

## ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ ТА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНА ГЕТЕРОГЕННІСТЬ СТАЛЕЙ 45 І У8 У СІРКОВОДНЕВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*М. С. ХОМА, Н. Б. РАЦЬКА, С. А. ГОЛОВЕЙ, М. Р. ЧУЧМАН*

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

Проаналізовано характер корозії сталей 45 та У8 зі структурами ферито-перліту (перліту), сорбіту, трооститу і мартенситу в сірководневому середовищі. Виявлено, що внаслідок сірководневої корозії на їх поверхні формується нерівномірна сульфідовмісна плівка. Встановлено, що ступінь локалізації виразок та глибинні показники корозії залежать від структури сталей та їх марки. Найінтенсивніше виразки розвиваються на поверхні сталей із мартенситною (сталь У8) і трооститною (сталь 45) структурами. Досліджено мікроелектрохімічну гетерогенність їх поверхонь до і після сірководневої корозії шляхом сканування капілярним зондом у рухомій краплі водного розчину МЕХ. Виявлено, що для сталі 45 із трооститною структурою вона збільшується в ~ 7 разів. У місцях найглибших виразок локальні потенціали найбільші і досягають 300 mV.

**Ключові слова:** *сталь, корозія, локальні потенціали, мікроелектрохімічна гетерогенність.*

Під час експлуатації нафтогазовидобувного обладнання у сірководневих середовищах пришвидшуються корозія та наводнювання конструкційних сталей. Внаслідок цього на їх поверхні формується сульфідовмісна плівка із поганою захисною здатністю, що складається з великої кількості мікрогальванопар, які сприяють локальному анодному розчиненню матеріалів [1–3]. На їх активність впливають структурні складники сталей із різними електрохімічними властивостями. Зі зміною мікроелектрохімічної гетерогенності поверхні міняється опірність сталей корозії. Водночас особливості їх корозійно-електрохімічної поведінки обумовлені умовами експлуатації, режимами виплавлення, термічної обробки тощо. Тривкість до локальної корозії визначає розподіл локальних електродних потенціалів на поверхні сталей. Привертають увагу дослідження взаємовпливу їх катодних і анодних ділянок на розвиток корозійних процесів. Тому важливо вивчити характер сірководневої корозії та ступінь локалізації корозійних уражень на поверхні конструкційних сталей і спрогнозувати надійність та ресурс обладнання.

Нижче вивчено зв'язок характеру корозії та мікроелектрохімічної гетерогенності сталей 45 і У8 після витримки у сірководневому середовищі.

**Матеріали та методика.** Сталі 45 та У8 термічно обробляли за такими режимами: відпал, гартування, високий, середній та низький відпуски. Відпалювали при 800°C упродовж 0,5 h з подальшим охолодженням з піччю. Внаслідок цього у сталі У8 одержали структуру рівноважного перліту [4], а у сталі 45 – ферито-перлітну. Гартували, витримуючи за 800°C упродовж 0,5 h з подальшим охолодженням в оливі. Сталь 45 відпускали при 650; 450 та 200°C, а сталь У8 – при 600; 400 та 200°C з подальшим охолодженням з піччю. Одержали такі структури: сорбіт, троостит і мартенсит. Для металографічних досліджень використо-

увували оптичний мікроскоп METAM PB-2, оснащений камерою. Зображення фіксували на моніторі. Глибину корозійної пошкоди визначали на металографічному шліфі за допомогою мікроскопа. Похибка вимірювання становила не більше  $\pm 10\%$ .

Характер корозії сталей за різних режимів термообробки вивчали на зразках довжиною 25 mm та діаметром 9 mm після витримки 96 h у стандартному розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S (нас.), pH 2,9).

Оцінювали мікроелектрохімічні властивості сталей [5], скануючи поверхню мікроелектродом із капілярним зондом ( $d \approx 25 \dots 30 \mu\text{m}$ ) зі швидкістю 10  $\mu\text{m/s}$  у рухомій краплі ( $d \approx 50 \dots 60 \mu\text{m}$ ) водного розчину 4,5·10<sup>-2</sup>% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,14% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5,0·10<sup>-6</sup>% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MEX). Використовували потенціостат ПИ-50-1. Потенціали наведено відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Продукти корозії після витримки у сірководневому середовищі із поверхні не знімали.

**Результати та їх обговорення.** Після витримки у сірководневому середовищі 96 h корозія сталей, незалежно від структури, має виразковий характер, хоча глибина виразок помітно відрізняється. Зокрема, їх середня глибина на поверхні сталей зі структурами перліту (ферито-перліту), сорбіту та трооститу різниться незначно і є в межах 50...70  $\mu\text{m}$ . Водночас максимальна глибина поодиноких виразок на поверхні сталі 45 з ферито-перлітною та сорбітною структурами на ~ 50% більша, ніж на поверхні сталі У8 з перлітною та сорбітною (рис. 1b). Найбільшу кількість щільно розташованих виразок зі середньою глибиною зафіксували на поверхні сталі 45 з ферито-перлітною та сорбітною структурами. Їх кількість у 3–4 рази більша, ніж на сталі У8, що опосередковано може свідчити про перехід корозії від локальної до суцільної. На поверхні сталі У8 з перлітною та сорбітною структурами виразок зі середньою глибиною на ~ 50% менше, ніж з трооститною та мартенситною. Для сталі 45 з ферито-перлітною та сорбітною, навпаки, їх кількість зростає практично удвічі.

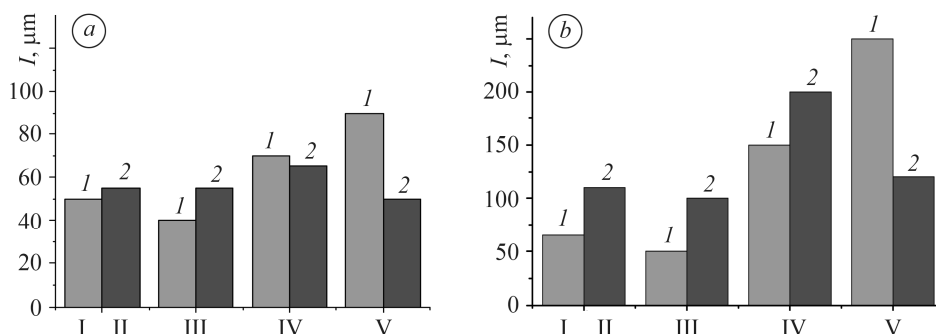


Рис. 1. Глибина корозійних пошкод сталей У8 (1) та 45 (2) зі структурами перліту (I) (ферито-перліту (II)), сорбіту (III), трооститу (IV) і мартенситу (V) після витримки в розчині NACE впродовж 96 h: a – середня глибина; b – максимальна.

Fig. 1. Depth of corrosive damage of steel У8 (1) and 45 (2) with of perlite (I) (ferrite-perlite (II)), sorbite (III), troostite (IV) and martensite (V) structures after holding in a solution of NACE for 96 h: a – average depth; b – maximum.

Найінтенсивніше виразки розвиваються на поверхні сталей з трооститом та мартенситом. Саме на сталі У8 з мартенситною структурою зафіксували поодинокі найглибші виразки – до ~ 250  $\mu\text{m}$  (рис. 1). Однією із причин цього є її високий питомий об'єм, через що виникають великі внутрішні напруження, які стимулюють анодне розчинення матеріалу. На поверхні сталі 45 із трооститною структурою максимальна глибина виразок ~ 200  $\mu\text{m}$ . Відомо, що у сірководні наводнювання сталей пришвидшується, зокрема, у сталях з трооститною струк-

турою сильніше, ніж з перлітною та сорбітною, тому ймовірність акумуляції водню у дефектах цієї структури зростає [4].

Корозійні пошкоди із характерною симетричнішою формою зафіксували на мартенситній сталі 45. Для інших структур вони дрібні, неправильної форми та глибокі (рис. 2). Виявили, що максимальна глибина корозійних пошкод на мартенситній сталі 45 на ~ 48% менша, ніж на сталі У8 з цією ж структурою.

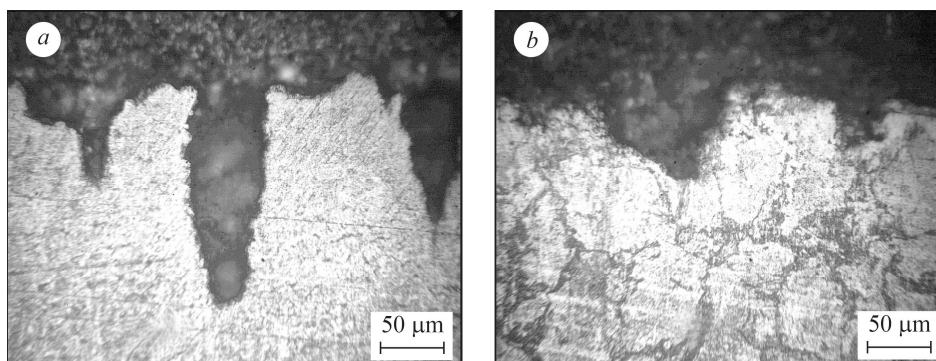


Рис. 2. Мікрофотографії сталей зі структурою мартенситу після витримки в розчині NACE впродовж 96 h: *a* – сталь У8; *b* – сталь 45.

Fig. 2. Microphotographs of steels with martensitic structure after holding in a NACE solution for 96 h: *a* – U8 steel; *b* – 45 steel.

Таким чином, у сірководневому середовищі упродовж 96 h корозія сталей У8 і 45 після різних термічних обробок має виразковий характер. Середня глибина виразок на поверхні сталі У8 40...90 μm, а на сталі 45 – 50...65 μm, а максимальна 65...250 і 110...200 μm відповідно.

Характер корозійних пошкод залежить від мікроелектрохімічної гетерогенності поверхні [6–9]. Локальні потенціали ( $\Delta E$ ) вихідних поверхонь сталей досліджували після термообробки за різних режимів шляхом сканування капіляром у рухомій краплі розчину МЕХ. Їх значення знаходились у межах 10...35 (сталь У8) і 10...55 mV (сталь 45) (див. таблицю). Більший розкид даних для сталі 45 пояснювали її двофазною структурою.

#### Мікроелектрохімічна гетерогенність сталей 45 та У8 після різних режимів термообробки у вихідному стані ( $\Delta E$ ) та після корозії у розчині NACE ( $\Delta E'$ )

Структура	Сталь 45		Сталь У8	
	$\Delta E$	$\Delta E'$	$\Delta E$	$\Delta E'$
	mV		mV	
Ферито-перлітна (перліт)	20...55	30...100	10...25	10...120
Сорбітна	15...30	50...140	15...35	20...70
Трооститна	18...35	100...250	10...25	70...300
Мартенситна	10...25	20...170	10...30	25...250

Після витримки у сірководневому середовищі 96 h мікроелектрохімічна гетерогенність сталі У8 із мартенситною та трооститною структурами суттєво зростає, що свідчить про нерівномірний розподіл продуктів корозії та локаліза-

цію пошкод. Це підтверджують результати мікроскопічних досліджень: на поверхні зразків із цими структурами виявили грубодисперсні нещільні продукти корозії, які сприяють локалізації виразок (рис. 3b).

Відомо, що продуктами сірководневої корозії є плівки – суміш сульфідів та оксидів [10]. Різниця потенціалів між сульфідовмісними та сталевими електродами 100...400 mV. Таким чином, плівки корозії містять велику кількість мікрогальванопар, що сприяють анодному розчиненню сталі та її наводнюванню. У місцях із найбільшою глибиною виразок значення локальних потенціалів максимальні: для мартенситу ~ 250 mV, а трооститу ~ 300 mV.

Мікроелектрохімічна гетерогенність сталі 45 після кородування в розчині NACE зростає: для мартенситу – в 2–5 рази, а для трооститу – в ~ 7 разів, що вказує на значне пошкодження поверхні, проте менше, ніж для сталі У8 (див. таблицю).

Внаслідок сірководневої корозії локальні потенціали на поверхні сталі У8 зі структурою перліту зростають від 10...25 до ~ 120 mV. На поверхні сталі 45 із ферито-перлітною мікроелектрохімічна гетерогенність збільшується майже вдвічі, а зі сорбітною  $\Delta E' = 50...140$  mV. Значення локальних потенціалів на сталі 45 із ферито-перлітною структурою на ~15% нижчі, ніж для перлітної У8. Це свідчить про формування на поверхні сталі 45 суцільнішої сульфідовмісної плівки. Мінімальні значення мікроелектрохімічної гетерогенності виявили для сталі У8 із сорбітною структурою (див. таблицю). Отримані результати корелюють з даними мікроскопічних досліджень зразків сталей за різних режимів термообробки.

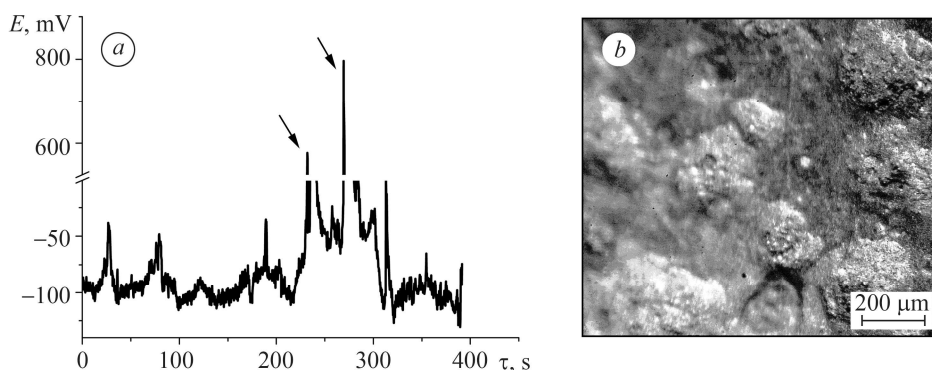


Рис. 3. Локальні потенціали (a) та виразки (b) на поверхні сталі У8 із трооститною структурою після корозії у розчині NACE. Стрілки вказують місця найглибших виразок.

Fig. 3. Local potentials (a) and ulcers (b) on the surface of U8steel with troostite structure after corrosion in the NACE solution. Arrows indicated the places of the deepest ulcers.

### ВИСНОВКИ

Мікроскопічні результати досліджень поверхні зразків сталей У8 та 45 із різною структурою після витримки у розчині NACE впродовж 96 h свідчать про виразковий характер корозії, незалежно від структури. Встановлено, що на поверхні сталі У8 середній розмір виразок 40...90  $\mu\text{m}$ , а для мартенситу вони найглибші (~ 250  $\mu\text{m}$ ). Для сталі 45 їх середній розмір 50...65  $\mu\text{m}$ , а найглибші зафіксовано для трооститу (~ 200  $\mu\text{m}$ ). Через формування різних за складом продуктів сірководневої корозії на поверхнях сталей із трооститною та мартенситною структурами значення їх мікроелектрохімічної гетерогенності найбільші. Локальні потенціали їх поверхонь вище ~ 250 mV після корозії у сірководневому середовищі свідчать про виразкоподібні пошкоди. Електродні потенціали поверхні ферито-перлітної та сорбітної сталі 45 вищі відповідно на ~ 10...45 і 35...11 mV проти

вихідних. Для сталі У8 зі сорбітною та перлітною структурами мікроелектрохімічна гетерогенність зростає у 2–4 рази. Отже, отримані результати для обох сталей добре узгоджуються із даними мікроскопічних досліджень характеру їх корозії після витримки у сірководневому середовищі.

*РЕЗЮМЕ.* Проанализирован характер коррозии сталей 45 и У8 со структурами феррито-перлита (перлита), сорбита, троостита и мартенсита в сероводородной среде. Выявлено, что вследствие сероводородной коррозии на их поверхности формируется неравномерная сульфидсодержащая пленка с язвобразными повреждениями. Установлено, что степень локализации язв и их глубина зависят от структуры сталей и содержания углерода. Наиболее интенсивно они развиваются на поверхностях стали У8 с мартенситной структурой и стали 45 с трооститной. Исследована микроэлектрохимическая гетерогенность их поверхностей до и после сероводородной коррозии при сканировании капиллярным зондом в подвижной капле водного раствора МЕХ. Выявлено, что для стали 45 с трооститной структурой она возрастает в ~ 7 раз. В местах наиболее глубоких язв локальные потенциалы увеличиваются и достигают 300 мВ.

*SUMMARY.* The nature of corrosion of 45 and У8 steels with ferrite-perlite (perlite), sorbite, troostite and martensite structures after various thermal treatments in the hydrogen sulfide environment is analyzed. As a result of hydrogen sulfide corrosion a non-homogeneous sulfide-containing film is formed on the steels surface. It is established that localization of ulcers and their depth depends on the steel structure and carbon content. The most intensive damages are observed on the steel У8 with a martensitic structure and on the steel 45 with a troostite structure. The microelectrochemical heterogeneity of the steel surface before and after hydrogen sulfide corrosion is investigated by scanning capillary probe in a moving drop of aqueous МЕХ solution. After exposure to the hydrogen sulfide environment a growth of microelectrochemical heterogeneity of the steels surface is observed. In particular for steel with a troostite structure microelectrochemical heterogeneity increases in ~ 7 times. In places of the deepest ulcers on the steels surface, the local potentials are the largest and reach 300 mV.

1. Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 198 с.
2. Сокол И. Я. Структура и коррозия металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.
3. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
4. 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 // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – №6. – С. 16–22.
5. Хома М. С., Сисин Г. М. Вплив корозії у середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 3. – С. 92–97.  
(*Khoma M. S. and Sysyn H. M. Influence of corrosion in media with different pH on local electrode potentials of steels // Materials Science. – 2010. – 46, № 3. – P. 383–388.*)
6. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique / P. Campestrini, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooijen, J. H. W. de Wi // Corrosion Science. – 2000. – 42, № 11. – P. 1853–1861.
7. Lohrengel M. and Moehring A. New trends in electrochemical technologies series // Electrochimica Acta. – 2002. – 2. – P. 104–121.
8. Hintze P., Calle L., and Bonifas A. Micro-electrochemical study of friction stir welded aluminum 6061-T6 // Electrochem. Soc.– 2006. – 501. – P. 250.
9. Hagh G. T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness // Metallurg. Trans. A. – 1984. – 15A. June. – P. 947–959.
10. Радкевич О. І., Похмурський В. І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – 37, № 2. – С. 157–169.  
(*Radkevych O. I., Pokhmurs'kyi V. I. Influence of hydrogen sulfide on serviceability of materials of gas field equipment // Materials Science. – 2001. – 37, № 2. – P. 319–332.*)

Одержано 12.06.2018