

*Василь ІВАШКІВ, Надія РАЦЬКА, Богдан ДАЦКО, Юлія МАКСІШКО,
Алла ДЯЧУК*

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СТАЛІ 17Г1СУ У СЕРЕДОВИЩІ З РІЗНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ СІРКОВОДНЮ

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: nadija.ratska@gmail.com*

Vasyl IVASHKIV, Nadiia RATSKA, Bohdan DATSKO, Yuliia MAKSISHKO, Alla DYACHUK

CORROSION RESISTANCE OF 17Mn1Si STEEL IN THE ENVIRONMENT WITH DIFFERENT HYDROGEN SULFIDE CONCENTRATIONS

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: nadija.ratska@gmail.com*

ABSTRACT

The corrosion-electrochemical properties of 17Mn1Si tube steel in chloride-acetate solution (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH) with hydrogen sulfide concentration 50...1600 mg/l has been evaluated. It was found that hydrogen sulfide in a solution intensifies the corrosion processes on the tube steel surface. If hydrogen sulfide content in a NACE solution increases from 50 to 750 and 1600 mg/l, the corrosion current density of steel grows respectively from 1,5 to 1,2 and 2,1 times and electrode potentials shift from -580 mV to the negative side. When the concentration of hydrogen sulfide in the solution is 1600 mg/l, the largest potential shift (-640 mV) is observed. Microscopic research results indicate a selective corrosion of steel surface in solution with different hydrogen sulphide concentration. Small ulcer depth (from 20 to 40 μm) is fixed on the steel surface in a solution containing hydrogen sulfide 500 mg/l. In the solution with 1500 mg/l hydrogen sulfide the depth of the ulcers and their number almost doubles. The deepest damage occurs up to ~140 μm.

KEY WORDS: *corrosion resistance, steel, electrode potential, sulfide hydrogen, polarization curves.*

ВСТУП

Вміст сірководню в нафтопродуктах є надзвичайно важливим показником при добуванні, транспортуванні і переробці нафти. Велика концентрація сірководню у транспортованій продукції може сприяти руйнуванню трубної сталі внаслідок її наводнювання та окрихчування. Відомо, що вміст сірководню 1 mg/kg в нафтопродуктах у середньому може відповідати 50 mg/kg сірководню і більше в повітрі герметичної цистерни над транспортованою рідиною. В результаті основною причиною руйнування поверхонь цистерн та резервуарів є сірководнева корозія. У зв'язку з цим концентрація сірководню у транспортованій продукції посилено нормується, що обумовлено насамперед, екологічними нормативами і створення безпечних умов праці працівникам нафтопереробної галузі [1, 2].

Найнебезпечнішою є локальна корозія, спричинена відкладанням сульфідів заліза на нижній частині трубопроводу, внаслідок великої кількості сірководню і сульфат-відновлювальних бактерій у нафтопродуктах. При повній відповідності трубних сталей вимогам існуючих нормативних документів спостерігається підвищена аварійність трубопровідних систем, яка свідчить, що ці вимоги, а також методи досліджень сталі недостатні для забезпечення потрібних службових характеристик та експлуатаційної надійності [3, 4].

Тому мета роботи – вивчити вплив сірководню різної концентрації та часу експозиції на характер корозії та корозійну тривкість трубної сталі 17Г1СУ.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електрохімічні дослідження трубної сталі 17Г1СУ здійснювали у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH з різною концентрацією сірководню 50, 750 і 1600 mg/l та без нього. Потенціали наведені відносно насиченого хлорид-срібного електроду порівняння та платинового допоміжного. Поляризаційні криві знімали зі швидкістю розгортки 1 mV/s за температури 25°C. Константи Тафеля визначали графічно-аналітичним методом [5].

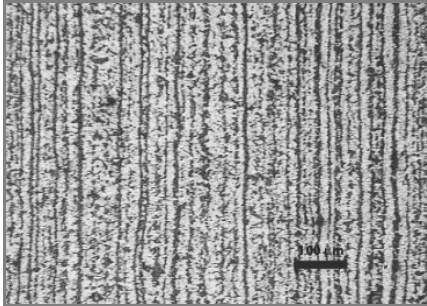


Рис. 1. Мікроструктура сталі 17Mn1Si.

Fig. 1. Microstructure of steel 17Mn1Si.

Металографічний аналіз трубної сталі 17Г1СУ (рис. 1) досліджували використовуючи оптичний мікроскоп МЕТАМ РВ-21, оснащений камерою із виведенням та фіксацією зображень на моніторі. Глибину корозійного ураження визначали на металографічному шліфі за допомогою мікроскопа. Похибка вимірювання глибини корозійного ураження не більше $\pm 10\%$.

Характер корозії сталі вивчали на зразках розміром 25×20×9 mm після витримки у хлоридно-ацетатному розчині з різною концентрацією сірководню, зокрема 500 та 1500 mg/l впродовж 384 та 480 h відповідно. Продукти корозії після витримки у сірководневому середовищі із поверхні сталей зачищали, зразки промивали водою і ретельно висушували.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення процесів корозії сталі 17Г1СУ в середовищі сірководню різної концентрації, використовували метод вольтамперетрії, який дає можливість виявити особливості електрохімічних реакцій. Внаслідок поляризації поверхні трубної сталі в хлоридно-ацетатному розчині із різним вмістом сірководню спостерігається очікуване зниження її корозійної тривкості, порівняно із розчином, який не містить сірководню. Виявили, що струми корозії сталі в розчині із вмістом сірководню у $\sim 1,5$ рази вищі, ніж у розчині без сірководню (рис. 2). Однак із збільшенням концентрації сірководню в розчині корозійна тривкість сталі змінюється неоднозначно. При зростанні вмісту сірководню у корозивному середовищі від 50 до 750 mg/l густина струму корозії сталі зменшується в 1,3 рази. Це засвідчує про формування сульфідних плівок, які сприяють зменшенню інтенсифікації корозійних процесів на поверхні трубної сталі. За концентрації сірководню у розчині 1600 mg/l спостерігається значне зниження корозійної тривкості сталі, густина струму корозії зростає практично на 60%. Константи Тафеля анодних та катодних реакцій у розчинах із різним вмістом сірководню та без нього суттєво не змінюються. Перебіг анодних реакцій у сірководневих розчинах різної концентрації подібний. Встановлено, що процес електрохімічної корозії протікає з незначною перевагою анодного контролю (рис. 2, табл. 1).

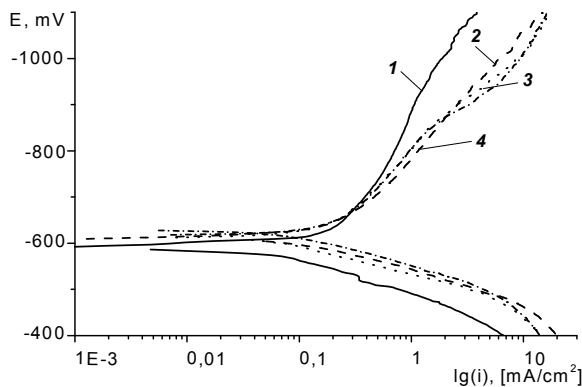


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі 17Г1СУ в хлоридно-ацетатному розчині з різною концентрацією сірководню: 1 – 0 mg/l H₂S, 2 – 50 mg/l H₂S, 3 – 750 mg/l H₂S, 4 – 1600 mg/l H₂S.

Fig. 2. Polarization curves of steel 17Mn1Si in chloride-acetate solution with different concentration of hydrogen sulfide: 1 – 0 mg/l H₂S, 2 – 50 mg/l H₂S, 3 – 750 mg/l H₂S, 4 – 1600 mg/l H₂S.

Потенціали корозії сталі 17Г1СУ у хлоридно-ацетатному розчині із різним вмістом сірководню зміщуються від -580 mV в негативну область. За концентрації сірководню у розчині 750 mg/l стаціонарний потенціал позитивніший, ніж у розчині із вмістом сірководню 50 mg/l.

У результаті чого може дещо сповільнюватися швидкість як катодної, так і анодної реакцій. За вмісту сірководню у розчині 1600 mg/l спостерігається найбільший зсув потенціалу у від'ємний бік, який становить 60 mV порівняно із розчином без сірководню (рис. 2, табл. 1.).

Аналіз мікрофотографій поверхонь сталі 17Г1СУ після витримки у хлоридно-ацетатному розчині з концентрацією сірководню 500 mg/l (час експозиції 384 h) та 1500 mg/l (час експозиції 480 h), показав, що їх корозія нерівномірна і розвивається переважно вздовж напрямку прокатування. Після витримки сталі у розчині з вмістом H₂S 1500 mg/l виявили низку найбільших виразок і мікротріщин (рис. 3). На поверхні трубної сталі зі сторони прокатування спостерігаються локальні пошкодження видовженої форми у вигляді канавок. Корозія розвивається по найменш корозійнотривких фазах, що може сприяти тріщиноутворенню [6, 7]. Крім того, за концентрації сірководню у розчині 1500 mg/l на поверхні сталі спостерігаються водневі пухирі.

Таблиця. 1. Електрохімічні характеристики сталі 17Г1СУ у хлоридно-ацетатному розчині з різною концентрацією сірководню
Table.1. Electrochemical characteristics of 17Mn1Si steel in chloride-acetate solution with different concentrations of hydrogen sulfide

Концентрація H ₂ S, mg/l	$-E_{cor}$, mV	i_{cor} , mA/cm ²	Константи Тафеля, mV	
			b_a	b_c
0	580	0,051	63	116
50	608	0,091	68	107
750	600	0,074	60	110
1600	640	0,127	69	115

Глибина виразок залежить від концентрації сірководню в середовищі. Після витримки трубної сталі в розчині з вмістом сірководню 500 mg/l зафіксовано дрібні виразки глибиною від 20 до 40 мкм. Виявлено, що у середовищі із вмістом сірководню 1500 mg/l значно зростає пошкодженість поверхні трубної сталі, розвиваються локальні пошкодження глибокі зі незначною шириною, від яких зароджуються мікротріщини. Крім того, зафіксовано виразки на поверхні сталі не лише вздовж, але й поперек напрямку прокатування. Глибина виразок і їх кількість зростають практично вдвічі та спостерігаються поодинокі найглибші пошкоди – до ~140 мкм (рис. 3).

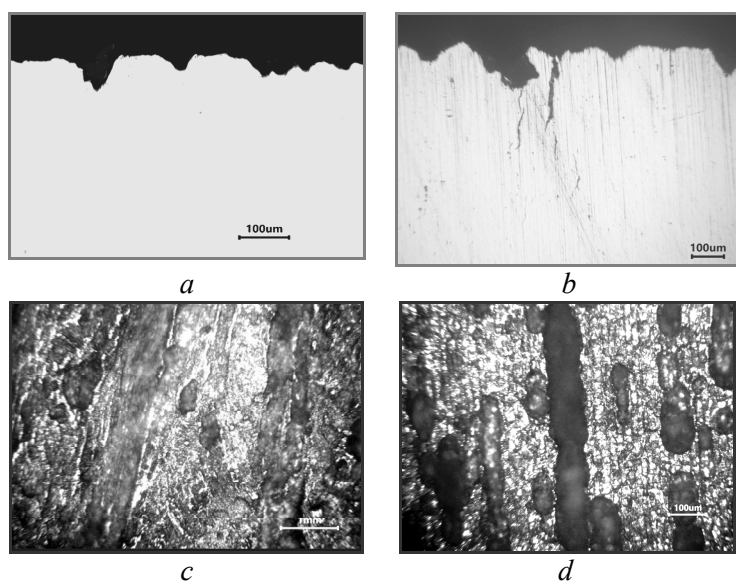


Рис. 3. Мікрофотографії приповерхневих шарів (a, b) і поверхні (c, d) зразків сталі 17Г1СУ після витримки у хлоридно-ацетатному розчині з різною концентрацією сірководню: a, c – 500 mg/l H₂S; b, d – 1500 mg/l H₂S.

Fig. 3. Microphotographs of the near-surface layers (a, b) and surface (c, d) sample of 17Mn1Si after exposure steel in chloride-acetate solution with different concentration of hydrogen sulfide: a, c – 500 mg/l H₂S; b, d – 1500 mg/l H₂S.

Поява корозійних виразок на поверхні трубної сталі, ймовірно, пов'язана із неоднорідністю її ферито-перлітної структури, і при електрохімічній корозії, в т.ч. сірководневій, утворюються гальванічні пари, що провокують прискорене анодне розчинення фериту поблизу карбідів. При цьому сірководень служить каталізатором анодного розчинення.

Крім того, припускають, що сірководень сприяє утворенню на поверхні сталі плівки сульфїду заліза, яка відшаровується або розчиняється, виносячи атоми заліза з поверхні в розчин або сульфїд FeS, осїдаючи на поверхню сталі, служить катодом і провокує анодне розчинення оточуючого металу [6–9].

Отже, неоднорідність структури сталі і дефектність сульфїдної плівки може бути причиною її низької корозійної тривкості за високих концентрацій сірководню. Використання сталі 17Г1СУ в середовищі із концентрацією сірководню 1500 mg/l сприятиме руйнуванню обладнання у газовидобувній промисловості.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що трубна сталь 17Г1СУ у хлоридно-ацетатному середовищі із різним вмістом сірководню є менш тривкою, ніж у розчині без сірководню, про що свідчать вищі значення струмів корозії. Корозійна тривкість трубної сталі за концентрації сірководню у розчині 750 mg/l є кращою, ніж у інших сірководневих середовищах, що зумовлено формуванням на поверхні сульфїдних плівок, які гальмують анодне розчинення. Потенціали корозії трубної сталі у всіх досліджуваних розчинах із різним вмістом сірководню мають негативніше значення, ніж у розчині без сірководню.

Дослідження характеру корозії трубної сталі у сірководневому середовищі показали, що зі зростанням у розчині концентрації сірководню на поверхні збільшується кількість і глибина виразок, які розміщуються нерівномірно і переважно вздовж напрямку прокатування матеріалу. Вміст сірководню 1500 mg/l у нафтопродуктах може спричинити руйнування трубної сталі внаслідок корозійного розтріскування, оскільки в металі утворюються корозійні виразки, тріщини і водневі пухирі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вплив циклічних навантажень на стійкість до руйнування сталевих труб та їх зварювальних з'єднань у сірководневих середовищах / М.С. Хома, М.Р. Чучман, В.Р. Івашків, Х.М. Сисин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – № 2. – С. 52–57.
2. Хома М.С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 2. – С. 55–56.
3. Радкевич О.І., Похмурський В.І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – № 2. – С. 157–169.
4. Specific Features of Corrosion and the Microelectrochemical Heterogeneity of 45 and U8 Steels in Hydrogen-Sulfide Media / M.S. Khoma, N.B. Rats'ka, S.A. Holovei, M.R. Chuchman // Materials Science. – 2019. – Vol. 54, Is. 3. – P. 501–505.
5. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
6. Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment / X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, C. Chen // Corros. Sci. – 2018. – Vol. 139. – P. 124-140.
7. Effect of amorphous FeS semiconductor on the corrosion behavior of pipe steel in H₂S containing environments, I and EC research / P. P. Bai, Y. X. Liang, S. Q. Zheng, C. F. Chen. // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55 (41). – P. 10932-10940.
8. Вплив сульфїдів на водневу перенапругу та наводнювання сталі У8 у хлоридно-сірководневих середовищах / М.С. Хома, С.А. Головей, В.Р. Івашків, Х.Б. Василів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – №6. – С. 16–22.
9. Хома М.С., Сисин Г.М. Вплив корозії у середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей. – Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – №3. – С. 92–97.