

КОРОЗІЯ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ 17Г1С-У У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, М. С. ХОМА, М. Р. ЧУЧМАН, Б. М. ДАЦКО

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

Досліджено корозію, наводнювання та механічні властивості сталі 17Г1С-У у хлоридно-ацетатних розчинах з концентрацією сірководню 25, 100, 500 та 1500 mg/dm³. За $C_{H_2S} = 25$ та 100 mg/dm³ сталь впродовж 720 h кородує з середньою швидкістю $\sim 0,5$ g/(m²·h). У цих розчинах границі плинності та міцності змінюються несуттєво, а відносне звуження в ~ 6 та 10 разів, відповідно. За напружень $0,8\sigma_{0,2}$ у розчині з $C_{H_2S} = 100$ mg/dm³ розтріскування сталі не відбувається. Показано, що сталь за $C_{H_2S} \geq 500$ mg/dm³ кородує з утворенням поверхневих ініційованих воднем тріщин і наводнювання є більшим майже у два рази, ніж за менших концентрацій. Це є передумовою розвитку сірководневого корозійного розтріскування. Статичні та асиметричні навантаження на рівні порогових значень у розчині NACE збільшують наводнювання сталі у розчинах з $C_{H_2S} = 100\dots 1500$ mg/dm³, яке стає практично однаковим $C_{H_2} = 12,5\dots 14,8$ ppm. Враховуючи різну тенденцію в розвитку корозії сталі в розчині $C_{H_2S} = 100$ та 1500 mg/dm³, зроблено висновок, що на руйнування сталі в цих середовищах впливає не лише ступінь наводнювання металу, але й природа сформованих на поверхні сульфідів і їх захисні властивості.

Ключові слова: *сірководень, корозія, наводнювання, напруження, механічні властивості, сірководневе корозійне розтріскування.*

Corrosion, hydrogenation and mechanical properties of 17Г1С-У steel in chloride-acetate solutions with hydrogen sulfide concentration of 25, 100, 500 and 1500 mg/dm³ are studied. At $C_{H_2S} = 25$ and 100 mg/dm³ the steel corrodes for 720 h at an average speed of ~ 0.5 g/(m²·h). In these solutions the yield and strength limits change insignificantly and the relative narrowing changes in 6 and 10 times, respectively. At stresses $0.8\sigma_{0,2}$ in a solution with $C_{H_2S} = 100$ mg/dm³ steel cracking does not occur. It is shown that corrosion of steel at $C_{H_2S} \geq 500$ mg/dm³ occurs with the formation of surface hydrogen-initiated cracks and hydrogenation is almost twice as large as that at lower concentrations. This is a prerequisite for the development of hydrogen sulfide corrosion cracking. Constant and asymmetric loads at the threshold values in the NACE solution increase steel hydrogenation in solutions with $C_{H_2S} = 100\dots 1500$ mg/dm³, which becomes almost the same $C_{H_2} = 12.5\dots 14.8$ ppm. Considering the different tendency in the development of steel corrosion in the solution $C_{H_2S} = 100$ and 1500 mg/dm³, it is concluded that the steel fracture in these solutions is affected not only by the degree of metal hydrogenation, but also by the nature of sulfides formed on the surface and their protective properties.

Keywords: *hydrogen sulfide, corrosion, hydrogenation, stress, mechanical properties, hydrogen sulfide stress cracking.*

Вступ. Сірководневі корозія та корозійне розтріскування найчастіше зустрічаються в газонафтовидобувній та хімічній промисловості і є одними з основних причин виходу з ладу високовартісного обладнання, зокрема в глибоких свердловинах високого тиску, для яких необхідні бурильні труби з високоміцних сталей [1, 2]. Високі значення рН бурового розчину знижують імовірність руйнування, а низькі видобувного продукту – пришвидшують. Вважають, що сірководневе корозійне розтріскування може розвиватися, коли парціальний тиск сірководню $P_{\text{H}_2\text{S}} \geq 0,35$ kPa за загального тиску природного газу $P \geq 448$ kPa і вологи. За таких умов використовувати можна лише сталі з $HRC \leq 22$ [3]. Хоча існує думка, що за швидкістю підростання тріщини агресивним слід вважати газ з $P_{\text{H}_2\text{S}} \geq 0,08$ kPa [4]. Корозія у сірководневих середовищах відбувається з водневою деполаризацією, що в подальшому спричиняє наводнювання і окрихчення сталей та сплавів і відповідно сприяє їх пришвидшеному руйнуванню. За корозії сірководень відіграє двояку роль: пришвидшує корозію через додаткову катодну реакцію, що забезпечується прямим його відновленням та дисоціацією, або сповільнює її внаслідок утворення сульфідів, які можуть діяти як бар'єр для дифузії учасників реакцій [5–7]. Співвідношення цих двох чинників суттєво залежатиме від хімічного складу корозивного середовища та концентрації сірководню, які визначатимуть умови формування на поверхні сталей тих чи інших сульфідів. Раніше показано, що в хлоридно-ацетатних розчинах різні за складом сульфідні можуть як пришвидшувати, так і сповільнювати швидкість корозії сталей. Вони переважно знижують поляризацію катодних процесів на сталях та збільшують об'єм виділеного водню, а наводнювання залежить від структури металів та природи і пористості сульфидовмісних продуктів корозії на поверхні [5, 6, 8].

Мета роботи – визначити швидкість корозії та наводнювання сталі 17Г1С-У у хлоридно-ацетатних розчинах з низькою концентрацією сірководню, що характерно для родовищ України.

Матеріали та методи досліджень. Досліджували сталь 17Г1С-У (mass%: 0,17 С; 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) у 5%-му водному розчині NaCl + 0,5% CH₃COOH з різною концентрацією сірководню (25, 100, 500 та 1500 mg/dm³) за температури 22±3°C (рН = 2,7), вміст якого в середовищі підтримували безперервним продуванням відповідною сумішшю Ar + H₂S впродовж усього експерименту (720 h).

Для визначення малих концентрацій сірководню ($C \leq 100$ mg/dm³) в розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl використовували метод фотометрії (ГОСТ 22387.2-97), який полягає у побудові градуювального графіка та подальшому фотоколориметричному визначенні метиленового синього, який утворюється в кислому середовищі за взаємодії сульфиду цинку з N,N-диметил-п-фенілендіаміном у присутності заліза(III) хлориду. Оптичну густину розчинів визначали на фотоколориметрі КФК-3 відносно контрольного в кюветах за довжини хвилі 670 nm та відстані між робочими гранями 10 mm. Похибка вимірювань ±3 mg/dm³. Для визначення більших концентрацій сірководню ($C \geq 100$ mg/dm³) застосовували метод йодометрії з використанням фіксаналу йоду (0,1 М) та 0,1 М розчину натрію тіосульфату. Похибка вимірювань ±6 mg/dm³. Для одержання розчинів використовували дистильовану воду та реактиви кваліфікації х.ч. Сірководень отримували гідролізом сульфиду алюмінію, що гарантувало його чистоту.

Швидкість корозії досліджували гравіметричним методом на циліндричних зразках ($d = 8$ mm, $h = 15$ mm). Перед експериментами їх знежирювали в ацетоні та висушували. Використовували по 3 зразки на один дослід. Перед використанням їх зберігали в ексикаторі, а після корозійних випробувань промивали водою і механічно видаляли продукти корозії, промивали в ацетоні та висушували. Після

витримки 2 h в ексикаторі зразки зважували на аналітичній вазі. Швидкість корозії (K_m) розраховували за формулою

$$K_m = (m_1 - m_2) / (S \cdot \tau),$$

де m_1, m_2 – маси зразка до і після експерименту, відповідно, g; S – площа зразка, m^2 ; τ – час витримки зразків у корозивному середовищі, h.

Концентрацію водню в сталі визначали на циліндричних зразках діаметром ≤ 9 mm і висотою ≤ 30 mm за підвищених температур вакуумно-екстракційним методом. За 200°C ($C_{\text{H}(200)}$) виділявся дифузійно рухливий водень, а за 800°C ($C_{\text{H}(800)}$) – водень із більшою енергією зв'язку з металом [9, 10]. Перед дослідженнями зразки після корозійних випробувань попередньо промивали під струменем холодної води та механічно знімали продукти корозії, знежирювали спиртом і висушували у потоці повітря. Значення холостої поправки за температури 200°C – $0,04 \text{ cm}^3$, а за 800°C – $0,11 \text{ cm}^3$. Перед використанням прилад перевіряли на герметичність, створюючи в ньому вакуум $(6..8) \cdot 10^{-3}$ торг. Середнє квадратичне відхилення концентрації абсорбованого водню для $C_{\text{H}(200)}$ становить $\pm 0,38$ ppm, а для $C_{\text{H}(800)}$ $\pm 0,53$ ppm.

Для корозійно-механічних досліджень під статичними одновісними та циклічними навантаженнями використовували стандартні зразки з діаметром робочої частини 6,4 mm, встановлені у комірки з робочим розчином [11]. Для вивчення сумісного впливу статичних та циклічних напружень застосовували модернізовану установку, яка забезпечувала асиметричні навантаження ($R > 0$) з частотою 0,5 Hz. Для визначення зміни в ступені наводнювання сталі внаслідок механічних напружень у комірку поміщали також ненавантажені зразки ($d = 8$ mm, $h = 15$ mm).

Результати та їх обговорення. Встановлено, що за концентрації сірководню 25 mg/dm^3 у хлоридно-ацетатному розчині, що є основою розчину NACE, швидкість корозії сталі 17Г1С-У впродовж 720 h змінюється незначно (рис. 1, крива 2) і є в межах $0,37..0,54 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$. Максимальною вона є впродовж перших 24 h, однак це майже в два рази менше, ніж для цього ж розчину, знекисненого аргонем без сірководню (рис. 1, крива 1). Отже, за незначної кількості сірководню в кислому середовищі можуть формуватися сульфідні плівки, які знижують швидкість окиснення сталі. Зі зростанням часу корозія відбувається в цьому середовищі за середньої швидкості $0,42 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$.

Рис. 1. Залежність швидкості корозії від тривалості експозиції сталі 17Г1С-У у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH, насиченому аргонем (1) та за різної концентрації сірководню (mg/dm^3): 2 – 25; 3 – 100; 4 – 500; 5 – 1500.

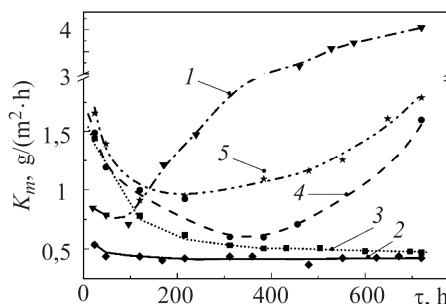


Fig. 1. Dependence of corrosion rate on duration of exposure of 17G1C-U steel in 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH solution saturated with argon (1) and at different concentrations of hydrogen sulfide (mg/dm^3): 2 – 25; 3 – 100; 4 – 500; 5 – 1500.

За концентрації сірководню 100 mg/dm^3 (рис. 1, крива 3) швидкість корозії впродовж першої доби дорівнює $1,44 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$, що майже в 3 рази більше, ніж за концентрації 25 mg/dm^3 . Надалі вона зменшується за експоненціальним законом і через 720 h дорівнює $0,48 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$. Підвищення концентрації сірководню до

500 mg/dm³ (рис. 1, крива 4) істотно швидкість корозії не збільшує на початку експозиції – $K_m = 1,49 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$. Далі вона зменшується і за 300...400 h досягає мінімальних значень $\sim 0,6 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$ з подальшим зростанням до $\sim 1,6 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$. За $C_{\text{H}_2\text{S}} = 1500 \text{ mg/dm}^3$ (рис. 1, крива 5) за 24 h $K_m = 1,66 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$. Через 120...200 h вона є мінімальна – $0,91...0,96 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$ і за 720 h зростає до $1,8 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$.

Загалом можна констатувати, що за зміни концентрації сірководню в межах 100...1500 mg/dm³ швидкість корозії сталі 17Г1С-У на початку експозиції в корозивному середовищі відрізняється несуттєво (на 10...13%), а за 25 mg/dm³ є значно меншою. Такий характер залежності швидкості корозії від концентрації сірководню та тривалості експозиції в корозивному середовищі можна пов'язати із формуванням на поверхні сталі різних за складом та морфологією сульфідів [8, 12], які за щільності можуть блокувати поверхню сталі і зменшувати швидкість корозії, або підвищувати та локалізувати її за підвищеної пористості внаслідок утворення гальванопар, в яких сульфідні будувати ефективним катодом.

Важливість впливу поверхневих плівок сульфідів на корозію сталей підтверджують результати корозійно-електрохімічних досліджень у розчинах з різною концентрацією H₂S упродовж експозиції 1 h [13]: швидкість корозії зростає з підвищенням концентрації сірководню. Зі збільшенням тривалості корозії за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 25 \text{ mg/dm}^3$ K_m змінюється несуттєво, отже, час експозиції не впливає на сформовані плівки, а за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 100 \text{ mg/dm}^3$ їх захисні властивості посилюються і через ~ 400 h досягається найменша швидкість корозії, яка надалі не змінюється. За вищих концентрацій теж спостерігаємо зменшення K_m , але подальша трансформація сульфідів призводить до її збільшення.

Сірководень у водних розчинах сприяє наводнюванню сталей та їх окрихченню [14, 15], ступінь якого залежить від його концентрації в середовищі. Методом вакуумної екстракції за підвищених температур встановлено, що в сталі після корозії у досліджених розчинах кількість водню, яка екстрагується за температури 200°C, є більша, ніж за десорбції за 800°C. Встановлено, що за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 25$ та 100 mg/dm^3 (рис. 2a, b) упродовж всього часу випробувань концентрація водню зростає і досягає максимальних значень $C_{\text{H}(200)} = 4,89$ та $5,53 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}(800)} = 4,89$ та $3,29 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_\Sigma} = 7,10$ та $8,82 \text{ ppm}$. За $C_{\text{H}_2\text{S}} = 500$ та 1500 mg/dm^3 практично після ~ 400 h ці величини виходять на максимальні значення та становлять $C_{\text{H}(200)} = 10,91...11,32$ та $10,48...11,04 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}(800)} = 3,04...3,30$ та $2,07...3,72 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_\Sigma} = 14,35$ та $14,76$ (рис. 2c, d).

Залежності абсорбції водню від концентрації сірководню на різних часових проміжках показують, що за 24 h за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 25$ та 100 mg/dm^3 C_{H_2} досягає $1,54...1,61 \text{ ppm}$, а за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 500$ та 1500 mg/dm^3 – $3,02...3,39 \text{ ppm}$, тобто майже в два рази більше. Через 200 та 720 h ця тенденція підтверджується.

Отже, зі зростанням концентрації сірководню в хлоридно-ацетатному середовищі змінюється швидкість корозії та наводнювання сталі 17Г1С-У: за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 25$ та 100 mg/dm^3 упродовж 720 h швидкість корозії зменшується до $\sim 0,47 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$ і концентрація водню в металі не досягає насичення, а за $C_{\text{H}_2\text{S}} = 500$ та 1500 mg/dm^3 K_m , проходячи через мінімум, прямує до максимальних значень і наводнювання є майже в два рази більше, ніж за нижчих концентрацій. Це пов'язано з формуванням за низьких концентрацій сірководню у водних розчинах [16] змішаних плівок троїліт-макінавіт (FeS-Fe_{1+x}S) з розмірами кристалітів до 20 nm, які знижують швидкість корозії і частково блокують проникнення водню.

Зі зростанням концентрації H_2S на поверхні сталей утворюються плівки сульфідів з підвищеним вмістом канзиту з розмірами кристалітів до 75 nm і недосконалою структурою, які не є захисними [17].

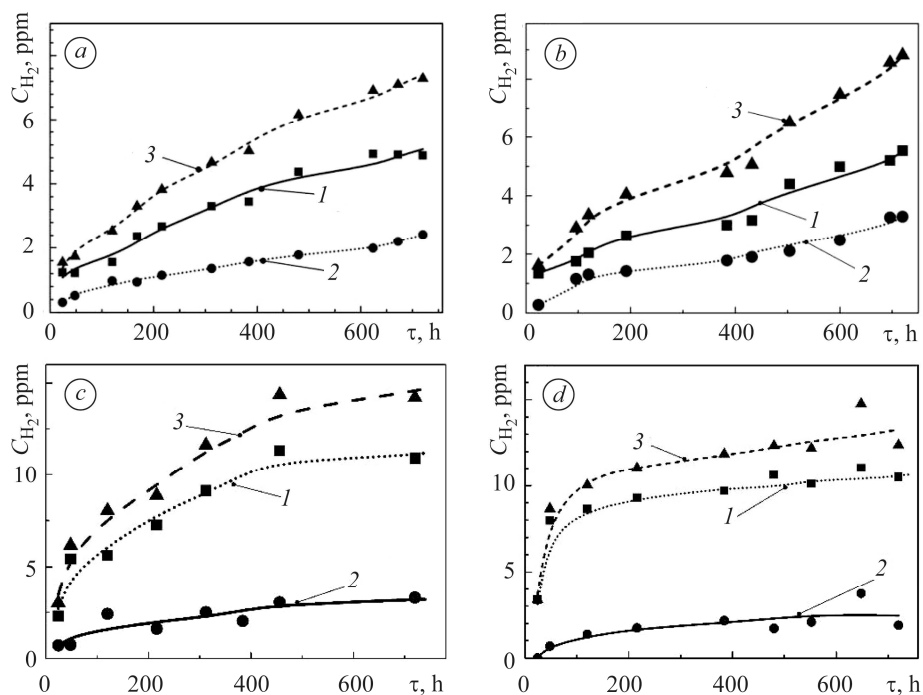


Рис. 2. Залежність концентрації абсорбованого водню за температури 200°C (1), 800°C (2) та сумарного (3) від тривалості експозиції сталі 17Г1С-У у розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH за різної концентрації сірководню (mg/dm^3): a – 25 ± 10 ; b – 100; c – 500; d – 1500.

Fig. 2. Dependence of the concentration of absorbed hydrogen at a temperature of 200°C (1), 800°C (2) and total hydrogen (3) on the duration of exposure of 17Г1С-У steel in 5% NaCl + 0.5% CH_3COOH solution at different concentrations of hydrogen sulfide (mg/dm^3): a – 25 ± 10 ; b – 100; c – 500; d – 1500.



Рис. 3. Зовнішній вигляд зразків після досліджень корозії у сірководневих середовищах: a – $C_{H_2S} = 100 mg/dm^3$, 720 h; b – $C_{H_2S} = 500 mg/dm^3$, 450 h; c, d – $C_{H_2S} = 1500 mg/dm^3$, 200 і 400 h, відповідно.

Fig. 3. External view of samples after corrosion tests in hydrogen sulfide media: a – $C_{H_2S} = 100 mg/dm^3$, 720 h; b – $C_{H_2S} = 500 mg/dm^3$, 450 h; c, d – $C_{H_2S} = 1500 mg/dm^3$, 200 і 400 h, respectively.

На поверхнях зразків після досліджень у середовищах з різною концентрацією сірководню через 720 h за $C_{H_2S} = 100 \text{ mg/dm}^3$ (рис. 3a) спостерігаємо лише виразкову корозію. Вона має вигляд ланцюжків, спрямованих вздовж вальцювання сталі, але без перетворення в тріщини. Отже, незважаючи на деякі захисні властивості сульфідів, які формуються за таких умов, все-таки є локальні корозійні пошкодження. За $C_{H_2S} = 500 \text{ mg/dm}^3$ вже за 450 h утворюються воднем ініційовані тріщини (рис. 3b), які надалі можуть призвести до сірководневого корозійного розтріскування. За $C_{H_2S} = 1500 \text{ mg/dm}^3$ такі тріщини виникають вже через 200 h і розвиваються як вглиб, так і по поверхні (рис. 3c, d).

Таблиця 1. Вплив статичних та асиметричних циклічних напружень на наводнювання сталі 17Г1С-У

$C_{H_2S}, \text{ mg/dm}^3$	100	500	1500
$C_H, \text{ ppm}$			
$\sigma = 0 \text{ MPa}$			
$C_{H(200)}$	2,6	5,2	4,8
$C_{H(800)}$	0,3	1,2	2,7
C_{H_Σ}	2,9	6,4	7,5
$\sigma = 295 \text{ MPa}$			
$C_{H(200)}$	12,2	11,5	13,0
$C_{H(800)}$	0,3	1,7	1,8
C_{H_Σ}	12,5	13,2	14,8
$\sigma = 225 \pm 70 \text{ MPa}$			
$C_{H(200)}$	11,1	14,2	13,1
$C_{H(800)}$	2,3	1,3	1,8
C_{H_Σ}	13,4	15,5	14,9

не зруйнувалися, а за $C_{H_2S} = 1500 \text{ mg/dm}^3$ відповідно пройшли базовий час і зруйнувалися за 412 h. Отже, враховуючи різну тенденцію в розвитку корозії сталі в розчині $C_{H_2S} = 100$ та 1500 mg/dm^3 (див. рис. 1), можна вважати, що на руйнування сталі в цих середовищах впливає не лише ступінь наводнювання металу, але й природа сформованих на поверхні сульфідів і їх захисні властивості.

Механічні випробування в корозивних середовищах показали (табл. 2), що у розчині з концентрацією сірководню 25 та 100 mg/dm^3 порівняно з повітрям границя плинності практично не змінюється, а границя міцності зменшується на 6 та 13%. Відносні видовження та звуження змінюються істотніше – у 2,8 і 3,7 та 5,9 і 9,5 разів. У розчині 500 та 1500 mg/dm^3 $\sigma_{0,2}$ є нижчим на ~25%, а σ_B – на 32 та 40%; δ є нижчим у 3,7 та 7,8, ψ – у 9,9 разів. Це дещо менше, ніж у розчині NACE, в якому $\sigma_{0,2}$, σ_B та δ і ψ змінюють свої значення на 34, 47% та у 8,9 і 11,9 разів. Отже, границі плинності та міцності менш чутливі до впливу малих концентра-

Дослідження впливу статичних та асиметричних циклічних напружень на наводнювання сталі 17Г1С-У показали (табл. 1), що за навантажень $\sigma = 295 \text{ MPa}$, які дорівнюють пороговим в розчині NACE, в хлоридно-ацетатних розчинах з концентрацією сірководню 100, 500 та 1500 mg/dm^3 протягом 120 h $C_{H(200)}$ збільшується в 4,6; 2,2 та 2,7, а C_{H_Σ} – в 4,3; 2 та 2 рази відповідно і досягають практично однакових значень $C_{H(200)} = 11,5...13,0$ та $C_{H_\Sigma} = 12,5...14,8 \text{ ppm}$. За $\sigma = 225 \pm 70 \text{ MPa}$ спостерігаємо аналогічну тенденцію: в цих розчинах $C_{H(200)} = 11,1...14,2$ і $C_{H_\Sigma} = 12,5...14,8 \text{ ppm}$. Водночас встановлено, що за статичних навантажень $\sigma = 310$ та 350 MPa у розчині з $C_{H_2S} = 100 \text{ mg/dm}^3$ зразки цієї сталі

цій сірководню та відчутно змінюються лише за $C_{H_2S} = 500$ та 1500 mg/dm^3 . Параметри пластичності, особливо ψ , змінюються вже навіть за $C_{H_2S} = 25 \text{ mg/dm}^3$.

Таблиця 2. Механічні властивості сталі 17Г1С-У зі сталюю швидкістю деформації 10^{-6} s^{-1} на повітрі та у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH із різною концентрацією сірководню

Середовище	Концентрація H ₂ S, mg/dm ³	$\sigma_{0,2}$	σ_B	ψ	δ	τ , h
		МПа		%		
Повітря	–	460	680	46,6	24,8	108,5
5% NaCl + + 0,5% CH ₃ COOH	25	450	640	7,9	8,9	47,1
	100	444	590	4,9	6,7	42,4
	500	345	460	4,7	6,7	22,1
	1500	350	410	4,7	3,2	18,6
NACE		305	362	3,9	2,8	17,2

Під час випробувань за статичних навантажень 310 та 350 МПа упродовж 720 h у середовищі з концентрацією сірководню 100 mg/dm^3 зразки сталі не зруйнувалися. Водночас в розчині NACE вони руйнувалися за 336 та 63 h [18]. В розчині з $C_{H_2S} = 1500 \text{ mg/dm}^3$ за 350 МПа руйнування відбулося за 410 h. Враховуючи, що за $C_{H_2S} = 500 \text{ mg/dm}^3$ утворюються воднем ініційовані тріщини, можна вважати, що корозійне розтріскування впродовж тривалого часу та високих навантажень також розвиватиметься.

ВИСНОВКИ

Розвиток корозії сталі 17Г1С-У у хлоридно-ацетатних середовищах залежить від концентрації сірководню, яка визначає природу сульфідних плівок, що утворюються на поверхні. За $C_{H_2S} = 25 \text{ mg/dm}^3$ швидкість корозії практично не змінюється з часом і дорівнює $0,37 \dots 0,54 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$, що можна пов'язати з формуванням щільних змішаних плівок троїліт–макінавіт з невеликими розмірами кристалів. Така мала концентрація сірководню практично не змінює границі міцності та пластичності, але сприяє зниженню відносного звуження сталі майже в 6 разів. За $C_{H_2S} = 100 \text{ mg/dm}^3$ K_m знижується з часом і через 720 h дорівнює $0,48 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$, а пластичність менша в 9,5 разів, однак це не супроводжується розтріскуванням сталі за напружень $0,8\sigma_{0,2}$. За $C_{H_2S} = 500$ та 1500 mg/dm^3 K_m зменшується з подальшим зростанням до $1,6 \dots 1,8 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$, а сталь абсорбує водень практично в два рази більше, ніж за менших концентрацій, що спричиняє формуванням пористих плівок через вміст канзиту і збільшення розміру кристалітів майже в 3 рази. За таких концентрацій сірководню на зразках упродовж 200...450 h проявляється воднем ініційоване тріщиноутворення. Отже, за концентрацій сірководню $C_{H_2S} \geq 500 \text{ mg/dm}^3$ та навантажень, вищих за порогові для розчину NACE, може розвиватися сірководневе корозійне розтріскування сталі 17Г1С-У.

1. NACE International "Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production – Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials". – ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1:2009, 2009. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15156-1:ed-2:v1:en>

2. *Плачков І. В., Плачкова С. Г.* Енергетика: історія, сучасність і майбутнє [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1>
3. *NACE Standard MR0175-2003. Item No. 21302. Standard Material Requirements. Metals for Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking Resistance in Sour Oilfield Environments.* – Houston: NACE Int., 2003. – 44 p.
4. *Корозійна агресивність природного газу з домішками сірководню / О. І. Радкевич, С. В. Чопань, Р. В. Бойко, В. П. Войціцький // Нафтова і газова промисловість.* – 2002. – № 2. – С. 37–41.
5. *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 U8 steel in chloride-hydrogen-sulfide media / M. S. Khoma, S. A. Holovei, V. R. Ivashkiv, and Kh. B. Vasylyv // Materials Science.* – 2018. – **53**, № 6. – P. 761–768.)
6. *Особливості корозії та мікроелектрохімічна гетерогенність сталей У8 і 45 у сірководневому середовищі / М. С. Хома, Н. Б. Рацька, С. А. Головей, М. Р. Чучман // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 4. – С. 52–56.
(*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, and M. R. Chuchman // Materials Science.* – 2019. – **54**, № 4. – P. 501–505.)
7. *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.
8. *Вплив природи сульфідомісних плівок на характер корозії та наводнювання сталей різної структури в хлорид-ацетаному розчині / М. С. Хома, С. А. Головей, В. Р. Івашків, Х. Б. Василів, М. Р. Чучман, Н. Б. Рацька // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – Спец. вип. № 14. – С. 9–13.
9. *Чучман М. Р.* Наводнювання трубних сталей під дією статичних і циклічних навантажень у сірководневому середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 163–168.
10. *ГОСТ 23338-91.* Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва. – Введ. в экпл. 01.07.1992.
11. *Патент на корисну модель № 61480, Україна, МПК G01N 17/00.* Комірка для досліджень корозійного розтріскування під напруженням металів в корозивних розчинах / М. Р. Чучман. – Опубл. 25.07.2011; Бюл. № 14.
12. *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.
13. *Корозійно-електрохімічні властивості сталі 17Г1СУ в хлоридно-ацетаному розчині з різною концентрацією сірководню / М. С. Хома, В. Р. Івашків, Н. Б. Рацька, Б. М. Дацко, М. Р. Чучман // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2020. – **56**, № 4. – С. 100–104.
14. *Dwivedi S. K. and Vishwakarma M.* Hydrogen embrittlement in different materials: A review // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2018. – **43**. – P. 21603–21616.
15. *Похмурський В. І., Хома М. С.* Опір руйнуванню металів у сірководневих середовищах // *Наука про матеріали: досягнення та перспективи. У 2-х т.* – К.: Академперіодика, 2018. – Т. 2. – 396 с.
16. *Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments / F. Huang, P. Cheng, X. Y. Zhao, J. Liu, Q. Hu, and Y. Frank Cheng // Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2017. – **42**, № 7. – P. 4561–4570.
17. *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 // *Corrosion.* – 1965. – **21**, № 11. – P. 350–354.
18. *Взаємозв'язок корозійного та водневого факторів при руйнуванні трубних сталей у сірководневих середовищах / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Б. М. Дацко, А. І. Дячук // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 5–10.

Одержано 17.07.2020