

ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ КРИЗЬ СТАЛІВІ МЕМБРАНИ ПІД ЧАС КОРОЗІЇ У ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНОМУ РОЗЧИНІ ЗА ВПЛИВУ СІРКОВОДНЮ, ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ТА МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ

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

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

Досліджено проникність водню крізь мембрану зі сталі 20 під час корозії у хлоридно-ацетатному розчині за впливу розчинених CO_2 і H_2S та механічної напруги. Встановлено, що у розчині, насиченому вуглекислим газом, проникність та ефективний коефіцієнт дифузії водню найменші. З додаванням у розчин від 100 mg/dm^3 сірководню до концентрації насичення проникність водню зростає у 1,5–3,2 рази, що пов'язано з інтенсифікацією корозійних процесів на вхідній поверхні. При цьому ефективний коефіцієнт дифузії водню стабільний. За прикладеної механічної напруги підповерхнева концентрація атомів водню та його проникність збільшуються внаслідок зростання міжатомних відстаней у кристалічній ґратці. Проникність водню крізь сталь залежить насамперед від концентрації сірководню, яка визначає швидкості корозії і наводнювання сталі.

Ключові слова: *проникність водню, сталь, мембрана, сірководень, вуглекислий газ, механічна напруга.*

Hydrogen permeability through a steel 20 membrane during corrosion in a chloride-acetate solution under the influence of dissolved CO_2 and H_2S and mechanical stress was investigated. It was established that the permeability and effective diffusion coefficient of hydrogen are the lowest in a solution saturated with carbon dioxide. Adding hydrogen sulfide to the solution at a concentration from 100 mg/dm^3 to saturation leads to an increase in the permeability of hydrogen through the membrane from 1.5 to 3.2 times, which is associated with the intensification of corrosion and hydrogenation of the charging surface. At the same time, the effective hydrogen diffusion coefficient is stable. The applied mechanical stress increases the subsurface concentration and permeability of hydrogen atoms in the metal. The penetration of hydrogen depends, first of all, on the hydrogen sulfide concentration in the solution, which determines the corrosion and hydrogenation rates of the steel.

Keywords: *hydrogen permeability, steel, membrane, hydrogen sulfide, carbon dioxide, mechanical stress.*

Вступ. Важлива умова роботоздатності сталей у корозивно-активних сірководневих середовищах – тривкість до корозійно-механічного руйнування. Водень, що виділяється в результаті катодних реакцій, дифундує вглиб кристалічної ґратки, де може захоплюватися дефектами структури, створюючи передумови для зародження тріщин. Щоб отримати інформацію про його дифузю, застосовують метод вакуумної екстракції [1], термодесорбційну спектроскопію (TDS) [2] та електрохімічні методики [3–10]. Електрохімічним методом Деванатана–Страхурського визначають проникність водню з урахуванням товщини мембрани та поверхневих плівок, а також механічних напружень. Зокрема, виявлено, що вона зростає зі зменшенням товщини і збільшенням пружної деформації мембрани [8, 9, 11]. Пластична деформація послаблює проникність [7, 8], оскільки зростає

кількість дефектів ґратки (вакансій і дислокацій), які є пастками для водню [12]. Встановлено, що коефіцієнт дифузії водню суттєво не змінюється за пружної деформації сталі і значно знижується з підвищенням пластичної [9, 14].

У результаті сірководневої корозії на поверхні сталі формуються плівки сульфідів різного складу і виділяється атомарний водень, проникнення якого в метал визначають структура і властивості продуктів корозії на поверхні. Залежно від температури, рН розчину, концентрації сірководню утворюються різні типи продуктів корозії, які можуть або захищати метал від подальшого руйнування або пришвидшувати його [12–16]. Під час деформації сталі у сульфідних плівках можуть виникати мікротріщини [7]. При цьому збільшується як проникність водню, так і швидкість анодного розчинення сталі [16]. За пластичної деформації кількість дефектів у плівках продуктів корозії зростає. Плівка – напівпровідник *n*-типу, де вільні електрони є носіями заряду, а на поверхні зосереджуються катіони типу H^+ , які сприяють проникненню йонів HS^- і S^{2-} всередину плівки і блокують міграцію водню до її поверхні. Ступінь блокування залежить від хімічного складу плівки та її дефектності. Зокрема, захисні властивості проявляють плівки макінавіту і кристалічного FeS [17–20].

Характер корозії та наводнювання сталей залежить, зокрема, від концентрації CO_2 і H_2S у середовищі (конкурентної адсорбції сполук сірки та інших аніонів типу карбонатів чи бікарбонатів), а також прикладеної механічної напруги та інших чинників.

Щоб виявити механізми водневого окрихчування металів, необхідно оцінити концентрацію водню в металі, його дифузійну активність та здатність дефектів структури взаємодіяти з атомами водню. Нижче подано результати дослідження проникності водню крізь мембрани зі сталі 20 під час корозії у хлоридно-ацетатному розчині за різних концентрацій розчинених CO_2 і H_2S та прикладеної механічної напруги.

Методика випроб. Проникність водню визначали методом Деванатана–Стархурського [3–5]. Досліджували зразки зі сталі 20 товщиною 0,175 і 0,6 mm з експонованою площею 12 і 19,5 cm². Після фіксації зразка анодну комірку заповнювали 0,2 M розчином КОН, в якому розміщували оксидно-ртутний електрод порівняння (R_{ef}) і допоміжний нікелевий (CE), під'єднані до потенціостата IPC-PRO. Катодну камеру заповнювали розчином 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH , крізь який пропускали CO_2 і H_2S за співвідношення парціальних тисків $P_{CO_2} : P_{H_2S} - 1:0; 1:30; 1:3; 0:1$, що відповідає концентрації газів: $CO_{2(sat)}$; $CO_2 + 100 \text{ mg/dm}^3 H_2S$; $CO_2 + 500 \text{ mg/dm}^3 H_2S$; $H_2S_{(sat)}$. Проникність водню визначали за зміною густини анодного струму i_∞ на вихідній поверхні мембрани, що відповідає кількості водню, електрохімічно окисненого на одиниці площі зразка за одиницю часу. За максимальним значенням i_∞ швидкість проникнення водню J_∞ (mol/(s·m²)): $J_\infty = i_\infty / F$, де F – стала Фарадея [3]. Ефективний коефіцієнт дифузії водню D_{eff} (cm²/s) розраховували так: $D_{eff} = d^2 / (6\tau_L)$, де d – товщина мембрани, а τ_L (s) – час досягнення $0,63i_\infty$. Концентрацію підповерхневого водню C_0 , який знаходиться у термодинамічній рівновазі з поверхневим, розраховували за рівнянням $C_0 = J_\infty \cdot d / (F \cdot D_{eff})$.

Для дослідження впливу кругових розтягальних напружень на проникність водню розробили спеціальний пристрій. Для цього мембрану нагрівали до температури 200°C і затискали у фланцевому з'єднанні, один бік якого мав виточку у вигляді рівчака, а другий – буртик, і охолоджували. Механічна напруга, розрахована за матрицею переміщень, які визначали електронним мікроскопом, фіксу-

ючи на поверхні мембрани зміщення окремих реперних точок під навантаженням, становила $\sim 113 \pm 5$ МПа.

Для підвищення граничного струму проникнення водню вихідну поверхню мембрани після полірування електролітично нікелювали з розчину ($250 \text{ g/l NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $45 \text{ g/l NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $40 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$) за густини струму 20 mA/cm^2 упродовж 4 min [19]. Розрахована товщина покриття $\delta = 1,64 \text{ }\mu\text{m}$.

Експериментальні результати та їх обговорення. Вплив нікелювання мембрани на проникність та коефіцієнт дифузії водню. Максимальна густина анодного струму під час корозії сталі у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{sat})}$ становить $\sim 7,7 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Товщина мембрани $0,175 \text{ mm}$. На її вихідній поверхні виявили численні бульбашки, спричинені молекулярним воднем. Нікелюванням вдалося збільшити густина струму у 5,5 раза (рис. 1). Коефіцієнт дифузії водню у першому випадку становив $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, а у другому – $6,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Електролітичним нікелюванням запобігли рекомбінації атомів водню на вихідній поверхні та утворенню молекул H_2 . На нікельованій поверхні бульбашок водню не зафіксували. Отже, більше атомів водню електрохімічно окиснюється і зростає густина анодного струму, тому можна точніше визначати швидкість потоку і коефіцієнт дифузії водню.

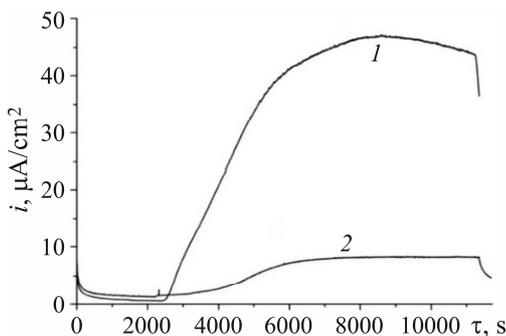


Рис. 1. Зміна густини анодного струму під час корозії сталеві мембрани у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{sat})}$:
1 – мембрана з нікелевим покриттям;
2 – без нього.

Fig. 1. Anode current density during corrosion of steel membrane in a $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{sat})}$ solution:
1 – membrane with a nickel coating;
2 – without it.

Залежність проникності водню крізь сталь від товщини мембрани. Досліджували залежність густини анодного струму крізь мембрану від її товщини ($0,175$ та $0,6 \text{ mm}$) у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{sat})}$ (рис. 2). Встановили, що зі збільшенням товщини у $\sim 3,5$ раза максимальна густина анодного струму зменшується від ~ 46 до $\sim 43 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, а ефективний коефіцієнт дифузії – від $\sim 4,6 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 4,25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Також зростає кількість дефектів у сталі, які можуть гальмувати дифузію водню, що проявляється у зниженні цих характеристик.

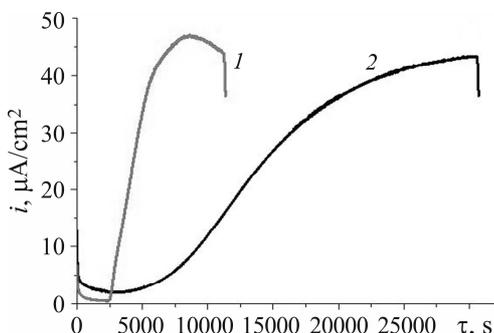


Рис. 2. Залежність проникності водню крізь сталеву мембрану від її товщини:
1 – $0,175$; 2 – $0,6 \text{ mm}$.

Fig. 2. Dependence of the hydrogen permeability on the membrane thickness:
1 – $0,175$; 2 – $0,6 \text{ mm}$.

Вплив концентрації сірководню і вуглекислого газу в розчині на проникність водню. Проникність водню крізь мембрану досліджували у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$ за різних концентрацій розчинених CO_2 і H_2S . У роз-

чині, насиченому вуглекислим газом, підповерхнева концентрація атомів водню у сталі становить $\sim 8,64$ ppm, а максимальна густина анодного струму – $\sim 14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. З додаванням до розчину 100 і $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ сірководню ці показники підвищуються, відповідно, у $\sim 1,5$ і $\sim 2,6$ рази. У хлоридно-ацетатному розчині, насиченому сірководнем, концентрація атомів водню у підповерхневому шарі збільшується до ~ 23 ppm, а густина анодного струму – до $\sim 45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (див. таблицю і рис. 3).

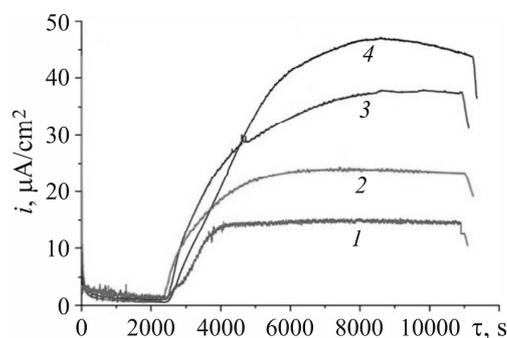
Ефективний коефіцієнт дифузії, підповерхнева концентрація водню та максимальна густина анодного струму крізь сталь 20 під час корозії у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH за різної концентрації H₂S та CO₂ та прикладеної механічної напруги (σ)

Співвідношення концентрацій CO ₂ /H ₂ S у розчині	$D_{\text{eff}}, \times 10^{-8}, \text{cm}^2/\text{s}$		C_0, ppm		$i_{\infty}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
	$\sigma = 0$	$\sigma = 113 \text{ MPa}$	$\sigma = 0$	$\sigma = 113 \text{ MPa}$	$\sigma = 0$	$\sigma = 113 \text{ MPa}$
CO ₂ (sat)	3,93	–	8,64	–	14,2	–
CO ₂ + 100 mg/dm ³ H ₂ S	4,05	3,7	13,78	23,88	24,1	38,2
CO ₂ + 500 mg/dm ³ H ₂ S	4,05	–	21,81	–	38,3	–
H ₂ S(sat)	4,25	3,9	22,98	34,04	45,1	77,2

Ефективний коефіцієнт дифузії водню у розчині, насиченому вуглекислим газом, становить $\sim 3,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. З додаванням сірководню він змінюється несуттєво: за концентрації $100 \dots 500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ збільшується на $\sim 2\%$, а в насиченому розчині – на 5% .

Рис. 3. Проникність водню крізь сталеву мембрану у розчинах 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH з CO₂(sat) (1); CO₂ + 100 mg/dm³ H₂S (2); CO₂ + 500 mg/dm³ H₂S (3); H₂S(sat) (4).

Fig. 3. Hydrogen permeability through a steel membrane in solutions of 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH with CO₂(sat) (1); CO₂ + 100 mg/dm³ H₂S (2); CO₂ + 500 mg/dm³ H₂S (3); H₂S(sat) (4).



З підвищенням концентрації сірководню у розчині швидкість корозії сталі зростає [20]. При цьому збільшується абсорбція водню і його проникність, але ефективний коефіцієнт дифузії змінюється несуттєво. Це свідчить про те, що кількість дефектів у сталі, які є пастками для водню, не збільшується, принаймні, під час випроб. Інтенсивність проникнення водню залежить від концентрації сірководню у розчині, яка визначає швидкість корозії і наводнювання сталі.

Вплив деформації розтягом на проникність водню крізь мембрану досліджували у розчині, що містив CO₂ + 100 mg/dm³ H₂S, і в насиченому сірководнем. Без деформації за низького вмісту H₂S підповерхнева концентрація водню становить $\sim 13,8$ ppm, гранична густина анодного струму – $\sim 24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, а в насиченому розчині – відповідно, ~ 24 ppm і $\sim 38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (рис. 4). За деформації розтягом, що відповідає механічній напрузі $113 \pm 5 \text{ MPa}$, підповерхнева концентрація водню і густина струму насичення зростають у $\sim 1,5$ – $1,7$ рази, а ефективний коефіцієнт дифузії водню дещо знижується (див. таблицю).

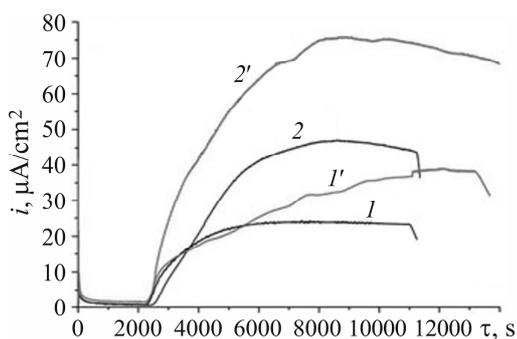


Рис. 4. Проникність водню крізь мембрану у розчинах 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + CO₂ + 100 mg/dm³ H₂S (криві 1, 1') і 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + H₂S_(sat) (криві 2, 2'); 1, 2 – без навантаження; 1'; 2' – під навантаженням 113±5 МПа.

Fig. 4. Hydrogen permeability through the membrane in solutions of 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + CO₂ + 100 mg/dm³ H₂S (curve 1, 1') and 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + H₂S_(sat) (curve 2, 2'); 1, 2 – without load; 1', 2' – a load of 113±5 MPa.

Під час деформації сталі збільшуються відстані між атомами в кристалічній ґратці, що посилює абсорбцію і проникність водню крізь мембрану. Якщо під час деформації відстані між атомами зростають з утворенням додаткових дефектів, водень може частково захоплюватися ними, що проявляється у незначному зниженні ефективного коефіцієнта дифузії.

ВИСНОВКИ

Досліджено проникність водню крізь мембрану зі сталі 20 під час корозії у хлоридно-ацетатному розчині з CO₂ і H₂S. Підтверджено доцільність електролітичного нікелювання вихідної поверхні мембрани, щоб запобігти рекомбінації водню та підвищити густину анодного струму його окиснення. Це дає змогу точніше визначати швидкість і коефіцієнт дифузії водню. Зі збільшенням товщини мембрани у ~ 3,5 раза проникність водню знижується на ~ 7%, оскільки зростає кількість дефектів у кристалічній ґратці, через що уповільнюється його дифузія. Встановлено, що у розчині, насиченому вуглекислим газом, густина анодного струму окиснення водню становить ~ 14 μA/cm², а ефективний коефіцієнт дифузії – 3,96·10⁻⁸ cm²/s. З додаванням у розчин від 100 mg/dm³ сірководню до концентрації насичення густина струму зростає в 1,5–3,2 раза, що пов'язано з інтенсифікацією корозійних процесів на вхідній поверхні. Ефективний коефіцієнт дифузії слабо залежить від концентрації сірководню у середовищі. Очевидно, інтенсивність проникнення водню крізь сталь визначають, насамперед, швидкості корозії і наводнювання сталі. Під час її деформації збільшуються відстані між атомами в кристалічній ґратці, що посилює абсорбцію водню. Прикладена механічна напруга підвищує підповерхневу концентрацію атомів водню та густину анодного струму у ~ 1,5–1,7 раза і дещо знижує ефективний коефіцієнт дифузії. Якщо під час деформації ґратки утворюються додаткові дефекти, водень може частково захоплюватися ними, через що знижується ефективний коефіцієнт дифузії.

1. *Corrosion-Mechanical Failure of Pipe Steels in Hydrogen Sulfide Environments* / M. Khoma, V. Vynar, M. Chuchman, C. Vasylyv // *Degradation Assessment and Failure Prevention of Pipeline Systems*. – Cham: Springer, 2021. – P. 231–239.
2. *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. of Hydrogen Energy*. – 2012. – **37**. – P. 13574–13582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.043>
3. *Devanathan M. A. V. and Stachurski Z. J. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates* // *Electrochem. Soc.* – 1964. – **111**. – P. 619–623.

4. *Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel* / S. H. Wang, W. C. Luu, K. F. Ho, and J. K. Wu // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – **77**. – P. 447–454.
5. *Yen S. K. and Huang I. B.* Hydrogen permeation tests in laminates: application to grain/grain boundary of AISI 430 stainless steel // *Corrosion.* – 2003. – **59**, № 11. – P. 995–1002.
6. *Hydrogen permeation behavior of X70 pipeline steel simultaneously affected by tensile stress and sulfate-reducing bacteria* / Dongxu Sun, Ming Wu, Fei Xie, and Ke Gong // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2019. – **44**, № 43. – P. 24065–24074.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.111>
7. *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. – **45**, № 22. – P. 12419–12431.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.149>
8. *Zheng C. B., Jiang H. K., and Huang Y. L.* Hydrogen permeation behaviour of X56 steel in simulated atmospheric environment under loading // *Corr. Eng., Sci and Technol.* – 2011. – **46**, № 4. – P. 365–367. <https://doi.org/10.1179/147842209X12559428167689>
9. *Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron* / Yanliang Huang, Akira Nakajima, Atsushi Nishikata, and Tooru Tsuru // *ISIJ Int.* – 2003. – **43**. – № 4. – P. 548–554.
10. *Vapor-deposited iron sulfide films as a novel hydrogen permeation barrier for steel: deposition condition, defect effect, and hydrogen diffusion mechanism* / Bingwei Luo, Pengpeng Bai, Teng An, Shuai Zhang, Xiangli Wen, Liqiang Chen, and Shuqi Zheng // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2018. – **43**, № 32. – P. 15564–15574.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.042>
11. *Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron* / H. Addach, P. Berçot, M. Rezrazi, and J. Takadoum // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 263–267.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.024>
12. *Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment* / X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, and C. Chen // *Corr. Sci.* – 2018. – **139**. – P. 124–140. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002>
13. *Cheng Y. F.* Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2007. – **32**. – P. 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.07.018>
14. *The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel* / C. Zhou, S. Zheng, C. Chen, and G. Lu. // *Corr. Sci.* – 2013. – **67**. – P. 184–192.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.016>
15. *Effect of immersion time on the hydrogen content and tensile properties of A350LF2 steel exposed to hydrogen sulphide environments* / Y. Qi, H. Luo, S. Zheng, C. Chen, and D. Wang // *Corros. Sci.* – 2013. – **69**. – P. 164–174.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.038>
16. *Sung Jin Kim, Hwan Gyo Jung, and Kyoo Young Kim* Effect of tensile stress in elastic and plastic range on hydrogen permeation of high-strength steel in sour environment // *Electrochim. Acta.* – 2012. – **78**. – P. 139–146.
17. *Plennevaux C. and Kittel J.* Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment // *Electrochemistry Communications.* – 2013. – **26**, № 1. – P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.010>
18. *Methodological features of the study of hydrogen permeation through a steel membrane from an acid environment* / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, N. B. Ratska, and K. B. Vasylyv // *Materials Science.* – 2023. – **59**, № 4. – P. 434–442.
19. *The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments* / E. Van den Eeckhout, I. De Baere, T. Depover, and K. Verbeken // *Mater. Sci. & Eng.* – 2020. – **A 773**. – Article number 138872.
20. *Corrosion-mechanical properties and susceptibility to hydrogenation of pipe steel in the presence of carbon dioxide gas and hydrogen sulphide in environment* / M. S. Khoma, V. I. Pokhmurskii, M. R. Chuchman, C. B. Vasylyv, V. R. Ivashkiv, and N. B. Ratska // *Materials Science.* – 2023. – **59**, № 2. – P. 205–212.

Одержано 23.03.2024