеси і наводнювання армко-заліза у хлоридно-ацетатному розчині, показали, що канзит на фериті пришвидшує як катодні, так і анодні процеси. Це пов'язано з недосконалістю кристалічної ґратки канзиту. Плівка не перешкоджає дифузії іонів заліза і не захищає метал від наводнювання [5].

Сульфідні плівки, сформовані на поверхні сталі У8 різних структур, як правило, сповільнюють анодні процеси у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl . Також виявлено гальмування катодних реакцій на сорбіті плівками піриту. У сталі У8 із рівноважною структурою перліту сульфідні плівки пришвидшують катодні реакції несуттєво (на 12...17 %).

Максимальному електролітичному наводнюванню сталі У8 у розчині H_2SO_4 сприяє як нерівноважність структури сталі (мартенсит), так і дефектність сульфідної плівки (канзит).

Плівки піриту та троїліту на поверхні сталі 45 збільшують швидкість анодних процесів у хлоридно-ацетатних розчинах, швидкість корозії визначається катодними процесами, а канзиту – катодних, і швидкість корозії визначається анодними процесами. Канзит знижує перенапругу виділення водню і, відповідно, його енергію активації незалежно від структури сталі, пірит – на всіх, крім мартенситу, троїліт – лише для троститу і мартенситу, а для сорбіту – підвищує. Сульфіди найменше впливають на наводнювання сталі трооститної та мартенситної структури і найбільше – феритно-перлітної, збільшуючи її.

Таким чином, вплив сульфідних плівок на електродні процеси і наводнювання в хлоридно-ацетатному розчині визначає не лише їх природа, але й структура металу, на поверхні якого вони сформовані.

ВИСНОВКИ

1. У розчині 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl швидкість корозії та наводнювання сталі У8 підвищується зі зростанням дисперсності структури в такій послідовності: перліт, сорбіт, тростит та мартенсит. Для сталі 45 швидкість корозії та наводнювання найбільші для перліто-фериту, найменша – для сорбіту і практично не відрізняється для трооститу і мартенситу.

2. Плівки піриту та троїліту на поверхні сталі 45 пришвидшують анодні процеси, і швидкість корозії визначається катодними процесами. Канзит пришвидшує катодні процеси, і швидкість корозії визначається анодними процесами. Канзит знижує перенапругу відновлення водню у хлоридно-ацетатних розчинах незалежно від структури сталі, пірит – на всіх структурах, крім мартенситу, троїліт – лише троститу і мартенситу, а сорбіту – підвищує. Сульфіди найменше впливають на наводнювання сталі трооститної та мартенситної структури і найбільше – феритно-перлітної, збільшуючи її.

3. За наявності на поверхні сталі У8 різних за природою сульфідів швидкість катодних процесів зростає, а анодних знижується, крім електродів тростит та мартенсит з троїлітом, і корозія визначається процесами окиснення. Всі сульфіди знижують перенапругу відновлення водню у хлоридно-ацетатних розчинах, а найвища швидкість його виділення за наявності на поверхні канзиту. Найбільше водню абсорбує перліт та сорбіт за присутності троїліту. На трооститі сульфіди найменше впливають на наводнювання сталі.

4. Сульфідні плівки різної природи впливають на наводнювання армко-заліза і вуглецевих сталей неоднозначно, що може бути пов'язане зі зміною швидкості реакції каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню.

5. Порівняння результатів щодо впливу піриту, троїліту, канзиту на швидкість електродних процесів, перенапругу виділення водню, швидкість його виділення під час поляризації та наводнювання сталей У8 та 45 свідчить, що абсорбція водню залежить від природи сульфідів на поверхні сталі, а ступінь цього впливу визначає структура сталей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ефимов А.А. Гусев Б.В., Пыхтеев В.В. Локальная коррозия углеродистых сталей нефтепромышленного оборудования // Защита металлов. 1995. № 6. С. 604–608.
2. Гутман Э.М. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии. М.: Недра, 1983. 235 с.
3. Лубенский А.П. Семиколонова З.П. Влияние температуры на коррозию трубной стали в растворе вода-сероводород // Коррозия и защита окружающей среды. 1984. Вып. 11. С. 1–5.
4. Подобаев Н.И. Козлов А.Н. Влияние сульфида железа и сероводорода на локальную коррозию железа // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 1. С. 111–118.
5. Ломаева С.Ф., Лялина Н.В., Решетников С.М., Сюгаев А.В. Катодное выделение водорода на карбидах триады железа // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. 48. № 5. С. 429–434.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. технолог. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1984. 520 с.