

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЮ ТА НАВОДНЮВАННЯ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ (Огляд)

М. С. ХОМА, Х. Б. ВАСИЛІВ, М. Р. ЧУЧМАН

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

Розглянуто корозію сталей у сірководневих середовищах різної концентрації з врахуванням особливостей формування на їх поверхні сульфідів різного хімічного складу та їхнього впливу на перебіг окисно-відновних реакцій. Подано різні погляди на їх роль у корозійних процесах. На основі узагальнення впливу сульфідів заліза на електродні реакції, виділення і абсорбцію водню армко залізом, сталями У8 та 45 різної структури виявлено, що хоч сульфід заліза переважно знижують перенапругу катодних реакцій та збільшують кількість виділеного за катодної поляризації водню, вони не завжди сприяють їх наводнюванню. Сульфід заліза впливають здебільшого на реакцію виділення водню, а його абсорбція залежить від структури сталей. На прикладі сталі 17Г1С-У показано, що на швидкість корозії впливає природа сформованих на поверхні сульфідів, які за концентрацій 25...100 mg/dm³ знижують її майже на порядок. За концентрацій сірководню $C_{H_2S} \geq 500$ mg/dm³ формуються пористі сульфідні корозійні пошкодження локалізуються і сталь абсорбує водень майже удвічі більше, ніж за менших концентрацій, що сприяє розвитку тріщиноутворення та корозійному розтріскуванню. Встановлено, що критичною концентрацією для розвитку сірководневого корозійного розтріскування сталей такого класу є $C_{H_2S} \leq 100$ mg/dm³.

Ключові слова: *сірководень, сталі, корозія, швидкість корозії, наводнювання, сірководневе корозійне розтріскування, продукти корозії, сульфідні.*

The corrosion of steels in environments with different concentrations of hydrogen sulfide is considered, the peculiarities of the formation of different sulfides on the surface and their influence on the redox reactions are considered. Different points of views on their role in corrosion processes are shown. The effect of iron sulfides on electrode reactions, formation of hydrogen and its absorption by iron, steels У8 and 45 of different structure is summarized. It is shown that iron sulfides mainly reduce the overvoltage of cathodic reactions, increase the amount of hydrogen released by cathodic polarization, although they do not always contribute to their hydrogenation. Iron sulfides affect mainly the reaction of hydrogen formation, and its absorption is determined by the structure of steels. It is shown on the example of 17Mn1S steel, that the corrosion rate is determined by the sulfides nature on the surface. When H₂S concentration is 25...100 mg/dm³, the surface sulfide film reduces corrosion rate by almost an order of magnitude. Porous sulfides are formed at $C_{H_2S} \geq 500$ mg/dm³, corrosion damage is localized and steel absorbs hydrogen almost twice as much as at lower concentrations, thus contributing to the development of corrosion cracking. It is found that the critical concentration for the development of hydrogen sulfide corrosion cracking of this type of steels is $C_{H_2S} \leq 100$ mg/dm³.

Keywords: *hydrogen sulfide, steels, corrosion, corrosion rate, hydrogenation, hydrogen sulfide corrosion cracking, corrosion products, sulfides.*

Вступ. Захист матеріалів конструкцій від агресивного впливу зовнішніх чинників – одне з найактуальніших завдань для багатьох галузей промисловості. Згідно зі звітом Міжнародної асоціації інженерів-корозіоністів (NACE), сукупні втрати внаслідок корозії у світі сягають 3,4% світового ВВП, а 40% від усієї кількості виплавлених металів витрачається щорічно на компенсацію втрат від корозії [1, 2]. Більше половини цих витрат припадає на нафтогазовидобувну та переробну промисловість. Найагресивнішим компонентом у складі видобувних продуктів є сірководень, який викликає сірководневу корозію, блістерінг, пітінг, воднем ініційоване розтріскування, сірководневе розтріскування під напруженням та інші пошкодження [3]. При цьому з ростом границь міцності і плинності металу небезпека сульфідного корозійно-механічного руйнування збільшується [3, 4].

Вивчення опору сталей та сплавів корозійно-механічному руйнуванню у сірководневих середовищах є важливим для їх вибору для роботи в нафтогазовидобувній галузі та нафтопереробній і хімічній промисловості. У численних установах світу досліджують стійкість сталей до сірководневої корозії та її механізми, інтенсивність наводнювання та пришвидшене руйнування сталей у сірководневих середовищах, а саме: NACE – “National Association of Corrosion Engineers” (США), University of Calgary (Канада), China University of Petroleum (Китай), King Fahd University of Petroleum and Minerals (Саудівська Аравія), Egyptian Petroleum Research Institute (Єгипет), National Taiwan University (Тайвань), Sharif University of Technology (Іран), Universidad Politécnica de Valencia (Іспанія), Norwegian University of Science and Technology (Норвегія) тощо [3–11].

Згідно зі стандартом NACE [12], вплив сірководню на корозійне розтріскування сталей вивчають у водному розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH, насиченому H₂S за температури 24±3°C). Використання для досліджень цього високоагресивного розчину ставить підвищені вимоги до вибору матеріалів для нафтогазовидобувного обладнання. Проте здебільшого вміст сірководню у видобувних продуктах є нижчим. Зокрема, в Україні [13] його виявлено у 10 нафтогазових родовищах західного нафтогазоносного регіону і у 19 – східного, де концентрації H₂S не перевищують 3 vol.%. На таких родовищах необов'язково використовувати нафтогазовидобувне обладнання з високоартісних конструкційних сталей, оскільки перебіг корозії та корозійно-механічного руйнування буде іншим порівняно з розчином NACE. Отже, встановити можливість використання за таких умов сталей зі значно нижчими вимогами до хімічного складу та механічних властивостей є актуальним завданням.

Основні гіпотези впливу сірководню на корозію та наводнювання металів ґрунтуються на утворенні поверхневих каталізаторів [Fe(HS)]_{ads}⁻, які сприяють цим процесам [9]. Однак вони не пов'язують перебіг окисно-відновних реакцій з формуванням різних сульфідовмісних продуктів корозії, склад яких залежить від багатьох чинників. У системі H₂S–H₂O за різних значень pH і редокс-потенціалу існують йони HS⁻, S²⁻ та H₂S [3, 14]. Залежно від концентрації сірководню, температури, pH середовища, вони утворюють продукти корозії різної стабільності. Спочатку утворюється нестійкий макінавіт Fe_(1+x)S, де 0<x<0,1 [11], який надалі залежно від pH середовища і концентрації сульфід-йонів перетворюється в пірит FeS₂, троїліт FeS або канзит Fe₉S₈. Встановлено [5, 14], що на армко залізі за низьких концентрацій H₂S (до 2,0 mg/dm³) сульфідна плівка складається з троїліту FeS і піриту FeS₂ з розмірами кристалів до 20 nm, за C_{H₂S} = 2...20 mg/dm³ – з троїліту з невеликою кількістю канзиту Fe₉S₈, а за C_{H₂S} >20 mg/dm³ у продуктах корозії переважає канзит з розмірами кристалів до 75 nm. Вважають, що канзит, маючи недосконалу кристалічну ґратку, не володіє захисними властивостями, а у піриті і троїліті є невелика кількість дефектів, яка сприяє їх захисній дії [14]. Однак за-

значають [10], що плівка FeS не захищає метал від корозії, оскільки її швидкість більша за швидкість формування сульфїду. Склад і захисні властивості сульфїдів залїза залежать також від температури, сольового складу розчинів і гїдродинаміки потоку [3–5]. Пїдвищення температури сприяє утворенню збагаченїших сїркою сульфїдів у такїй послїдовностї: макїнавіт $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ ($x = 0 \dots 0,1$) – троїліт FeS – піротин $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($0 < x < 0,2$) – пірит FeS_2 [15, 16]. Продукти корозїї зазвичай мають два шари: внутрішній, збагачений залїзом, і зовнішній, збагачений сїркою [17–19]. У продуктах корозїї сталей також може формуватись греїгїт (Fe_3S_4), однак він стїйкий лише за відсутностї повітря і вологи [20].

Стабїльностї рїзних сульфїдів залїза залежить від рН розчину та концентрації H_2S . Найстїйкішими є орторомбїчний марказит FeS_2 та кубїчний пірит FeS_2 [11]. Зважаючи на властивості рїзних сульфїдів, які формуються на поверхні сталей, вони можуть неоднозначно впливати на корозїйні пошкодження, видїлення і абсорбцію водню та подальший розвиток корозїйно-механїчного руйнування [5–7, 17–24].

Сїрководень залежно від умов по-рїзному впливає на корозїю сталей [25–27]. Порївняння швидкості формування плївки з продуктів корозїї зі швидкїстю корозїї сталї X65 в 1%-му розчинї NaCl з додаванням $9,4 \cdot 10^{-6} \dots 9,4 \cdot 10^{-3}$ mol H_2S [18] показало, що внаслїдок утворення поверхневих сульфїдних структур швидкїсть корозїї сталї знижується, але вона завжди бїльша від швидкості росту плївок і неоднаково залежить від концентрації H_2S . Сульфїдні плївки мають дрїбнодисперсний внутрішній шар з високою густиною і захисними функціями та пористїший зовнішній з меншою захисною дією. Швидкїсть корозїї сталї бїльше залежить від морфологїї, пористості продуктів корозїї та їх адгезїї до поверхні, нїж від товщини корозїйного шару, а також від швидкості формування сульфїдів залїза, які утворюють внутрішній шар [17].

З їншого боку, дослїдження впливу концентрації H_2S на електрохїмїчні властивості сталї SAE-1020 за температури 90°C [25] показали, що зі збїльшенням вмісту сїрководню швидкїсть корозїї зростає. Згїдно з вольтамперними залежностями, з пїдвищенням концентрації H_2S від 0 до $408,44 \text{ mg/dm}^3$ ($\sim 0,012 \text{ mol/dm}^3$) густина катодного струму збїльшується, анодного залишається незмїнною, а потенціал корозїї змїщується в область додатнїших значень. Це свїдчить про суттєвий вплив катодних процесів на потенціал корозїї. За таких умов формуються нестехїометричні плївки сульфїду залїза, які складаються переважно з макїнавіту $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$, де $x=0,054 \dots 0,061$, який є попередником їнших типів сульфїдів. З ростом концентрації H_2S кїлькїсть осаджених продуктів корозїї збїльшується, проте плївка пориста і має багато дефектів у структурї. Внаслїдок цього на поверхні вуглецевої сталї відбувається локальна корозїя, що призводить до виникнення виразок [25].

Одним з продуктів корозїї у водних розчинах H_2S є атомарний водень: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^0$ [3]. Він може абсорбуватись металами і змїнювати їх механїчні та електрохїмїчні властивості. Сульфїди сповільнюють перетворення атомарного водню в молекулярний, що сприяє його дифузїї до поверхні металу та абсорбції. За молїзації атомів водню всерединї металу виникають внутрішні напруження, які призводять до розшарування, утворення трїщин і блїстерів [3, 8, 9, 18].

Здатнїсть сталей до наводнювання змїнюється пїд дією механїчних напружень [28–33]. Вона залежить від прикладеної механїчної напруги, матеріалу зразка і середовища. Виявлено, що проникнення водню через мембрану за розтягувальних навантажень зростає зі збїльшенням пружної деформації, але знижується з пїдвищенням пластичної. За пружної деформації у сталї збїльшуються мїжатомні відстанї, виникають низькоенергетичні дислокації, смуги ковзання, які полегшують дифузїю водню. За пластичної деформації багато дислокацій і дефектів (ма-

сивні крайові дислокації всередині зерен, межі зерен, мікротріщини, спричинені деформацією меж зерен) є пастками для водню, які можуть гальмувати його дифузію в метал.

Існує припущення [5], що сульфідні плівки на поверхні металу здатні створювати бар'єри, які блокують дифузію водню в сталь. Блокування залежить від хімічного складу і морфології сульфідів та посилюється зі збільшенням концентрації сірководню і зниженням рН розчину. Це пов'язується з тим, що продукти корозії є напівпровідниками *n*-типу, які створюють сітку позитивних зарядів на міжфазній межі корозійна плівка–розчин. Вони притягують аніони S^{2-} і HS^- , які взаємодіють з Fe^{2+} і утворюють сульфідні плівки, та відштовхують катіони H^+ від поверхні. Зі збільшенням товщини плівки її внутрішній шар стає компактнішим, а зовнішній – нещільним і пористим. Оскільки дифузія іонів H^+ у напрямку поверхні гальмується електростатичними силами відштовхування, відновлення іонів водню до атомів H послаблюється. Автори [5] показали, що композиції макінавіту і FeS на поверхні гальмують наводнювання вуглецевої сталі.

У праці [29] стверджують, що сульфідні плівки сповільнюють проникнення водню в сталь незалежно від пружної чи пластичної деформації. За пружної деформації потенціали водневої перенапруги (η_H) сталі з сульфідними плівками нижчі, ніж без плівок. За пластичних деформацій η_H без плівок знижується, а з плівками суттєво зростає. У вологому H_2S на поверхні утворюється макінавіт у вигляді сферичних агломератів без тріщин і розшарувань. За напружень $\sigma=0,25\sigma_{0,2}$ зміна морфології плівки несуттєва, за $\sigma>0,5\sigma_{0,2}$ у плівках утворюються тріщини і відокремлюються окремі сферичні зерна. Товщина плівок не перевищує 5 μm і не залежить від розтягувальних напружень.

Вплив сульфідних плівок на корозійно-електрохімічні властивості сталей. Зважаючи на різні припущення про дію сульфидовмісних продуктів корозії на корозійно-електрохімічні властивості сталей, у ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України досліджували вплив різних сульфідів заліза на поверхні армко заліза, сталей У8 і 45 різної структури на швидкість окисно-відновних процесів та їх наводнювання у хлоридно-ацетатних розчинах [34–36]. Сульфід заліза (пірит FeS_2 , троїліт FeS і канзит Fe_9S_8) формували за потенціалу $E=-400$ mV (н.в.е.) відповідно за концентрацій сірководню 1; 10 і 100 mg/dm³ у розчинах з натрію сульфідом за рН = 3,2; 7,2; 11,2 упродовж однієї години [37, 38]. Для їх ідентифікації використовували рентгенівський фазовий аналіз зразків на дифрактометрі ДРОН 3,0 М, CuK_{α} - і CoK_{α} -випромінювання. Кількість водню, абсорбованого сталлю, визначали методом вакуумної екстракції [39] за температур 200 та 800°C (C_{H200} та C_{H800}) та загальний його вміст (C_{H2}). 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 [40, 41].

Встановлено [34], що формування піриту на поверхні армко заліза знижує швидкості катодних й анодних процесів у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% $NaCl$. За присутності троїліту швидкість катодних процесів зростає, а анодних зменшується. За наявності канзиту підвищується ефективність обидвох, що призводить до зростання швидкості корозії в ~3,5 рази (табл. 1). Пірит, навпаки, зменшує швидкість корозії армко заліза, що свідчить про прояв його захисних властивостей. Катодні процеси суміщають відновлення кисню та іонів водню. На армко залізі та $Fe-FeS_2$ їх швидкість залежить від кисневої деполяризації, а на $Fe-FeS$ та $Fe-Fe_9S_8$ – від водневої. За густин струмів значно більших $i=10^{-1}$ mA/cm² швидкість катодних процесів переважно визначається водневою деполяризацією, тому в першому наближенні за $i=1$ mA/cm² вважали, що вольтамперні залежності ха-

рактризують здебільшого її перебіг. Порівняння за таких умов перенапруг катодних реакцій, що характеризують в основному енергію активації водневої деполаризації, об'єму водню, виділеного та абсорбованого армко залізом за катодної поляризації, не показало прямої залежності між ними [34].

Таблиця 1. Характеристики електродних процесів та наводнювання армко заліза у розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl

Електрод	Швидкість катодних та анодних процесів, mA/cm ²		Перенапруга катодних процесів η_c , mV, за $i=1$ mA/cm ²	Концентрація абсорбованого водню C _{H₂} , ppm	Об'єм виділеного водню C _{H₂} , ml
	Катод	Анод			
Fe	0,064	0,072	265	1,04	1,58
Fe-FeS ₂	0,042	0,022	305	1,31	8,62
Fe-FeS	0,090	0,056	217	1,17	4,21
Fe-Fe ₉ S ₈	0,152	0,146	157	2,15	11,18

За наявності на електроді піриту Fe-FeS₂ з найвищою катодною перенапругою виділяється в ~5,5 разів більше водню, ніж на армко залізі, а наводнювання зростає лише на ~30%, а за канзиту Fe-Fe₉S₈ катодна перенапруга найменша, відновлення водню в ~7,1 разів більше, а наводнювання зростає в ~2,1 рази.

Це свідчить про те, що сульфідні залежно від складу по-різному впливають на швидкість окремих стадій реакції виділення водню, зокрема на реакцію каталітичної рекомбінації його атомів, яка визначає поверхневу концентрацію адсорбованих атомів водню і є передумовою та рушійною силою їх абсорбції. Враховуючи, що всі досліджені сульфідні тою чи іншою мірою сприяють наводнюванню армко заліза, можна припустити їх сповільнювальний вплив на цю реакцію.

Утворення на поверхні сталі У8 [35] сульфідів призводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних. Сульфідні заліза, незалежно від їх хімічного складу, зменшують перенапругу катодних процесів на 10...40% та збільшують кількість виділеного водню. Незалежно від об'єму виділеного за катодної поляризації водню, наводнюванню перліту та сорбіту найбільше сприяє троїліт, а канзит зменшує його для трооститу та мартенситу на 30...35%, що підтверджує неоднозначний вплив сульфідів на ці процеси.

Формування піриту і троїліту на сталі 45 [36] сприяє істотнішому зростанню швидкості анодних процесів, ніж катодних, внаслідок чого корозія відбувається за катодного контролю. Канзит зменшує швидкість корозії сталі 45 сорбітної та трооститної структури, і вона відбувається за анодного контролю. За катодної поляризації в хлоридно-ацетатних розчинах найбільше наводнюється ферито-перліт, у два рази менше – сорбіт. Пірит і троїліт більше сприяють їх наводнюванню, ніж канзит. Найменше водню абсорбують троостит і мартенсит, а сульфідні на це практично не впливають. Аналіз дії сульфідів заліза на електродні реакції, виділення і абсорбцію водню армко залізом, сталями У8 і 45 різної структури засвідчив, що хоча сульфідні заліза переважно знижують перенапругу катодних реакцій та збільшують кількість виділеного за катодної поляризації водню, вони не завжди сприяють їх наводнюванню. Це підтверджує, що сульфідні заліза впливають здебільшого на реакцію виділення водню, а його абсорбція залежить від структури сталей [34–37].

На основі аналізу дії різних сульфідів заліза на швидкість корозії, водневу перенапругу та наводнювання вуглецевих сталей доповнили відому схему механізму впливу сірководню на абсорбцію водню металами реакціями утворення на

поверхні різних за складом сульфідів (рис. 1), які впливають на швидкість рекомбінації атомів водню і відповідно на його молізацію та абсорбцію металами [37]:

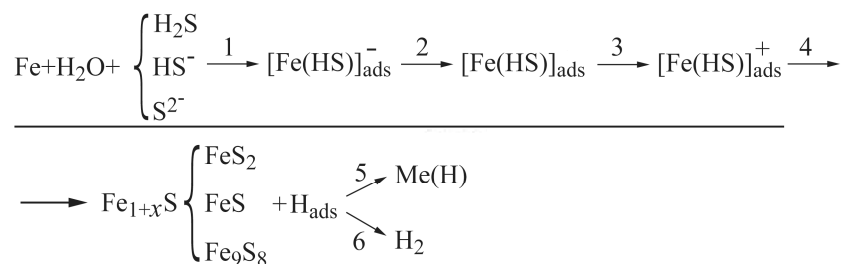


Рис. 1. Узагальнена схема електродних реакцій за корозії сталей у сірководневих середовищах. Відома схема підкреслена.

Fig. 1. A generalized scheme of electrode reactions under corrosion of steels in hydrogen sulfide environments. The known scheme is underlined.

Узагальнена за літературними даними схема (підкреслена на рис. 1) завершується утворенням поверхневого каталізатора $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{ads}}^-$, який сприяє йонізації заліза та відновленню йонів водню [9, 19, 42, 43]. Вона не враховує, що окиснення заліза у сульфідовмісних середовищах супроводжується формуванням на їх поверхні важкорозчинних сульфідів, склад яких залежить від умов перебігу корозії. Запропоновано доповнити її реакціями утворення різних за складом сульфідів, які впливатимуть на швидкість виділення водню, зокрема на рекомбінацію його атомів. Отже, основною відмінністю запропонованої схеми є те, що внаслідок розкладу поверхневого каталізатора $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{ads}}^-$ утворюється нестійкий макінавіт з його подальшим перетворенням у пірит, троїліт чи канзит, які по-різному можуть впливати на відновлення водню і відповідно на його абсорбцію металами.

Вплив сірководню на швидкість корозії та наводнювання сталей розглядали на прикладі сталі 17Г1С-У у різних насичених ним середовищах, у яких внаслідок корозії утворюється на поверхні переважно канзит [44]: розчин NACE, дистильована вода, 5% NaCl, 0,5% CH_3COOH . Тривалість досліджень – 720 h. Одержані результати (табл. 2) свідчать [45], що сірководень у таких розчинах спричиняє істотне зростання наводнювання сталі, що може досягати 27,0...32,0 ppm незалежно від рН та швидкості корозії. При цьому в абсорбованому водні концентрація його дифузійно-рухливої складової ($C_{\text{H}_{200}}$) у ~2,2–3,5 рази більша, ніж залишкової ($C_{\text{H}_{800}}$), що характеризується вищою енергією зв'язку з металом. За відсутності H_2S наводнювання сталі в ~4–7 разів менше і дифузійно-рухливий водень становить лише ~30...40% від сумарного його вмісту.

Отже, сірководень не лише інтенсифікує наводнювання сталі, але й спричиняє значне зростання абсорбованого дифузійно-рухливого водню порівняно з воднем з більшою енергією зв'язку з металом, що може бути основним чинником впливу на її опір корозійно-механічному руйнуванню.

Досліджували вплив концентрації сірководню (0...2800 mg/dm³) у хлоридно-ацетатному розчині з рН=2,7 на корозійно-електрохімічні властивості сталі 17Г1С-У [46]. Встановлено, що зростання вмісту H_2S призводить до зміщення її електродного потенціалу 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, анодних 65 mV на декаду. Це свідчить, що основним катодним процесом в таких корозивних сере-

довищах є воднева деполяризація з контролюючою стадією перенесення електрона [45].

Таблиця 2. Швидкість корозії та наводнювання сталі 17Г1С-У у різних середовищах

Розчин	рН	Швидкість корозії, mm/year	Десорбована кількість водню, ppm		Сумарна абсорбована кількість водню, ppm
			200°C	800°C	
NACE	2,7	1,6...4,8	9,7...20,0	1,0...6,0	11,0...27,0
0,5% CH ₃ COOH + 5% NaCl+Ar	2,7	1,1...5,0	<0,5...2,0	<0,5...4,0	0...6,0
0,5% CH ₃ COOH + 5% NaCl+O ₂	2,7	2,1...8,4	<0,5...1,7	<0,5...2,4	0...4,1
5% NaCl + H ₂ S	4,0	0,8...1,4	6,2...26,5	2,2...10,0	8,4...30,0
H ₂ O + H ₂ S	4,0	0,3...1,7	5,6...17,5	3,8...7,9	9,4...25,2
0,5% CH ₃ COOH + H ₂ S (нас.)	2,7	1,4...2,3	8,6...18,9	1,0...13,5	14,0...32,4

Такі електрохімічні дослідження дають змогу оцінити швидкість окисно-відновних процесів на початковій стадії взаємодії металів з середовищем. Але з часом у сірководневих розчинах на поверхні сталей утворюються сульфідні, які можуть змінити перебіг корозії та локалізувати її, внаслідок чого змінюється реальна площа поверхні. За таких умов гравіметричні методи дослідження дають можливість прослідкувати зміни в часі адекватніше. Перевішивши електрохімічний показник корозії в масовий, зробили порівняльну оцінку [45] швидкостей корозії у сірководневих розчинах різної концентрації на початку та після 150 h експозиції за гравіметричних випробувань (табл. 3). Встановлено, що у вільно аерованому хлоридно-ацетатному розчині швидкість корозії з часом зростає майже на два порядки. За $C_{H_2S} = 50 \text{ mg/dm}^3$ вона змінюється несуттєво, а за 750; 1500 та 2800 mg/dm^3 збільшується на 20%, у ~1,5 та 2 рази відповідно. Це додатково вказує на те, що для вибору сталей для нафтогазовидобувного обладнання необхідно враховувати реальний хімічний склад робочих середовищ.

Дослідження розвитку корозії сталі 17Г1С-У та її наводнювання у таких середовищах показали [45, 46], що за $C_{H_2S} = 25 \text{ mg/dm}^3$ швидкість корозії практично не змінюється з часом і дорівнює 0,37...0,54 $\text{g/(m}^2\cdot\text{h)}$. Це можна пов'язати з формуванням щільних змішаних плівок троїліт-макінавіт (FeS-Fe_{1+x}S) з невеликими розмірами кристалів. За $C_{H_2S} = 100 \text{ mg/dm}^3$ швидкість корозії знижується з часом і через 720 h дорівнює 0,48 $\text{g/(m}^2\cdot\text{h)}$. За концентрації сірководню 500 і 1500 mg/dm^3 вона спочатку зменшується, а далі зростає до 1,6...1,8 $\text{g/(m}^2\cdot\text{h)}$, а сталь абсорбує практично удвічі більше водню (рис. 2), ніж за менших концентрацій, через формування рихліших плівок внаслідок зростання вмісту канзиту. За таких концентрацій сірководню на зразках упродовж 400 h проявляється воднем ініційоване тріщиноутворення (рис. 3). Тріщини розташовуються вздовж вальцювання сталі. Отже, за таких концентрацій сірководню в кислих середовищах сталь 17Г1С-У буде схильна до корозійно-механічного руйнування.

Зовнішній вигляд зразків після досліджень у середовищах з сірководнем показав, що на їх поверхні через 400...450 h проявляється лише виразкова корозія (рис. 3). Вона має вигляд ланцюжків, спрямованих вздовж вальцювання сталі, але перетворення в тріщини не спостерігали. Отже, незважаючи на деякі захисні

властивості сульфідів, які формуються за таких умов, все-таки є локальні корозійні пошкодження.

Таблиця 3. Швидкість корозії сталі 17Г1С-У у 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH з різною концентрацією сірководню [46]

Концентрація H ₂ S, mg/dm ³	<i>i</i> , mA/cm ²	<i>K</i> _{mass} , g/(m ² ·h), τ = 0,5 h (електрохімічні дослідження)	<i>K</i> _{mass} , g/(m ² ·h), τ = 150 h (гравіметричні дослідження)
0	0,040	0,416	3,915
50	0,047	0,494	0,436
750	0,079	0,830	0,996
1500	0,126	1,321	0,912
2800	0,142	1,484	3,834

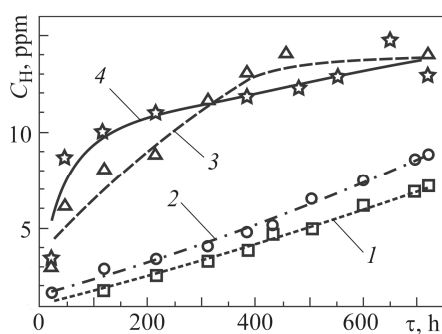


Рис. 2. Залежність концентрації абсорбованого водню від тривалості експозиції сталі 17Г1С-У у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH за вмісту сірководню (mg/dm³): 1 – 25; 2 – 100; 3 – 500; 4 – 1500.

Fig. 2. Dependence of absorbed hydrogen concentration on the exposure duration of 17Mn1S steel in the solution of 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH at a concentration of hydrogen sulfide (mg/dm³): 1 – 25; 2 – 100; 3 – 500; 4 – 1500

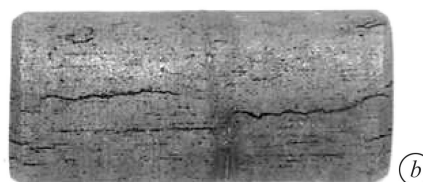
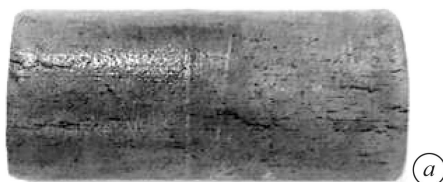


Рис. 3. Поверхня зразків сталі 17Г1С-У в розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH після корозійних випробувань за концентрації сірководню (mg/dm³): а – 500 (450 h); б – 1500 (400 h).

Fig. 3. Surface of 17Mn1S steel in the solution of 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH after corrosion tests for the hydrogen sulfide concentration (mg/dm³): a – 500 (450 h); b – 1500 (400 h).

Отже, зростання концентрації сірководню у хлоридно-ацетатному розчині на початку експозиції майже лінійно пришвидшує корозію сталі 17Г1С-У, не змінюючи характеру електродних реакцій. З часом на швидкість корозії впливає природа сформованих на поверхні сульфідів, які за концентрацій 25...100 mg/dm³ знижують її майже на порядок. За концентрацій сірководню $C_{H_2S} \geq 500$ mg/dm³ швидкість корозії у 3–4 рази більша, формуються пористі сульфіди, локалізуються корозійні пошкодження і сталь абсорбує практично удвічі більше водню, ніж за менших концентрацій, що сприяє розвитку тріщиноутворення та корозійному розтріскуванню. Випробування сталі на корозійне розтріскування за статичних навантажень $\sigma=0,8_{0,2}$ у хлоридно-ацетатному розчині з $C_{H_2S} = 100$ mg/dm³ упродовж 720 h не призвело до руйнування зразків [45]. Тому можна стверджувати,

що критичною концентрацією для розвитку сірководневого корозійного розтріскування сталей такого класу є $C_{H_2S} \leq 100 \text{ mg/dm}^3$.

Перспективи розвитку досліджень корозії та корозійно-механічного руйнування сталей у сірководневих середовищах. На основі зазначених результатів можна стверджувати, що для адекватного та ощадного використання сталей в газонафтовидобувному обладнанні необхідно брати до уваги реальний хімічний склад робочих середовищ та вміст у них сірководню. Надалі слід розширювати роботи з врахуванням вмісту у видобувному продукті вуглекислого газу. Необхідно враховувати його вплив на розвиток корозії та наводнювання сталей. Проблема вуглекислотної корозії проявилася порівняно недавно з початком розробки глибоких газоконденсатних родовищ з пластовими температурами понад 80°C, тисками понад 30 МПа і вмістом CO₂ в газі, що перевищує 1 vol.%. За присутності CO₂ і H₂S у середовищах на поверхні сталі формуються плівки, які містять карбонати і сульфід заліза. Ці плівки є важливим чинником, який впливає на швидкість корозії, оскільки можуть її сповільнювати, створюючи дифузійний бар'єр для компонентів як середовища, так і сталі. Тому дослідження корозійних процесів у середовищах з CO₂ і H₂S різної концентрації у взаємозв'язку з наводнюванням сталей та прикладеними навантаженнями є актуальні. Такі випробування варто виконувати у мінералізованих середовищах за різних парціальних тисків корозивно-активних газів за підвищених температур. Це вимагає залучення до досліджень автоклавного обладнання з можливістю підтримування на заданому рівні парціальних тисків газів, які витратимуться на корозійні процеси.

1. Pourazizi R., Mohtadi-Bonab M. A., and Szpunar J. A. Investigation of different failure modes in oil and natural gas pipeline steels // *Engineering Failure Analysis*. – 2020. – **109**. – P. 104–400. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104400>.
2. *International measures of prevention, application, and economic of corrosion technologies study* / Project manager E. Bowman. – Houston: NACE Int., 2016. – 216 p.
3. Askaria M., Aliofkhaeieia M., and Afroukhteh S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines // *J. of Natural Gas Sci. and Eng.* – 2019. – **71**. – P. 102–971. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102971>
4. Хома М. С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – **46**, № 2. – P. 55–66.
(Khoma M. S. Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // *Materials Science*. – 2010. – **46**, № 2. – P. 190–200.)
5. 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 F. Cheng // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2016. – **1**. – 10 p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.130>.
6. An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel / M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, K. M. M. Rahman, R. Ouellet, and J. A. Szpunar // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – **41**. – P. 4185–4197.
7. Hydrogen induced crack growth rate in steel plates exposed to sour environments / J. L. Gonzalez, R. Ramire, J. M. Hallen, and R. A. Guzman // *Corrosion*. – 1997. – **53**. – P. 935–9346.
8. Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation tests: II Consequences of trapping and an oxide layer / E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas, and H. Garmestani // *Int J. Hydrogen Energy*. – 2012. – **37**. – P. 13574–13582.
9. The corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21°C / D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. G. Bailey, and D. G. O. Wen // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – **127**. – P. 1007–1015.
10. Electrochemical behavior of API X70 steel in hydrogen sulfide-containing solutions / S. Arzola, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, and J. Genesca // *Corrosion*. – 2006. – **62**. – P. 433–443.
11. Abayarathna D., Naraghi A., and Obeyesekere N. Inhibition of corrosion of carbon steel in the presence of CO₂, H₂S and S. – Houston: NACE Int., 2003.

12. NACE Standard TM 0177-90. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
13. *Атлас родовищ нафти і газу України: у 6 т.* / Гол. ред. М. М. Іванюта. – Львів: Центр Європи, 1998.
14. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1965. – 208 с.
15. Corrosion behavior of X52 anti-H₂S pipeline steel exposed to high H₂S concentration solutions at 90°C / Meng Liu, Jianqiu Wang, Wei Ke, and En-Hou Han // *J. of Mat. Sci. and Techn.* – 2014. – **30**. – P. 504–510.
16. *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. – P. 221–231.
17. *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.
18. *Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement* / M. Monnot, R. P. Nogueira, V. Roche, G. Berthomé, E. Chauveau, R. Estevez, and M. Mantel // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **394**. – P. 132–141.
19. *Иофа З. А.* О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах на железе // *Защита металлов.* – 1980. – № 3. – С. 275–280.
20. *Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media* / H. Vedage, T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, S. N. Smith // *Corrosion.* – 1993. – **49**. – P. 114–121.
21. *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel* / G. T. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, and K. Y. Kim // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**. – P. 1865–1871.
22. *Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking* / C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li, and Y. F. Cheng // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – **34**. – P. 9879–9884.
23. *Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel* / F. Huang, J. Liu, Z. J. Deng, J. H. Cheng, Z. H. Lu, and X. G. Li // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2010. – **52**. – P. 6997–67001.
24. *An impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide* / H. Ma, X. Cheng, S. Chen, C. Wang, J. Zhang, and H. Yang // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – **451**. – P. 11–17.
25. *The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C* / J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, and F. Wang // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**. – P. 2050–2058.
26. *Theoretical interpretation on impedance spectra for anodic iron dissolution in acidic solutions containing hydrogen sulfide* / H. Y. Ma, X. L. Cheng, S. H. Chen, G. Q. Li, X. Chen, S. B. Lei, and H. Q. Yang // *Corrosion.* – 1998. – **54**. – P. 634–640.
27. *Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide* / X. L. Cheng, H. Y. Ma, J. P. Zhang, X. Chen, S. H. Chen, and H. Q. Yang // *Corrosion.* – 1998. – **54**. – P. 369–376.
28. *Hydrogen permeation characteristic of nanoscale passive films formed on different zirconium alloys* / Z. Cheng, L. Yunhan, B. Yakui, Z. Ruiqian, D. Xun, and C. Yixiang // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – **41**. – P. 7676–7690.
29. *Effect of tensile stress on the hydrogen permeation of MS X65 pipeline steel under sulfide films* / FangYu Ge, Feng Huang, Wei Yuan, Zhixian Peng, Jing Liu, and Y. Frank Cheng // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2020. – **2**. – P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.149>.
30. *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. – Спецвип. № 10. – С. 5–10.
31. *Corrosion-mechanical failure of pipe steels in hydrogen sulfide environments* / M. S. Khoma, V. A. Vynar, M. R. Chuchman, Ch. B. Vasylyv // *Lecture Notes in Civil Engineering.* – 2020. – **102**. – P. 231–239.
32. *Вплив структури вуглецевих сталей на корозію, наводнювання та корозійне розтріскування у сірководневих середовищах* / М. С. Хома, В. Р. Івашків, С. А. Галайчак, М. Р. Чучман, Х. Б. Василів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2019. – **55**, № 2. – С. 121–125.

- (Influence of the structure of carbon steels on the corrosion, hydrogenation, and corrosion cracking in hydrogen-sulfide media / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, S. A. Halaichak, M. R. Chuchman, Kh. V. Vasylyv // *Materials Science*. – 2019. – **55**, № 2. – P. 272–276.)
33. Чучман М. Р. Статична тріщиностійкість сталей 20 та 30ХМА в розчині NACE // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 4. – С. 76–78.
(Chuchman M. R. Static crack resistance of 20 and 30KhMA steels in a NACE solution // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 4. – P. 530–532.)
34. Хома М. С., Головей С. А., Івашків В. Р. Окисно-відновні процеси на армко-залізі в сульфідовмісних лужних середовищах // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 5. – С. 38–43.
(Khoma M. S., Holovei S. A., Ivashkiv V. R. Oxidation-reduction processes on armco iron in sulfide-containing alkaline media // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 643–649.)
35. 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. 16–22.
(Effect of sulfides on the hydrogen overvoltage and hydrogenation of U8 steel in chloride-hydrogen-sulfides media / M. Khoma, S. Holovei, V. Ivashkiv, M. Chuchman, Ch. Vasylyv // *Materials Science*. – 2018. – **53**, № 6. – P. 761–768.)
36. Особливості корозії та мікроелектрохімічна гетерогенність сталей 45 і У8 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, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 4. – P. 501–505.)
37. Halaichak S. A., Datsko B. M., and Maksishko Y. Y. Oxidation-reduction reactions and hydrogenation of steels of different structures in chloride-acetate solutions in the presence of iron sulfides // *Problems of Mat. Sci. and Surf. Eng.: Young Scientists Conf. on Mat. Sci. and Surf. Eng. (MSSE-2019)*. – Львів, 25–27 вересня 2019 р. – С. 61–64.
38. 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. – № 11. – P. 350–354.
39. ГОСТ 23338-91. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 20 с.
40. Motomichi K., Cemal T., and Eiji A. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel // *Acta Materialia*. – 2014. – № 3. – P. 168–173.
41. Hagi H. Effect of interface between cementite and ferrite on diffusion of hydrogen in carbon steels // *Mat. Transact.-JIM*. – 1994. – № 35. – P. 168–173.
42. Иофа З. А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе // *Защита металлов*. – 1974. – № 1. – С. 17–21.
43. Castaneda H., Sosa E., and Espinosa-Medina M. A. Film properties and stability influence on impedance distribution during the dissolution process of low-carbon steel exposed to modified alkaline sour environment // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 799–806.
44. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / В. І. Похмурський, Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, В. Г. Здановський. – К.: Наук. думка, 1995. – 261 с.
45. Корозія та наводнювання сталі 17Г1С-У у сірководневих середовищах різної концентрації / В. І. Похмурський, М. С. Хома, М. Р. Чучман, Б. М. Дацко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – Спецвип. № 5. – 2020. – С. 15–22.
46. Корозійно-електрохімічні властивості сталі 17Г1С-У в хлоридно-ацетатному 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. – Спецвип. № 4. – С. 100–104.

Одержано 05.04.2021