

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ 17Г1СУ В ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНОМУ РОЗЧИНІ З РІЗНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ СІРКОВОДНЮ

М. С. ХОМА, В. Р. ІВАШКІВ, Н. Б. РАЦЬКА, Б. М. ДАЦКО, М. Р. ЧУЧМАН

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

Досліджено корозійно-електрохімічні властивості сталі 17Г1СУ у хлоридно-ацетатних розчинах за різної концентрації сірководню. Встановлено, що зі зростанням його вмісту потенціал корозії сталі зміщується у бік від'ємніших значень та майже лінійно пришвидшується корозія. Присутність сірководню не впливає на коефіцієнти Тафеля катодних та анодних реакцій. Показано, що швидкість катодних реакцій може зростати внаслідок безпосереднього відновлення водню із молекули H_2S . За концентрацій сірководню $> 1500 \text{ mg/dm}^3$ знижується швидкість катодних процесів через дифузійні ускладнення, які можуть бути викликані адсорбцією молекул сірководню і зниженням швидкості каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню. Воднем ініційоване розтріскування ненапруженої сталі проявляється за концентрації сірководню $\geq 500 \text{ mg/dm}^3$.

Ключові слова: *вольтамперні залежності, швидкість корозії, сульфідні, сірководень, коефіцієнти Тафеля, воднем ініційоване розтріскування.*

Вступ. Умови експлуатації обладнання нафтогазовидобування, систем транспортування вуглеводнів та нафтохімії ускладнені присутністю у середовищах таких домішкових газів, як вуглекислий газ та сірководень. Наявність у робочих середовищах або морській воді сірководню зумовлює пришвидшену корозію обладнання, внаслідок чого зменшується товщина стінок трубопроводів, утворюються виразки та пітінги, наскрізні свищі, виникають передумови водневого окрихнення та розтріскування сталей під напруженням [1, 2]. Це є першопричиною переважної більшості аварійних ситуацій. З відкриттям та освоєнням нафтогазових родовищ, у продуктах яких є сірководень, гостро постала проблема вибору матеріалів з високою опірністю до сірководневої корозії та розтріскування.

Традиційно вплив сірководню на корозію та наводнювання сталей вивчають у високоагресивному водному розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH , насиченим H_2S за температури $24 \pm 3^\circ C$) [3]. Вміст сірководню у видобувних продуктах України невисокий. Його виявлено у 10 нафтогазових родовищах західного нафтогазоносного регіону і у 19-ти – східного. Найвищі концентрації виявлено у Мареницькому, Малогорожанському, Степному і Західнохарківцівському родовищах [1]. Для їх розроблення та експлуатації не обов'язково використовувати нафтогазовидобувне обладнання з високоартісних конструкційних сталей. Вибір матеріалів для відповідних конструкцій слід почати з вивчення властивостей сталей, в т.ч. трубних, в середовищах з різним вмістом сірководню.

Характер і швидкість сірководневої корозії та корозійно-механічного руйнування залежить як від концентрації H_2S , так і від хімічного складу, структури та механічних властивостей сталей. Розвиток корозії залежить від впливу сірководню на катодні та анодні процеси, на які суттєво впливатиме утворення сульфідвмісних продуктів корозії. Вони можуть як блокувати поверхню сталі, зменшуючи

контакт з корозивним середовищем, так і бути каталізатором катодних процесів, зокрема водневої деполіризації, і сприяти наводнюванню металів [4].

Мета роботи – встановити корозійну тривкість трубної сталі 17Г1СУ у хлоридно-ацетатному розчині за різних концентрацій сірководню.

Матеріали та методи випробувань. Досліджували циліндричні зразки сталі 17Г1СУ (mass%: 0,17 C; 0,47 Si; 1,4 Mn; 0,03 Ni; 0,04 Cr; $\leq 0,3$ Cu; 0,005 S; 0,023P; $\leq 0,034$ Al), які запресовували у фторопластову гільзу, ізолюючи бічну поверхню. Робочою частиною був диск діаметром 1 см. Вольтамперні залежності знімали після стабілізації потенціалу корозії ($\sim 0,5$ h) зі швидкістю розгортки 1 mV/s за температури 25°C у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (pH = 2,7) з концентрацією сірководню: 0; 50; 350; 750; 1500; 2300; 2800 mg/dm³. Використовували потенціостат ПИ-2МК-10А, хлоридсрібний електрод-порівняння та допоміжний платиновий. Коефіцієнти Тафеля визначали графоаналітичним методом [5]. Враховуючи електрохімічний еквівалент заліза, електрохімічний показник корозії перераховували на масовий за формулою

$$K_m = K_i \cdot k_e,$$

де K_m – масовий показник швидкості корозії, g/(m²·h); K_i – електрохімічний показник корозії, A/m²; $k_e = M/(z \cdot F)$ – електрохімічний еквівалент металу, g/(A·h); M – атомна маса металу, g; z – кількість електронів; F – стала Фарадея, A·h.

Сірководневі розчини готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону відповідних концентрацій через робочий розчин; експерименти починали після 2 h барботування. Сірководень одержували гідролізом сульфідів алюмінію, що гарантувало його чистоту. Концентрацію сірководню в розчині визначали фотокolorиметричним методом з використанням N,N-диметил-п-фенілендіаміну за його вмісту 50 mg/dm³ та йодометричним – за вищих концентрацій (ГОСТ 22387.2-97). Металографічний аналіз здійснювали на оптичному мікроскопі МЕТАМ РВ-2. За тривалої експозиції зразків у середовищах швидкість корозії визначали гравіметрично.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що додавання сірководню у хлоридно-ацетатний розчин з pH = 2,7 призводить до зменшення електродного потенціалу сталі 17Г1СУ у бік від'ємніших значень (рис. 1). Зі зростанням його концентрації потенціал змінюється в межах 20...80 mV. При цьому струми корозії майже лінійно зростають від 0,040 до 0,142 mA/cm², тобто в $\sim 3,6$ разів. Коефіцієнт Тафеля катодної реакції незалежно від наявності і кількості сірководню дорівнює в середньому 110 mV на декаду (див. таблицю). Це свідчить, що основним катодним процесом у таких корозивних середовищах є воднева деполіризація з контролюючою стадією перенесення електрона [5]. Зі зростанням поляризації за наявності сірководню катодна реакція пришвидшується, що можна пов'язати з безпосереднім відновленням водню із молекули H₂S. Цьому сприяє активна хемосорбція цієї молекули на сталі через атом сірки, що полегшує перетворення H⁺ в адсорбований атом H_{ads} без попередньої дисоціації [6, 7]. Коефіцієнти Тафеля для спряженої анодної реакції в усіх досліджених розчинах дорівнюють в середньому 65 mV на декаду (див. таблицю), що показує незалежність електродного процесу від присутності та кількості сірководню в корозивному середовищі.

Аналіз впливу сірководню на катодні та анодні процеси за однакової поляризації показав, що за $\Delta E = 100$ mV швидкість реакцій відновлення зростає в 1,3–2,7, а реакцій окиснення в 1,6–2,4 рази. Тобто сірководень їх інтенсифікує практично однаково. За поляризації $\Delta E = 200$ mV, коли вже може проявлятися перебіг реакції відновлення безпосередньо молекул сірководню, швидкість цих процесів зростає відповідно в 1,3–6,2 та 1,3–2,3 рази.

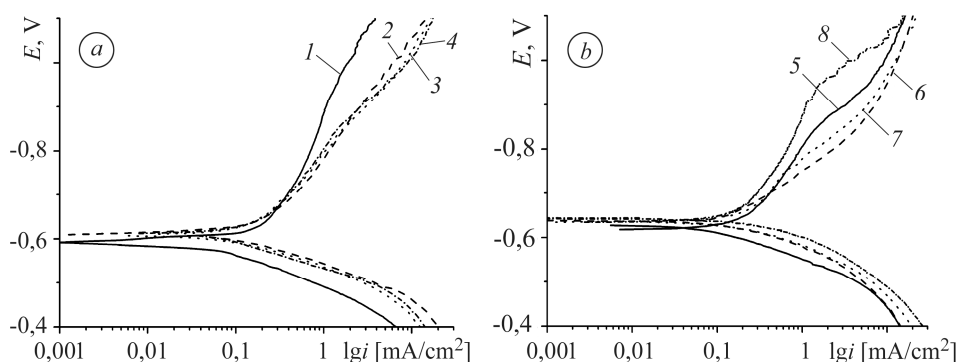


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 17Г1СУ у 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH з концентрацією сірководню (mg/dm³): 1 – 0, 2 – 56, 3 – 350, 4 – 750, 5 – 1000, 6 – 1600, 7 – 2300, 8 – 2800; T = 25°C.

Fig. 1. Polarization curves of 17Г1СУ steel in 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH with a concentration of hydrogen sulfide (mg/dm³): 1 – 0, 2 – 56, 3 – 350, 4 – 750, 5 – 1000, 6 – 1600, 7 – 2300, 8 – 2800; T = 25°C.

Для електрохімічних реакцій відновлення характерним є прояв дифузійних процесів за концентрацій сірководню > 1500 mg/dm³ і зниження їх швидкості зі зростанням концентрації сірководню, що можливо пов'язано зі зменшенням активної поверхні сталі внаслідок зростання адсорбції молекул сірководню і сповільненням каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню за наявності на поверхні сульфідів [4, 8].

Потенціали та швидкості корозії сталі 17Г1СУ у 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH з різною концентрацією сірководню

Концентрація H ₂ S, mg/dm ³	-E _{сорг} , mV	i, mA/cm ²	K _m , g/(m ² ·h), τ = 0,5 h	mV		K _m , g/(m ² ·h), τ = 150 h
				b _a	b _c	
0	583	0,040	0,416	64	104	3,915
50	604	0,047	0,494	68	107	0,436
350	608	0,069	0,725	65	107	-
750	615	0,079	0,830	59	106	0,996
1000	620	0,105	1,098	69	107	-
1500	640	0,126	1,321	69	115	0,912
2300	640	0,135	1,405	64	110	-
2800	650	0,142	1,484	65	107	3,834

Використовуючи діаграми Пурбе H₂S–H₂O–Fe [9] і враховуючи добуток розчинності заліза (II) сульфідів ($K_{sp(FeS)} = 1 \cdot 10^{-19}$), встановили, що за досягнення йонами заліза концентрації 0,01 mol/dm³ осад сульфідів заліза може утворюватись і в хлоридно-ацетатному розчині. Оскільки концентрація йонів заліза у приелектродному шарі завжди більша, ніж у розчині, сульфідів заліза можуть виникати на поверхні електрода швидше, ніж у розчині. Однак вони не змінюють нахилу анодних кривих (рис. 1) за наявності та відсутності сірководню, що свідчить про їх поруватість. Водночас утворення сульфідів супроводжується зменшенням концентрації Fe²⁺ і, згідно з рівнянням Нернста $E_{(Fe^{2+}/Fe)} = E_{(Fe^{2+}/Fe)}^0 +$

$+(RT/2F) \cdot \ln[\text{Fe}^{2+}]$ для реакції: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$, є причиною зсуву потенціалу електрода в область від'ємніших значень (див. таблицю).

Враховуючи, що насамперед за корозії завжди утворюється нестійкий маки-навіт [7, 10], який з часом трансформується в інші сульфіди, в подальшому можна чекати змін у перебігу електродних реакцій і, відповідно, швидкості корозії. Встановлено, що зі зростанням тривалості корозії до 150 h за відсутності сірководню її швидкість збільшується майже на два порядки (див. таблицю). За концентрації сірководню 50 mg/dm^3 вона змінилася несуттєво, а за 1500 mg/dm^3 – знизилась в $\sim 1,5$ рази, за 750 та 2800 mg/dm^3 – зросла на $\sim 20\%$ та в ~ 2 рази відповідно. Це свідчить про вплив продуктів корозії (в досліджених середовищах – сульфідів) на корозійні процеси.

Металографічний аналіз сталі 17Г1СУ показав, що у хлоридно-ацетатному розчині із різним вмістом сірководню після експозиції 150 h корозія має виразковий характер (рис. 2*a–d*), який чіткіше проявляється зі зростанням концентрації сірководню.

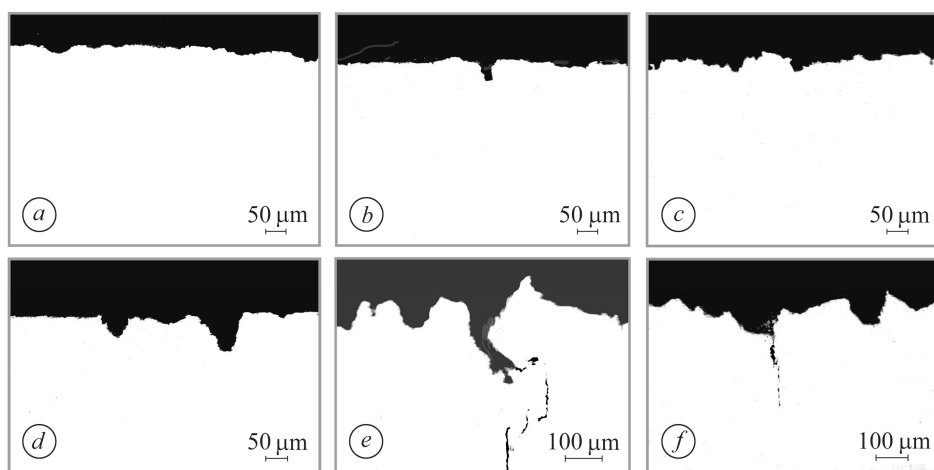


Рис. 2. Мікрофотографії корозійних пошкод сталі 17Г1СУ після витримки 150 h (*a–d*) і 720 h (*e, f*) у хлоридно-ацетатному розчині з різною концентрацією сірководню, mg/dm^3 : *a* – 15; *b* – 100; *c, e* – 500; *d, f* – 1500.

Fig. 2. Microphotographs of corrosion damages of 17G1SU steel after exposure 150 h (*a–d*) and 720 h (*e, f*) in chloride-acetate solution with different concentration of hydrogen sulfide, mg/dm^3 : *a* – 15; *b* – 100; *c, e* – 500; *d, f* – 1500.

За вмісту сірководню 1500 mg/dm^3 їх глибина не перевищує $60 \mu\text{m}$. Після експозиції сталі 720 h у хлоридно-ацетатному розчині із вмістом сірководню 500 і 1500 mg/dm^3 виразки мають яскраво виражений клиноподібний характер глибиною $100\text{--}140 \mu\text{m}$. Від деяких з них зароджуються воднем ініційовані тріщини (рис. 2*e–f*), які розвиваються вздовж вальцювання сталі. Отже, за корозії сталі 17Г1СУ у сірководневих середовищах характер корозії та можливість розвитку водневих тріщин у ненапруженому металі залежить від його концентрації.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що зростання концентрації сірководню у хлоридно-ацетатному розчині з $\text{pH} = 2,7$ призводить до зміщення електродного потенціалу сталі 17Г1СУ у бік від'ємніших значень та майже лінійного пришвидшення корозії. При цьому він не змінює характер електродних реакцій: коефіцієнти Тафеля катодних реакцій в середньому дорівнюють 110 mV , анодних 65 mV на декаду. За наявності сірководню швидкість катодної реакції за поляризації може зростати

внаслідок безпосереднього відновлення водню із молекули H_2S . Показано, що за концентрацій сірководню $> 1500 \text{ mg/dm}^3$ знижується швидкість катодних процесів через дифузійні ускладнення, які можуть бути викликані зростанням адсорбції молекул сірководню і сповільненням швидкості каталітичної рекомбінації адсорбованих атомів водню. Формування сульфідів на поверхні сталі під час корозії у хлоридно-ацетатних розчинах впливає на електродні реакції та характер корозії за збільшення її тривалості. Воднем ініційоване розтріскування ненапруженої сталі проявляється за концентрації сірководню $\geq 500 \text{ mg/dm}^3$.

SUMMARY. The corrosion-electrochemical properties of 17Г1СУ steel in chloride-acetate solutions for different hydrogen sulfide concentrations are studied. When concentration increases, the corrosion potential of steel shifts toward more negative values and the corrosion rate increases almost linearly. The presence of hydrogen sulfide does not affect the values of the Tafel coefficients of cathodic and anodic reactions. It is shown that the rate of cathodic reactions can increase due to the direct reduction of hydrogen from the H_2S molecule. The cathodic processes rate decreases when hydrogen sulfide concentration exceeds $>1500 \text{ mg/dm}^3$ due to diffusion complications that can be caused by adsorption of hydrogen sulfide molecules and a decrease in the rate of catalytic recombination of adsorbed hydrogen atoms. Hydrogen-initiated cracking of unstressed steel is found at concentration of hydrogen sulfide $\geq 500 \text{ mg/dm}^3$.

Keywords: *current-voltage dependences, corrosion rate, sulfides, hydrogen sulfide, Tafel coefficients, hydrogen-initiated cracking.*

1. Плячков І. В., Плячкова С. Г. Энергетика: історія, сучасність і майбутнє. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1>.
2. NACE 2016 Impact study / G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer. [Електронний ресурс]. – 2016. – Р. 1–16. – Режим доступу: <http://impact.nace.org/documents/summary-supplement.pdf>
3. NACE Standard TM0177-2005. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H_2S . – NACE Int., 2005. – 39 p.
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. – **53**, № 6. – С. 16–21.
(Effect of sulfides on the hydrogen overvoltage and hydrogenation of У8 steel in chloride-hydrogen-sulfide media / M. S. Khoma, S. A. Holovei, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, Ch. B. Vasylyv // Materials Science. – 2018. – **53**, № 6. – P. 761–768.)
5. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
6. Jiang D. E and Carter E. A. First principles study of H_2S adsorption and dissociation on Fe(110) // Appl. Surf. Sci. – 2005. – **583**. – P. 60–68.
7. Rickard D. and Luther G. W. Chemistry of iron sulfides // Chem. Rev. – 2007. – **107**. – P. 514–562.
8. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions / H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, and L. Niu // Corr. Sci. – 2000. – **42**. – P. 1669–1683.
9. Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel / Jing Ning, Yougui Zheng, David Young, Bruce Brown and Srdjan Nešić // Corrosion. – 2008. – **70**, №. 4. – P. 375–389.
10. Rickard D. Kinetics of fast precipitation reactions involving metal sulfides // Chem. Geol. – 1988. – **70**. – P. 81.

Одержано 07.04.2020