

ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ НА ВОДНЕВУ ПЕРЕНАПРУГУ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ У8 У ХЛОРИДНО-СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. ХОМА, С. А. ГОЛОВЕЙ, В. Р. ІВАШКІВ, Х. Б. ВАСИЛІВ

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

Досліджено вплив сульфідних плівок FeS, FeS₂ і Fe₉S₈ на швидкість корозії та наводнювання сталі У8 різної структури у хлоридно-ацетатному розчині. Виявлено, що зі зміною нерівноважності структури вони зростають. Сульфідні плівки на сталі сповільнюють анодні процеси і пришвидшують катодні. Формування плівок канзиту на поверхні сталі супроводжується суттєвим зниженням перенапруги водневої деполяризації та інтенсифікацією наводнювання до 5 разів. Вплив сульфідних плівок на електродні процеси і наводнювання у хлоридно-ацетатному розчині залежить від структури металу, на поверхні якого вони сформовані.

Ключові слова: *сталь У8, корозія, наводнювання, сульфіди, хлоридно-ацетатний розчин, корозійно-механічне пошкодження.*

Під час взаємодії металів із кислими електролітами та за наявності сірководню корозія протікає за водневої деполяризації. Внаслідок реакцій відновлення на їх поверхні утворюються атоми водню, які адсорбуються і здатні дифундувати вглиб, накопичуватись у поверхневих шарах та об'ємі металів і викликати водневе окрихчення і пришвидшене руйнування. Водень у кристалічній ґратці металів може перебувати в різних станах (протон, іон, молекула, сполука), яким властива різна енергія зв'язку Me–H залежно від розташування: між зернами, у дефектах, пастках, колекторах тощо. Це може по-різному впливати на розвиток корозійно-механічного пошкодження металів [1–4].

У сірководневих середовищах нерозчинні продукти корозії, що виникли на поверхні металу (сульфіди, оксидно-гідроксидні сполуки заліза тощо), можуть пришвидшувати або гальмувати подальші корозійні процеси [5–8]. Залежно від умов формування та концентрації сірководню у водних розчинах на поверхні заліза і сталей утворюються плівки троїліту FeS, піриту FeS₂ і канзиту Fe₉S₈, які можуть по-різному впливати на катодні та анодні процеси, залежно від дефектності плівок, структури та хімічного складу металу [9]. Конструкційні сталі завжди містять карбіди, які знижують водневу перенапругу та разом із поверхневими сульфідами теж змінюватимуть характер електродних процесів [10].

Мета дослідження – вивчити вплив сульфідних плівок на поверхні сталі У8 зі структурою перліту, сорбіту, трооститу і цементиту на характеристики корозії і наводнювання у хлоридацетатному розчині, що є основою стандартного розчину NACE [11].

Матеріали та методика. Сталь термічно обробляли за такими режимами: відпал, гартування, високий, середній та низький відпуски. Відпалювали за температури 800°C упродовж 0,5 h з подальшим охолодженням з піччю. У результаті одержали структуру рівноважного перліту (рис. 1a). Гартували, витримуючи за 800°C упродовж 0,5 h з охолодженням в оливі. Високий, середній та низький відпуски здійснювали при 650; 450 та 200°C з подальшим охолодженням з піччю. Одержали структури сорбіту, трооститу і мартенситу (рис. 1b–d).

Контактна особа: Х. Б. ВАСИЛІВ, e-mail: chrystyna.vasyliv@gmail.com

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

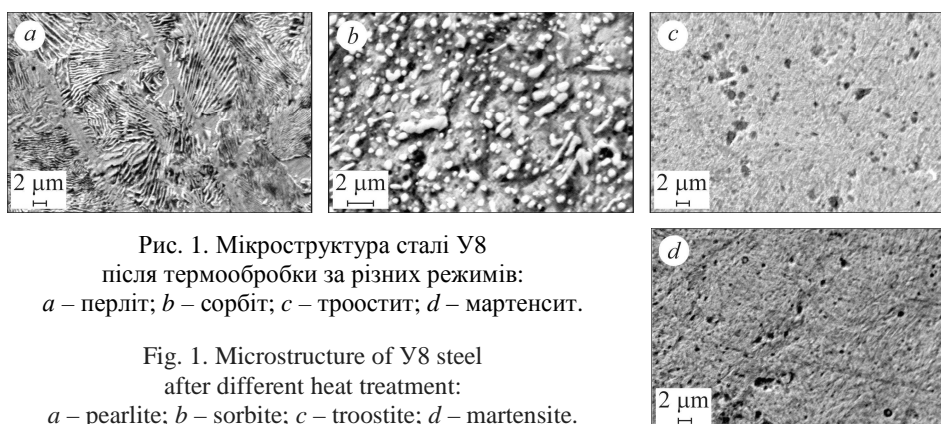


Рис. 1. Мікроструктура сталі У8 після термообробки за різних режимів: *a* – перліт; *b* – сорбіт; *c* – троостит; *d* – мартенсит.

Fig. 1. Microstructure of U8 steel after different heat treatment: *a* – pearlite; *b* – sorbite; *c* – troostite; *d* – martensite.

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.), pH 2,9) упродовж 720 h. 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. Водень, що десорбується при 200°C (дифузійно-рухливий), слабо зв'язаний з кристалічною ґраткою і може покинути її упродовж нетривалого часу і за кімнатної температури, а той, що десорбується за вищих температур (залишковий), має більшу енергію зв'язку з металом [12, 13]. Сумарну концентрацію водню сталі C_{HΣ} оцінювали за сумою концентрацій C_{H200} і C_{H800}. Наводнювали зразки в розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl 1 h за потенціалу -700 mV за стандартним водневим електродом.

Сульфідні плівки на сталі формували шляхом анодної поляризації за електродного потенціалу $E = -400$ mV упродовж 1 h у водних розчинах натрію сульфиду [14–16]. Виявили, що за різних значень водневого показника і концентрації іонів S²⁻ формуються сульфідні різного стехіометричного складу (табл. 1).

Таблиця 1. Умови формування сульфідних плівок на сталі у розчині Na₂S

Сульфід		pH розчину	Концентрація іонів S ²⁻ , mg/l
Пірит	FeS ₂	3,2	1
Троїліт	FeS	7,2	10
Канзит	Fe ₉ S ₈	11,2	100

Примітка. Результати досліджень усереднювали після випробувань трьох зразків.

Результати випробувань. Досліджували корозію сталі У8 різної структури впродовж 720 h у розчині NACE. Визначали швидкість корозії, концентрацію абсорбованого і дифузійно-рухливого водню. Корозія сталі має виразковий характер, незалежно від структури. Максимально глибокі пошкодження (~260 μm) виявили на мартенситі.

Сталь з рівноважною перлітною структурою в розчині NACE кородує зі швидкістю 1,2...2,1 g/(m²·h). При цьому метал абсорбує водень, який виділився під час катодної реакції. Його сумарна концентрація, визначена екстракцією у вакуумі при 200...800°C, становить 5,7...7,5 ppm, де частка дифузійно-рухливого водню досягає ~75%.

Швидкість корозії сталі зі структурою сорбіту на ~20% вища, ніж з перлітною (табл. 2). Концентрація абсорбованого водню більша, ніж у перліті у 1,5–2 рази. Частка дифузійно-рухливого становить 50...54% від загальної кількості. Сталь з трооститною структурою кородує у 1,5–1,9 рази швидше, ніж з перлітною. Концентрація абсорбованого водню практично така ж, як у сорбіті, проте частка дифузійно-рухливого в ньому збільшується до 64...78%.

Таблиця 2. Швидкість корозії та наводнювання сталі У8 з різною структурою в розчині NACE ($\tau = 720$ h)

Структура		Перліт	Сорбіт	Троостит	Мартенсит
Швидкість корозії, g/(m ² ·h)		1,2...2,1	1,4...2,6	2,3...3,5	2,0...5,1
Наводнювання, ppm	C _{H200}	4,2...4,9	4,9...6,2	5,4...11,9	2,5...16,1
	C _{HΣ}	5,7...7,5	9,0...14,8	8,4...15,2	8,5...22,4

У сталі з мартенситною структурою швидкість корозії найвища і становить 2,0...5,1 g/(m²·h). Тут також зафіксована найбільша концентрація абсорбованого водню: C_{HΣ} = 8,5...22,4 ppm, де частка дифузійно-рухливого складає ~67%.

Зі зміною структури сталі в послідовності перліт–сорбіт–троостит зростає її дисперсність, збільшується площа поверхні міжзеренних меж. Оскільки високодефектні межі зерен ферит–ферит і ферит–цементит володіють низькою енергією активації абсорбції водню (відповідно 17,1 і 18,4 kJ/mol), збільшується імовірність його акумуляції у дефектах мікроструктури за переходу від перліту до трооститу [4].

В об'ємі газу, абсорбованого різними структурами сталі, частка дифузійно-рухливого водню займає понад 2/3, лише в сорбіті – ~50%. Його поведінка в металі така ж, як газу або рідини: перерозподіляючись під впливом градієнтів концентрацій і напружень різних фізичних полів, він взаємодіє з матрицею і структурними недосконалотями, ініціює в локальних об'ємах процеси мікрореформації і руйнування [1–5]. У високоенергетичних пастках кристалічної ґратки залишається менш рухливий залишковий водень.

Зростання швидкості корозійних процесів зі збільшенням нерівноважності структури сталі можна пов'язати зі зміною її енергетичного стану, зокрема, із ростом поверхневої енергії.

Електрохімічними дослідженнями катодних і анодних процесів під час корозії сталі різної структури в розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH виявили, що швидкість катодних (i_k) найнижча на перліті (0,084 mA/cm²), а на сорбіті та трооститі вища відповідно на ~30 і 20% (рис. 2). Швидкість анодних (i_a), навпаки, найнижча на трооститі і сорбіті (0,040...0,044 mA/cm²) і вдвічі вища на перліті. Корозія мартенситу характеризується найвищими і однаковими швидкостями катодних 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 сульфідів швидкість корозії визначають переважно анодні процеси, які уповільнюються, у той час як катодні пришвидшуються. За присутності на перліті піриту, троїліту та канзиту швидкість анодних процесів знижується в ~3,9; 7,5 та 2,2 рази, а на сорбіті – у ~2,3; 1,8 та 3,4 рази. Пірит і канзит гальмують анодну корозію трооститу у ~2,6 і 1,8 рази, а мартенситу – у ~1,3 і 2,1 рази. Плівка троїліту на трооститі пришвидшує анодні реакції у ~1,6 рази.

Швидкість катодних процесів на перліті з плівками піриту, троїліту та канзиту зростає на ~20; 15 і 14%, на трооститі – на ~31; 26 і 63%. Пірит на сорбіті

сповільнює їх на ~25%, а канзит пришвидшує на ~50%. Троїліт та канзит на сталі з мартенситною структурою активізують катодні реакції на 35...53%.

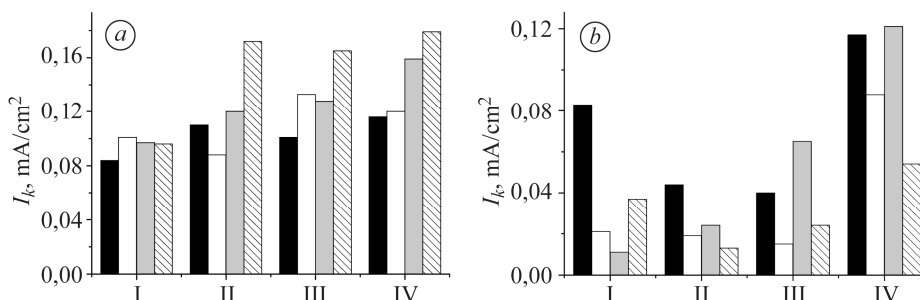


Рис. 2. Вплив структури сталі У8 і природи поверхневих сульфідних плівок на швидкість катодних (а) і анодних (б) процесів у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% $NaCl$:
I – перліт; II – сорбіт; III – троостит; IV – мартенсит;
■ – без плівки; □ – пірит FeS_2 ; ▒ – троїліт FeS ; ▨ – канзит Fe_9S_8 .

Fig. 2. Influence of U8 steel structure and surface sulfide films on the rate of cathodic (a) and anodic (b) processes in 0.5% CH_3COOH + 5% $NaCl$ solution:
I – pearlite; II – sorbite; III – troostite; IV – martensite;
■ – without film; □ – pyrite FeS_2 ; ▒ – troilite FeS ; ▨ – kansite Fe_9S_8 .

Таким чином, за наявності на поверхні сталі різних за природою сульфідів швидкість корозії визначають, здебільшого, анодні процеси. Сульфідні плівки піриту і канзиту знижують швидкість анодних реакцій більш ніж удвічі, незалежно від структури сталі. На мартенситі канзит уповільнює анодні процеси відчутніше, ніж пірит. Плівки троїліту гальмують анодні реакції на поверхні перліту і сорбіту, а на трооститі і мартенситі цей ефект не зафіксували.

За присутності сульфідних плівок на поверхні сталі швидкості катодних реакцій у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% $NaCl$, як правило, зростають. Найбільше – за наявності плівки канзиту на поверхні сорбіту, трооститу і мартенситу, а також троїліту на мартенситі. Вплив сульфідних плівок на швидкість катодних процесів на сталі зі структурою перліту найслабший.

Під час корозії сталі в хлоридно-ацетатному розчині гідратовані йони водню відновлюються за реакцією



Далі адсорбовані атоми водню молізуються за реакцією каталітичної рекомбінації



швидкість якої залежить від природи металу, на якому вона відбувається [15], та сполук, що утворились на поверхні під час корозії або абсорбувались на ній. Тому у сірководневих середовищах вона залежатиме від хімічного складу і структури сталі, а також природи нерозчинних сульфідів. За сповільнення цієї реакції зростатиме поверхнева концентрація адсорбованого водню та інтенсифікуватиметься його абсорбція металом.

Вивчали сумісний вплив структури сталі У8 і природи сульфідних плівок на її електролітичне наводнювання у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% $NaCl$. За відсутності сульфідів найбільше водню поглинає сталь зі структурами трооститу і мартенситу (~2,77 і 2,20 ppm), а з сорбітом і перлітом – утричі менше (рис. 3). Найбільше сприяє наводнюванню сталі плівка троїліту: концентрація водню в перліті і сорбіті збільшується в ~5 і ~3 рази. За присутності сульфідних плівок на трооститі абсорбція водню знижується на третину. Плівка піриту збільшує наводнюван-

ня сорбіту і мартенситу на ~25...30%, а канзит на трооститі і мартенситі знижує його концентрації на 25...30%. Після наводнювання сталі у розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ частка дифузійно-рухливого водню в загальній кількості абсорбованого, як правило, не перевищує 40...50%.

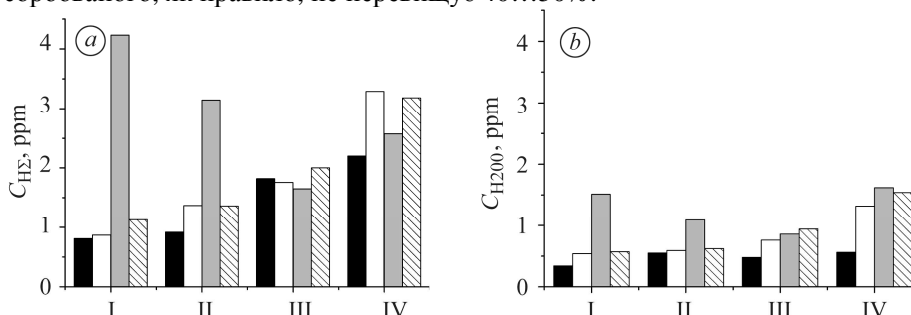


Рис. 3. Загальна концентрація водню (а) і частка дифузійно-рухливого (b) у сталі У8 різної структури після наводнювання у розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$: I – перліт; II – сорбіт; III – троостит; IV – мартенсит; \blacksquare – без плівки; \square – пірит FeS_2 ; \square – троїліт FeS ; \square – канзит Fe_9S_8 .

Fig. 3. Total absorbed hydrogen concentration (a) and diffusible hydrogen concentration (b) in Y8 steel of different structures after hydrogenation in 0.5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ solution: I – pearlite; II – sorbite; III – troostite; IV – martensite; \blacksquare – without film; \square – pyrite FeS_2 ; \square – troilite FeS ; \square – kansite Fe_9S_8 .

Сульфідні плівки на поверхні сталі знижують перенапругу водневої деполаризації (η_{H}), зокрема, перліту – на ~30% (рис. 4а). Пірит зменшує η_{H} сорбіту, трооститу і мартенситу відповідно на ~15; 30 і 25%, троїліт – на ~62; 40 і 25%, а канзит – на ~60; 55 і 30%.

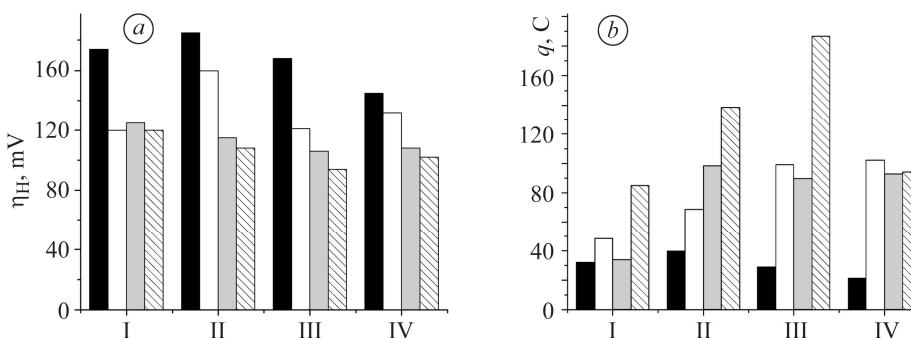


Рис. 4. Перенапруга водневої деполаризації сталі У8 різної структури зі сульфідними плівками у розчині 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ (а) та кількість виділеної електрики за катодної поляризації (b): I – перліт; II – сорбіт; III – троостит; IV – мартенсит; \blacksquare – Fe; \square – Fe+ FeS_2 ; \square – Fe+ FeS ; \square – Fe+ Fe_9S_8 .

Fig. 4. The hydrogen depolarization of Y8 steel overvoltage of different structures with sulfide films in 0.5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$ solution (a) and the amount of released energy at cathodic polarization (b): I – pearlite; II – sorbite; III – troostite; IV – martensite; \blacksquare – Fe; \square – Fe+ FeS_2 ; \square – Fe+ FeS ; \square – Fe+ Fe_9S_8 .

З падінням перенапруги інтенсифікуються процеси відновлення H_3O^+ . Плівки канзиту збільшують кількість витраченої електрики на відновлення іонів водню за катодної поляризації перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу відповідно у ~2,5; 3,5; 6,0 і 4,4 рази; троїліту – у 1,1; 2,2; 2,4; і 3,4 рази; піриту – в 1,2; 1,3; 3,0 і

4,5 рази (рис. 4b). За перенапругою виділення водню та кількістю електрики, що відповідає масі виділеного водню, можна стверджувати про неоднозначний вплив природи сульфідів на наводнювання сталі, що, очевидно, пов'язане зі зміною швидкості реакції каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню.

Відомі результати [10] впливу сульфідних плівок піриту, троїліту і канзиту на електродні процеси і наводнювання армко-заліза у хлоридно-ацетатному розчині. Зокрема, плівки канзиту на фериті пришвидшують і катодні, і анодні процеси, що спричинено недосконалістю кристалічної ґратки канзиту. Плівка не перешкоджає дифузії іонів заліза і не захищає метал від наводнювання [10].

Сульфідні плівки, сформовані на поверхні сталі У8 різних структур, як правило, гальмують анодні процеси у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl , а плівки піриту – катодні на сорбіті. У сталі з рівноважною структурою перліту сульфідні плівки пришвидшують катодні реакції несуттєво (на 12...17%). Максимальному електродному наводнюванню сталі у розчині NACE сприяє як нерівноважність її структури (мартенсит), так і дефектність сульфідної плівки (канзит).

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

Швидкість корозії та наводнювання сталі У8 у розчині NACE зростає зі збільшенням нерівноважності структури від перліту до сорбіту, троститу і мартенситу. У загальному об'ємі абсорбованого газу частка дифузійно-рухливого водню, за винятком сорбіту, становить понад 2/3.

За наявності на поверхні сталі різних за природою сульфідів швидкість анодних процесів переважно знижується, а катодних зростає, внаслідок чого швидкість корозії визначає переважно реакція окиснення. Сульфідні плівки знижують енергію активації відновлення водню в хлоридно-ацетатних розчинах.

За присутності плівки канзиту кількість виділеного водню на перліті, сорбіті і мартенситі зростає на ~40%, троїліт збільшує наводнювання сорбіту в ~3 рази. Однак найбільше водню абсорбує система перліт–троїліт, де маса виділеного водню така ж, як на чистому перліті. Отже, абсорбція водню залежить від природи сульфідів на поверхні сталі, а на ступінь цього впливу – від її структури.

За перенапругою виділення водню та кількістю електрики, що відповідає масі виділеного водню, можна стверджувати про неоднозначний вплив природи сульфідів на наводнювання сталі У8, якщо очевидно пов'язаний із зміною швидкості реакції каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние сульфидных пленок FeS , FeS_2 и Fe_9S_8 на скорость коррозии и наводороживания стали У8 различной структуры в хлоридно-ацетатном растворе. Выявлено, что с изменением неравновесности структуры они повышаются. Сульфидные пленки на стали замедляют анодные процессы и ускоряют катодные. Формирование пленок канзита на поверхности стали сопровождается существенным снижением перенапряжения водородной деполаризации и интенсификацией наводороживания до 5 раз. Влияние сульфидных пленок на электродные процессы и наводороживание в хлоридно-ацетатном растворе зависит от структуры металла, на поверхности которого они сформированы.

SUMMARY. The influence of FeS , FeS_2 , and Fe_9S_8 sulfide films on corrosion rate and hydrogenation of У8 steel of different structures in the chloride-acetate solution was investigated. It was shown that these parameters increase with the change of the nonequilibrium steel structure. Sulphide films on steel slow down the anode processes and accelerate cathode processes. The formation of the kansite films on the steel surface is accompanied by a significant decrease of hydrogen depolarization overvoltage and intensification of hydrogenation up to 5 times. The influence of sulfide films on electrode processes and hydrogenation in a chloride-acetate solution depends on the structure of the metal on the surface of which they are formed.

1. Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 198 с.
2. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях – М: Интермет Инжиниринг., 2003. – 336 с.
3. Шаикова Л. В. Синергетические эффекты в неравновесных системах металл–водород. – Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publ., 2013. – P. 106.
4. Choo W. Y. and Lee J. Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel // J. Mater. Sci. – 1982. – № 17. – P. 1930–1938.
5. Monnot M., Nogueira R., and Roche V. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement // Appl. Surf. Sci. – 2017. – № 394. – P. 132–141.
6. Ming Q., Jianfeng L., and Songying C. Experimental study on stress corrosion crack propagation rate of FV520B in carbon dioxide and hydrogen sulfide solution // Results in Physics. – 2016. – № 6. – P. 365–372.
7. Huang F., Cheng P., and Zhao X. Y. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2015. – **42**, № 7. – P. 4561–4570.
8. Genchev G. and Erbe A. Sour Gas Corrosion–Corrosion of Steels and Other Metallic Materials in Aqueous Environments Containing H₂S // Reference Module in Chemistry, Molecular Sci. and Chem. Eng. – 2017.
9. Хома М. С., Головей С. А., Ивакив В. Р. Окисно-відновні процеси на армко-залізі в сульфідовмісних лужних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 5. – С. 38–45.
(Khoma M. S., Holovei S. A., Ivashkiv V. R. Oxidation-reduction processes on armco iron in sulfide-containing alkaline media // Materials Science. – 2016. – **52**, № 5. – P. 643–649.)
10. Катодное выделение водорода на карбидах триады железа / С. Ф. Ломаева, Н. В. Лялина, С. М. Решетников, А. В. Сюгаев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – **48**, № 5. – С. 429–434.
11. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments: NACE Standard TM-0177-90.-Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
12. Motomichi K., Cemal T., and Eiji A. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel // Acta Mat. – 2014. – № 3. – P. 168–173.
13. Hagi H. Effect of Interface between Cementite and Ferrite on Diffusion of Hydrogen in Carbon Steels // Mat. Trans. Jim. – 1994. – № 35. – P. 168–173.
14. Sardisco J. B. and Pitts R. E. Corrosion of iron in an H₂S–CO₂–H₂O-system. Composition and protectiveness of the sulphide film as a function of pH // Corr. – 1965. – **21**, № 11. – P. 350–354.
15. Чучман М. Наводнювання трубних сталей під дією статичних і циклічних напружень у сірководневому середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спецвип. № 10. – С. 163–168.
16. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технологических специалистов вузов. – М.: Высш. шк., 1984. – 520 с.

Одержано 10.10.2017