

УДК 620.194

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.071>

*Мирослав ХОМА, Світлана ГАЛАЙЧАК, Василь ІВАШКІВ,
Мар'ян ЧУЧМАН, Юлія МАКСІШКО*

ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНО- ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ НА СТАЛЯХ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ У ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНИХ РОЗЧИНАХ

*Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України
79601, м.Львів, вул.Наукова, 5, Україна
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

З'ясовано, що корозія перліту та мартенситу сталі У8 у хлоридно-ацетатних середовищах відбувається за змішаного контролю, а сорбіту та трооститу – за анодного і є на ~50% меншою. Утворення на її поверхні сульфідів приводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних, внаслідок чого корозія визначається анодними реакціями. Структура сталі 45 менше впливає на швидкість корозії у хлоридно-ацетатному розчині, ніж для сталі У8 і кородує вона з більшою швидкістю: ферито-перліт – за анодного, сорбіт та мартенсит – катодного, а троостит – катодно-анодного контролю.

Сульфіди заліза збільшують швидкість окиснення сталі 45: найбільш істотно – FeS_2 на ферито-перліті та мартенситі. Найменший вплив спостерігається з плівками Fe_9S_8 . Формування FeS_2 на сорбіті і трооститі збільшує швидкість катодних процесів, на мартенситі їх зменшує, а на ферито-перліті практично не змінює. За наявності FeS їхня швидкість зростає на всіх структурах, крім ферито-перліту, де катодні реакції відбуваються повільніше в ~1,2 рази. Присутність на сталі Fe_9S_8 , незалежно від структури сталі, збільшує швидкість катодних процесів. За наявності на поверхні сталі 45 Fe_9S_8 корозія відбувається за анодного, а FeS і FeS_2 (за винятком трооститу, де корозія визначається анодними реакціями) – катодного контролю. Отже, вплив сульфідів заліза на швидкість корозії залежить від структури сталі: на сталі У8 вони її зменшують, а сталі 45 головно збільшують.

Ключові слова: сталь У8, сталь 45, структура, корозія.

Проблема роботоздатності обладнання, яке використовують у газонафтовидобувній промисловості, актуальна у понад ста країн [1–5]. Велика частка нафти та газу, які видобуваються, містить сірководень різної концентрації, його вміст в українських родовищах $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ % [1, 6]. Відомо, що сірководень збільшує швидкість корозії сталей і сприяє наводнюванню [7–11]. Однак за корозії сталей у сульфідвмісних середовищах можливе утворення сульфідів заліза, склад яких залежить від концентрації сірководню, температури, тиску тощо [2, 12, 13]. Вони можуть впливати на швидкість корозії та абсорбцію водню металами. Вплив сульфідів на ці процеси буде залежати від їхньої щільності й адгезії до поверхні

сталі у разі утворення. Для виробництва обладнання і трубопроводів використовують низьколеговані ферито-перлітні сталі. Для поліпшення їхньої механічних характеристик проводять термічну обробку за різними режимами [14]. Оцінку робоздатності сталей у сірководневих середовищах проводять здебільшого у розчині NACE [15], що є хлоридно-ацетатним розчином насиченим сірководнем. У ньому утворюються рихлі сульфідні заліза, які збільшують швидкість корозії і наводнювання сталей. Вміст сірководню в цьому розчині вищий на чотири порядки, порівняно з реальними умовами експлуатації газопроводів України. Це призводить до завищених вимог до вибору сталей для обладнання, яке працює в менш агресивних середовищах. Тому дослідження впливу сульфідів заліза на швидкість корозії і наводнювання сталей різної структури – актуальне науково-технічне завдання.

Методика експерименту

Дослідження проводили на двох сталях У8 та 45. Термічну обробку цих сталей проводили за режимами: відпалювання, гартування, високий, середній і низький відпуски. Відпалювання виконували за температури $t = 800^{\circ}\text{C}$ протягом 0,5 год з наступним охолодженням з піччю. Внаслідок цього одержали структуру рівноважного перліту (сталь У8, рис. 1, а) та ферито-перліту (сталь 45, рис. 2, а).

Гартування: виприма $t = 800^{\circ}\text{C}$ протягом 0,5 год з охолодженням в маслі. Високий, середній і низький відпуски сталі У8 проводили за $t = 600, 400$ та 200°C (рис. 1, б, в, з), а сталі 45 за $650, 450$ та 200°C (рис. 2, б, в, з) з наступним охолодженням на повітрі. Одержали структури – сорбіт, троостит, мартенсит відпуску.

Електрохімічні дослідження проводили за триелектродною схемою з використанням потенціостату IPC-Pro за температури $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ у вільноаерованому розчині $0,5\% \text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$. Електродні потенціали вимірювали стосовно хлорид-срібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина. Швидкість розгортки за потенціодинамічної поляризації 20 мВ/с . Характеристики електродних процесів визначали за тафелівськими нахилами вольтамперних залежностей.

Сульфідні заліза FeS_2 , FeS , Fe_3S_8 формували протягом однієї години за анодної поляризації $E = -600 \text{ мВ}$ (н. в. е.), відповідно, за концентрацій сірководню 1, 10 і 100 мг/л у розчинах з $\text{pH} = 3,2; 7,2; 11,2$. Значення водневого показника робочих розчинів контролювали рН-метром рН-673. М зі скляним електродом ЕСЛ-63-07. Для ідентифікації сульфідів заліза використовували рентгенівський фазовий аналіз зразків на дифрактометрі DRON 3,0 М, CuK_α - і CoK_α -випромінювання.

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP із системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA Energy 350 й оптичний EPIQUANT, оснащені сучасною системою опрацювання експериментальних результатів. Шліфи із сталей травили 3% спиртовим розчином HNO_3 .

Результати досліджень та обговорення

На основі вольтамперних залежностей за тафелівськими нахилами розраховано швидкість анодних і катодних процесів, які відбуваються на сталі У8 різної структури (рис. 3, табл. 1).

З'ясовано, що швидкість анодних процесів найнижча на трооститі та сорбіті ($0,040 \dots 0,044 \text{ мА/см}^2$), і удвічі вища на перліті. Ефективність катодних процесів

найнижча на перліті (0,084 мА/см²), а на сорбіті та трооститі вища на ~30 і 20 % відповідно. Окисно-відновні процеси на мартенситі характеризуються найвищими й однаковими швидкостями катодних і анодних процесів (~0,12 мА/см²). Корозія сталі зі структурами трооститу та сорбіту відбувається за анодного контролю, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного (табл. 1).

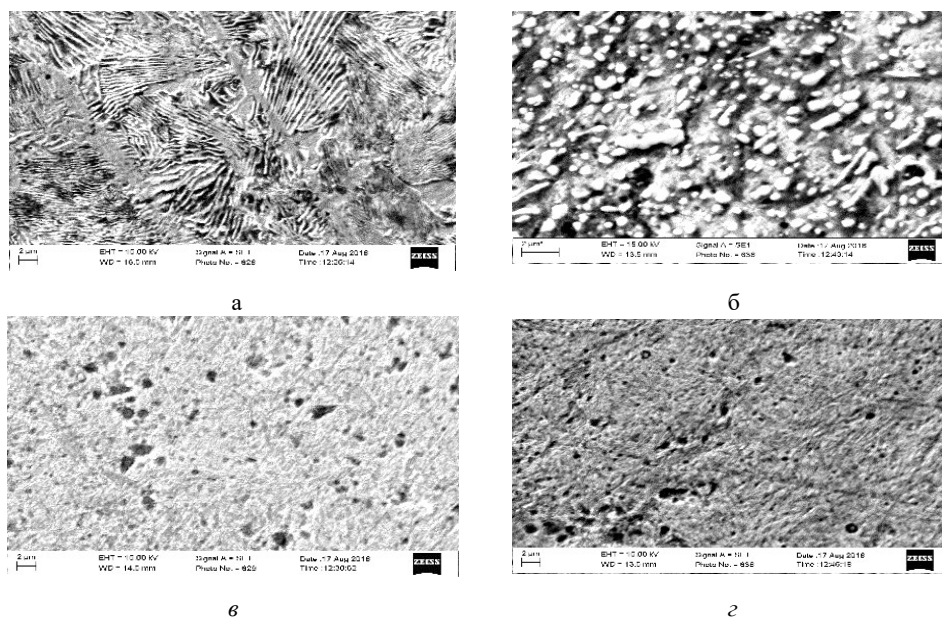


Рис. 1. Мікροструктура сталі У8 після термообробки за різних режимів: а) перліт; б) сорбіт; в) троостит; г) мартенсит.

Fig. 1. Microstructure of 0.8 % C steel after heat treatment in different modes. а) perlite; б) sorbite; в) troostite; г) martensite.

Таблиця 1

Швидкість катодних (1) та анодних (2) процесів на сталі У8 різної структури (мА/см²) із сульфідними плівками

Table. 1

The rate of cathode (1) and anode (2) processes on 0.8 % C steel of different structure (mA/cm²) with sulfide films

Структура	Перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Ст. У8	0,084	0,083	0,110	0,044	0,101	0,040	0,116	0,117
Ст. У8-FeS ₂	0,101	0,021	0,088	0,019	0,133	0,015	0,120	0,088
Ст. У8-FeS	0,097	0,011	0,120	0,024	0,128	0,065	0,159	0,121
Ст. У8-Fe ₉ S ₈	0,096	0,037	0,172	0,013	0,165	0,024	0,178	0,054

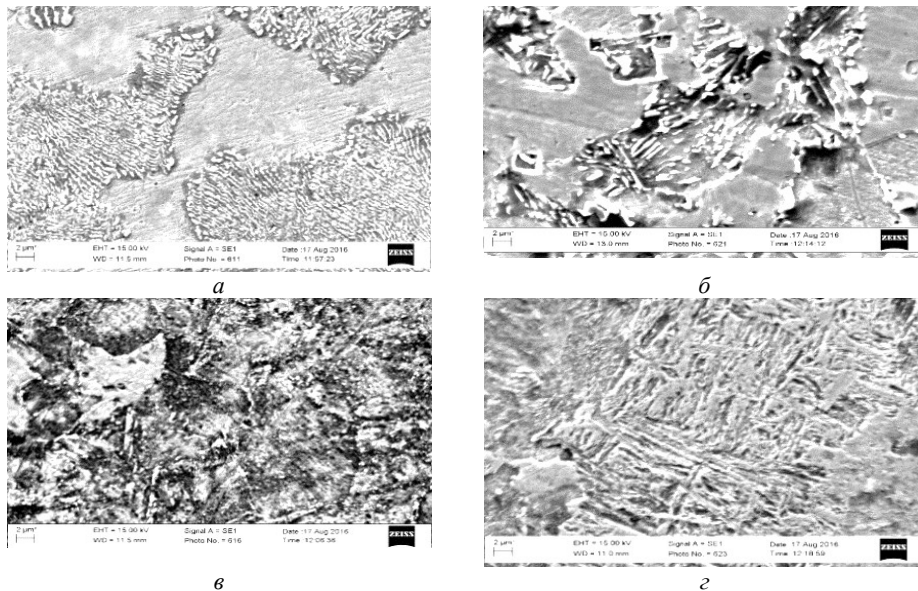


Рис. 2. Мікроструктура сталі 45 після термообробки за різних режимів:
a) ферито – перліт; *б)* сорбіт; *в)* троостит; *г)* мартенсит.

Fig. 2. Microstructure of 0.45 % C steel after heat treatment in different modes:
a) ferrite-perlite; *b)* sorbite; *c)* troostite; *d)* martensite.

Формування сульфідів заліза призводить до зниження швидкості анодних реакцій на сталях різної структури, за винятком троїліту (FeS) на трооститі і мартенситі (рис. 3, табл. 1). За присутності на перліті піриту (FeS_2), троїліту та канзиту (Fe_9S_8) швидкість анодних процесів знижується в $\sim 3,9$; $7,5$ та $2,2$ рази, на сорбіті - у $\sim 2,3$; $1,8$ та $3,4$ рази. FeS_2 і Fe_9S_8 гальмують анодну реакцію на трооститі у $\sim 2,6$ і $1,7$ рази, а на мартенситі – у $\sim 1,3$ і $2,2$ рази. Плівка FeS на трооститі пришвидшує її у $\sim 1,6$ рази, а на мартенситі практично не змінює.

За наявності сульфідів заліза корозія сталі У8 відбувається за анодного контролю.

Швидкість катодних процесів на перліті з плівками FeS_2 , FeS та Fe_9S_8 зростає на ~ 20 ; 15 і 14% , на трооститі – на ~ 31 ; 26 і 63% (табл. 2), відповідно. FeS_2 на сорбіті сповільнює їх на $\sim 25\%$, а Fe_9S_8 пришвидшує на $\sim 50\%$. FeS та Fe_9S_8 на сталі з мартенситною структурою активізують катодні реакції на $35\ldots 53\%$. FeS на сорбіті та FeS_2 на мартенситі практично не впливають на них (рис. 3, табл. 1).

Отже, наявність на поверхні сталі У8 сульфідів заліза призводить до зменшення швидкості корозії, вона визначається анодними процесами, які уповільнюються, тоді як катодні здебільшого пришвидшуються, внаслідок чого швидкість корозії визначається реакцією окиснення.

Аналогічні електрохімічні дослідження проводили на сталі 45 (рис. 4). За відсутності сульфідів заліза на поверхні сталі 45 швидкість катодних процесів

найнижча на сорбіті і трооститі ($\sim 0,2$ мА/см²), а на перліті та мартенситі вища, відповідно, на ~ 35 і $\sim 10\%$. Швидкість анодних процесів, збільшується в ряді структур: троостит, ферито-перліт, сорбіт і мартенсит (табл. 2). Ефективність катодних процесів найвища на ферито-перліті, і найнижча на сорбіті та трооститі. Корозія ферито-перліту відбувається за анодного контролю, сорбіту та мартенситу – за катодного, а трооститу – змішаного катодно-анодного.

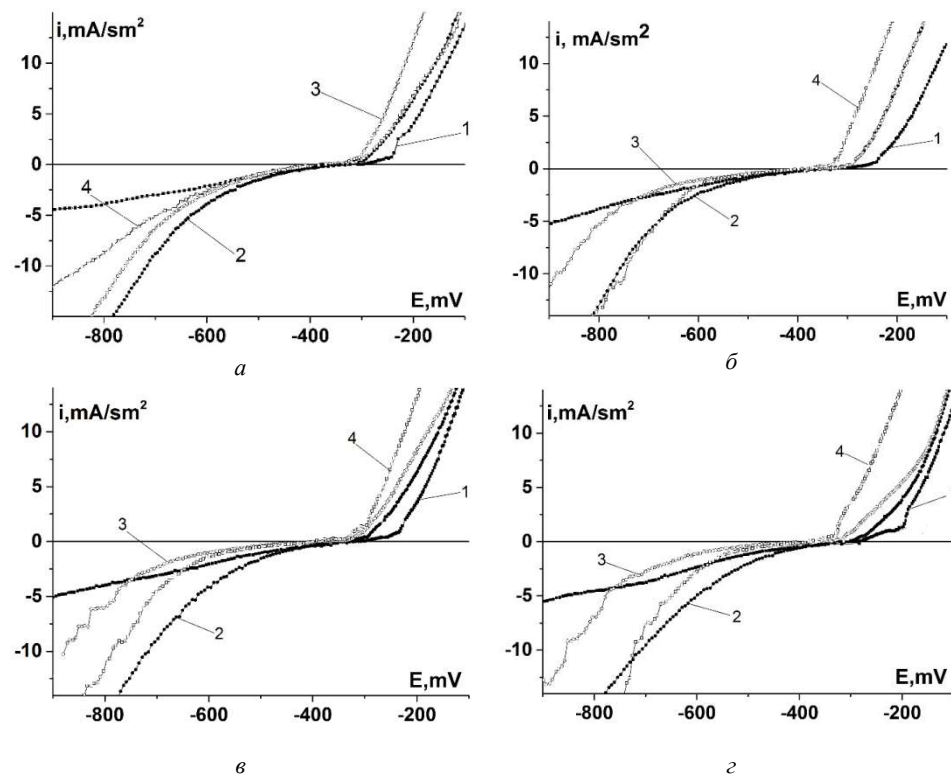


Рис. 3. Поляризаційні криві у хлоридно-ацетатному розчині сталі У8:
а) перлітної; б) сорбітної; в) трооститної; г) мартенситної структур:
1 – Ст. У8; 2 – Ст. У8-FeS₂; 3 – Ст. У8 – FeS; 4 – Ст. У8-Fe₉S₈.

Fig. 3. Polarization curves in the chloride-acetate solution of 0.8% C steel with structures:
a) perlite; b) sorbite; c) troostite; d) martensite:
1 – 0.8% C steel; 2 – 0.8% C steel-FeS₂; 3 – 0.8% C steel – FeS; 4 – 0.8% C steel – Fe₉S₈.

Швидкість окиснення сталі 45 за формування на ній сульфідів заліза різного складу зростає: найбільше – за наявності FeS₂ на ферито-перліті – в $\sim 4,3$ та мартенситі – в $\sim 3,6$ раза. Вплив Fe₉S₈ істотно менший – на ферито-перліті спостерігається приріст на $\sim 14\%$, на мартенситі – не впливає і зменшує на сорбіті та трооститі на $\sim 32\%$ та $\sim 21\%$, відповідно.

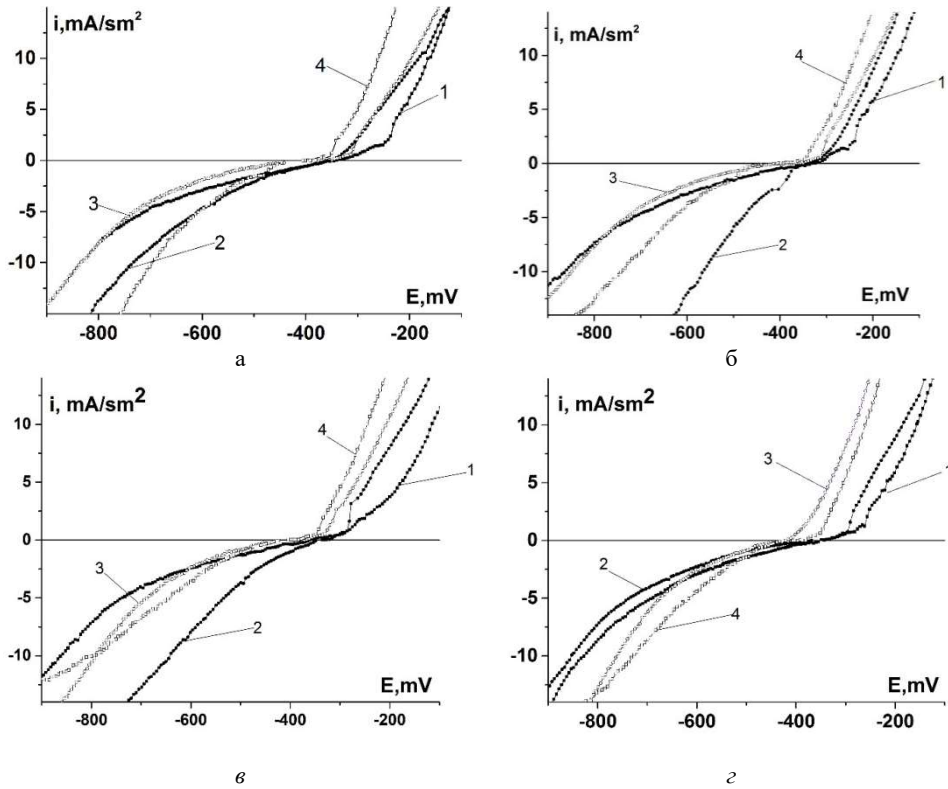


Рис. 4. Поляризаційні криві у хлоридно-ацетатному розчині сталі 45:
 а) ферито-перлітної; б) сорбітної; в) трооститної; г) мартенситної структури:
 1 – Ст. У8; 2 – Ст. У8-FeS₂; 3 – Ст. У8 - FeS; 4 – Ст.У8-Fe₉S₈.

Fig. 4. Polarization curves in the chloride-acetate solution of 0.45% C steel with structures:
 а) ferrite-perlite; б) sorbite; в) troostite; д) martensite:
 1 – 0,45%С steel; 2 – 0.45%С steel-FeS₂; 3 – 0.45%С steel - FeS; 4 – 0.45%С steel -Fe₉S₈.

FeS₂ на сорбіті і трооститі збільшує швидкість катодних процесів на ~13,2 та ~88,3%, відповідно, на мартенситі зменшує на ~45,1%, а на ферито-перліті практично їх не змінює. За наявності FeS їхня швидкість зростає в 1,4...2,0 рази на всіх структурах, крім ферито-перліту, де катодні реакції відбуваються повільніше в ~1,2 рази. Присутність на сталі Fe₉S₈, незалежно від структури сталі, збільшує швидкість катодних процесів, причому найбільше зростання спостерігається на перліті і сорбіті – в ~2,3...2,4 рази.

За наявності на поверхні сталі 45 FeS корозія відбувається за катодного контролю, а Fe₉S₈ – анодного. За присутності FeS₂ вона контролюється катодними процесами, а на трооститі анодними.

Отже, вплив сульфідів заліза на швидкість анодних процесів на сталі 45 такий: плівки піриту і канзиту знижують їхні швидкості більше, ніж удвічі, незалежно від

структури сталі. На мартенситній сталі канзит уповільнює анодні процеси помітніше, ніж пірит. Плівки троїліту гальмують анодні реакції на поверхні перліту та сорбіту, а на структурах трооститу і мартенситу цей ефект не зафіксували.

Таблиця 2

Швидкість катодних (1) та анодних (2) процесів на сталі 45 різної структури із сульфідними плівками (мА/см²)

Table 2

The rate of cathode (1) and anode (2) processes on 0.45 %C steel of different structure (mA/cm²) with sulfide films

Структура	Ферито-перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Ст.45	0,336	0,218	0,205	0,262	0,206	0,193	0,224	0,382
Ст.45-FeS ₂	0,330	0,928	0,232	0,366	0,388	0,374	0,123	1,390
Ст.45-FeS	0,293	0,394	0,292	0,492	0,415	0,465	0,357	0,439
Ст.45-Fe ₉ S ₈	0,778	0,247	0,700	0,177	0,357	0,154	0,540	0,383

Тому у сірководневих середовищах швидкість катодних та анодних процесів залежить від хімічного складу і структури сталі, природи нерозчинних сульфідів на ній.

Висновки

1. Сталь У8 зі структурами трооститу та сорбіту кородує за анодного, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного контролю. Корозія сталі 45 структури трооститу відбувається за змішаного катодно-анодного контролю, ферито-перліту – за анодного, а мартенситу та сорбіту – за катодного контролю. Формування на їхній поверхні сульфідів заліза призводить до зміни природи лімітуючої стадії корозії: за формування сульфідів на сталі У8 корозія визначається анодними реакціями. За наявності на поверхні сталі 45 троїліту корозія відбувається за катодного контролю, а канзиту – анодного. За присутності піриту її контролюють катодні процеси, а на трооститі анодні.

2. Вплив сульфідів на швидкість окисно-відновних процесів залежить від структури сталей. Утворення на поверхні сталі У8 сульфідів приводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних. Їхнє формування на сталі 45 призводить до зростання швидкості електродних процесів за винятком піриту на ферито-перліті і мартенситі, троїліту на ферито-перліті, де спостерігається зменшення ефективності катодних процесів і канзиту на сорбіті та трооститі, який зменшує ефективність анодних процесів. Отже, сульфіді заліза залежно від їхнього хімічного складу та структури сталі, на якій вони формуються, можуть зменшувати швидкість корозії і впливати на кінетику катодної реакції утворення адсорбованих атомів водню, яка є передумовою їхньої абсорбції сталлями.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Papavinasam S.* Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. Texas: Gulf Professional Publishing, 2013. 1020 p.
2. *Monnot M., Nogueira R. and Roche V.* Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement // *Appl. Surf. Sci.* 2017. № 394. P. 132–141 (DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.072).
3. *Khoma M. S.* Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // *Mater. Sci.* 2010. V. 46. No. 2. P. 190 – 200 (<https://doi.org/10.1007/s11003-010-9277-1>).
4. *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 (DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11546-X).
5. *Khoma M., Chuchman M., Antoshchak I., Ivashkiv V., Datsko B., Lychkovs'ky E.* Corrosion and hydrogenation of 09G2S steel in hydrogen-sulfide media at elevated temperatures and pressures // *Mater. Sci.* 2016. V. 51. No. 5. P. 659 – 665. (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9888-2>).
6. *Vitvitsky Ya., Ivanchenko I.* Economic problems of using the resource potential of oil extraction in Ukraine // *Economy of nature management and environmental protection.* 2012. P. 21 – 29.
7. *Karpenko V., Kripyakevich R.* Influence of hydrogen on the properties of steel. – Moscow: Metallurgizdat, 1962. 196 p. (in Russian).
8. *Vasilenko I., Melekhov R.* Corrosion Cracking of Steels. – Kiev: Naukova Dumka, 1977. 264 p. (in Russian).
9. *Hedges B., Sprague K.* A review of monitoring and inspection techniques for CO₂&H₂S corrosion in oil&gas production facilities // *NACE Corrosion*, 2006. Paper no. 06120 (DOI: 10.4314/njtd.v14i2.5).
10. *Radkevych O., Pokhmurs'kyi V.* Influence of hydrogen sulfide on the serviceability of materials of gas-field equipment // *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 2. P. 157–169 (DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013275129001>).
11. *Smith S., Joosten M.* Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oil field environments // *NACE Corrosion*, 2006. Paper no. 06115.
12. *Ming Q., Jianfeng L., and Songying C.* Experimental study on stress corrosion crack propagation rate of FV520B in carbon dioxide and hydrogen sulfide solution // *Results in Physics.* 2016. № 6. P. 365 – 372 (DOI: 10.1016/j.rinp.2016.06.012).
13. *Huang F., Cheng P. and Zhao X. Y.* Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2015. Vol. 42. № 7. P. 4561 – 4570 (DOI: 10.20964/2018.01.52).
14. *Shilina O., Shapovalova O.* Materials Science: Laboratory Manual: teaching aid. Vinnitsa: VNTU, 2010. – 70 p. (in Ukrainian).
15. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments: NACE Standard TM-0177-90. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.

SUMMARY

*Myroslav KHOMA, Svitlana HALAICHAK, Vasyl IVASHKIV,
Maryan CHUCHMAN, Yuliya MAKSHISHKO*

**INFLUENCE OF IRON SULFIDES ON RATE OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES ON
STEELS DIFFERENT STRUCTURES IN CHLORIDE-ACETATE SOLUTIONS**

*Karpenko physico-mechanical institute
of the National Academy of Sciences of Ukraine
5 Naukova str., Lviv 79601, Ukraine
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

On the basis voltage-curves of 0.8% C steel in chloride-acetate solutions shows that the determining factor of corrosion depends on its structure. Corrosion of perlite and martensite runs under the mixed cathode-anode control with rate 0.08 and 0.12 mA/cm², and sorbite and troostite – for anode with rate 0.205 mA/cm². At presence of sulfides the rate of anode processes predominantly decreases with the exception of the troostite FeS on the troostite, where their rate increases by ~1.6 times. The rate of cathode processes on perlite and sorbite with sulfide films increases by ~15...63%. Pyrite FeS₂ in sorbite slows them by ~25%, and kanzite Fe₉S₈ accelerates by ~50%. FeS and Fe₉S₈ on steel with martensite structure activate cathode reactions by 35...53%. FeS on sorbite and FeS₂ on martensite practically not affect to them. Consequently, the presence of iron sulfides on surface 0.8%C steel leads to decreases the corrosion rate and its by anode processes determined, that are slowing down, while the cathodes are predominantly accelerating. The corrosion rate, as a result of which, by the oxidation reaction is determined.

The cathode processes rate on 0.45 % C steel is the lowest in sorbite and troostite, and in perlite and martensite higher, respectively, ~35 and ~10% is established. The rate of anodic processes, the lowest on troostite and ferrite perlite, somewhat higher on sorbite and almost twice in martensite. The troostite electrode corrodes under the mixed cathode-anode control, ferrite-perlite – for the anode, and martensite and sorbite for cathode control. Iron sulfides increases the rate of oxidation of 0.45 %C steel: most significantly – FeS₂ on ferrite perlite and martensite. The slightest effect with the films Fe₉S₈ is observed. FeS₂ on sorbite and troostite increases the rate of cathode processes by ~13.2 and ~88.3%, respectively, on martensite it reduces by about 45.1%, and practically does not change them in ferrite- perlite. The presence of FeS, their rate increases in 1.4...2.0 times in all structures, except for ferrite-perlite, where the cathode reactions flow more slowly ~1,2 times. The presence on steel of Fe₉S₈, regardless of the structure of steel, increases the rate of cathode processes. The greatest growth on perlite and sorbite at ~2.3...2.4 times is observed. With the presence on the surface of 0.45%C steel FeS corrosion processes runs under the cathodic control, and Fe₉S₈ – anodic. In the presence FeS₂, its controlled by cathode processes, and on troostite – anode. Consequently, the effect of iron sulfides on corrosion rate depends from structure of steel: they reduce its on the 0.8 %C steel, and on 0.45%C steel is preferably increase.

Стаття надійшла 18.04.2019.
Після доопрацювання 27.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.