

## 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

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

Досліджено вплив структури вуглецевих сталей на корозію, наводнювання та корозійне розтріскування у розчині NACE. Швидкість корозії та наводнювання сталі У8 зростає зі збільшенням дисперсності структури в ряду: перліт, сорбіт, троостит і мартенсит. Вони максимальні у сталі 45 зі структурою ферито-перліту, найменші – сорбіту. Сталь 45 менш схильна до сірководневого корозійного розтріскування у розчині NACE, ніж У8, що свідчить про залежність від концентрації вуглецю, та, відповідно, карбідів у ній. Сталь 45 зі структурою сорбіту та сталь У8 зі структурами сорбіту і трооститу найстійкіші до руйнування у сірководневому середовищі. Однак, враховуючи вплив наводнювання, сталі зі сорбітними структурами найпридатніші для експлуатації у сірководневих середовищах.

**Ключові слова:** сірководень, корозія, сталь, структура, наводнювання.

Матеріали, які працюють у контакті з сірководневими середовищами, руйнуються внаслідок корозії та наводнювання [1–3]. Інтенсивність цих процесів суттєво залежить від хімічного складу та структури сталі. Зокрема, зі зростанням вмісту вуглецю в сталях підвищується їх схильність до водневого окрихчування, що пояснюється збільшенням вмісту карбідної фази і площі міжзеренних меж ферит–цементит, у дефектах яких накопичується водень і зароджуються тріщини [4, 5]. Схильність до водневого окрихчування сталей залежить від їх термообробки і зростає так: сфероїдизація з дрібнодисперсними карбідами, гартування з подальшим відпуском, нормалізація з відпуском, класична нормалізація, гартування на бейніт і мартенсит без відпуску [6].

Вплив сірководню на пришвидшене анодне розчинення сталей та наводнювання пояснюється утворенням на їх поверхні адсорбованих сульфурвмісних перехідних сполук [7–9], однак ці гіпотези підтверджуються лише за малих його концентрацій, а також не враховують дію продуктів корозії, які можуть збільшувати або зменшувати ефективність корозійних процесів. Плівка, яка утворюється під час корозії, складається з сульфідів та оксидів заліза [2], причому сульфіді служать катодом до сталі [10], що сприяє утворенню глибоких виразок на її поверхні. Захисні властивості сульфідів залежать від їх хімічного складу і структури. Встановлено, що первинним продуктом за корозії сталей у сірководні є термодинамічно нетривкий макінавіт  $FeS_{1-x}$  [11], а підвищення температури сприяє утворенню сульфідів з більшим вмістом сірки. Виявлено, що зі збільшенням вмісту Fe в сульфідах їх захисні властивості зменшуються [12]. Тому вивчали вплив структури сталей з різним вмістом вуглецю на їх корозію, наводнювання та опірність корозійному розтріскуванню.

**Матеріали та методика досліджень.** Досліджували сталі У8 та 45, які термічно обробляли за такими режимами: відпал, гартування, високий, середній та

низький відпуски. Відпалювали за температури  $t = 800^\circ\text{C}$  упродовж 0,5 h з подальшим охолодженням з піччю. Одержали структури рівноважного перліту (сталь У8) та ферито-перліту (сталь 45). Гартували за витримки  $t = 800^\circ\text{C}$  протягом 0,5 h з подальшим охолодженням в оливі. Високий, середній та низький відпуски сталі У8 здійснювали за температур 600, 400 і  $200^\circ\text{C}$ , а сталі 45 – за 650, 450 і  $200^\circ\text{C}$  з подальшим охолодженням з піччю. Одержали структури: сорбіт, троостит, мартенсит відпуску.

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом на циліндричних зразках ( $l = 25$ ,  $d = 9$  mm) у розчині NACE (5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , насичення  $\text{H}_2\text{S}$ ), згідно зі стандартом [13]. Утворені плівки сульфідів заліза змивали водою, після чого знежирювали ацетоном і висушували в потоці повітря.

Концентрацію абсорбованого сталлю водню за корозії визначали методом вакуумної екстракції при  $200^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{H}200}$ ) та  $800^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{H}800}$ ) на установці з рідинним дифманометром, заповненим дибутилфталатом. При  $200^\circ\text{C}$  відбувається десорбція дифузійно-рухливого водню, який слабо зв'язаний з кристалічною ґраткою, а при  $800^\circ\text{C}$  – залишкового, з більшою енергією зв'язку з металом. Сумарну концентрацію водню в сталі  $C_{\text{H}\Sigma}$  оцінювали за сумою концентрацій  $C_{\text{H}200}$  і  $C_{\text{H}800}$ .

Для отримання сірководню, яким насичували розчини, використовували камеру з нержавкої сталі, заповнену твердим сульфідом алюмінію. Сірководень синтезували за реакцією  $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$ . Кількість одержаного сірководню регулювали дозованою подачею [14]. Схильність до сірководневого корозійного розтріскування визначали за повільного розтягу циліндричних зразків з діаметром робочої частини  $d = 6,4$  mm. Швидкість розтягу  $10^{-5}$  m/s. Комірку заповнювали розчином NACE, який спочатку обезкиснювали, пропускаючи аргон упродовж 2 h, і далі годину інтенсивно насичували сірководнем ( $\sim 100$  ml/min). Сірководень впродовж експерименту барботували через розчин зі швидкістю  $\sim 0,2$  ml/min. Тривкість до корозійного розтріскування оцінювали за співвідношенням часу до руйнування зразків на повітрі та в корозивному середовищі ( $\tau_{d,\text{air}}/\tau_{d,\text{cor}}$ ). Результати досліджень усереднювали після випробувань трьох зразків.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Корозія сталі У8 з рівноважною перлітною структурою у розчині NACE має найменшу швидкість, яка становить 1,2...2,1  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ . Зі збільшенням нерівноважності структури вона зростає: сорбіту в  $\sim 1,25$  і трооститу в  $\sim 1,8$  рази. У мартенситу на початку експозиції вона висока, однак після 150 h витримки поступово зменшується, досягаючи в кінці експозиції 2,1  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  (рис. 1a). Це можна пов'язати з формуванням на поверхні мартенситу щільних продуктів корозії (сульфідів, оксидів тощо), які гальмують корозійні процеси. Сталь 45 феритно-перлітної структури кородує найінтенсивніше упродовж перших 100 h, після чого швидкість корозії зменшується удвічі і залишається стабільною протягом подальших 350...400 h витримки, після чого знову поступово збільшується. Швидкість корозії сорбіту, трооститу та мартенситу упродовж експозиції змінюється в межах  $\sim 1,5$ ...2,6  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , будучи мінімальною на 150...300 h витримки внаслідок формування продуктів корозії різної щільності (рис. 1b).

За корозії сталей у сірководневих середовищах відбувається катодна реакція відновлення водню, атоми якого частково рекомбінують, а частково дифундують у метал. Вважають, що існує два види дифузії водню [15, 16]. У перші моменти проникнення в метал абсорбований водень дифузійно-рухливий. Він слабо зв'язаний з кристалічною ґраткою і має низьку енергію активації дифузії ( $\sim 12,6$  kJ/mol). Перерозподіляючись під впливом градієнтів концентрацій і механічних напру-

жень, дифузійно-рухливий водень взаємодіє з матрицею і структурними дефектами, ініціюючи в локальних об'ємах мікротреформацію і руйнування. Його можна видалити з металу нагріванням до 200°C. За достатньо тривалого перебування у сталі водень захоплюється глибшими дефектами структури (пастками), його рух сповільнюється. Такий водень називається залишковим і він має утричі вищу енергію активації дифузії (~ 37...42 kJ/mol). Його можна видалити з металу за достатньо високого нагріву (800°C), але він має значно слабшу руйнівну дію в металі, ніж дифузійно-рухливий.

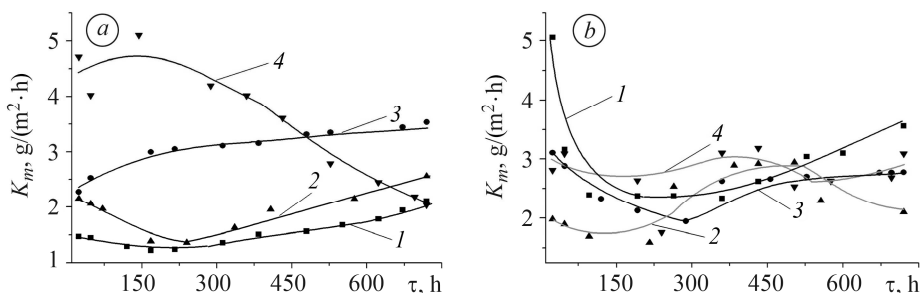


Рис. 1. Швидкість корозії сталей У8 (а) і 45 (б) зі структурами: 1 – перліт (У8) / ферито-перліт (45); 2 – сорбіт; 3 – троостит; 4 – мартенсит.

Fig. 1. Corrosion rate of 0.8% C (a) and 0.45% C steels (b) with structures: 1 – perlite (0.8% C steel) / ferrite-perlite (0.45% C steel); 2 – sorbite; 3 – troostite; 4 – martensite.

Встановлено, що зі збільшенням нерівноважності структури сталі У8 від перліту до мартенситу об'єм абсорбованого водню зростає (рис. 2а). Зокрема, у перліті загальний його вміст становить ~ 7 ppm, у сорбіті і троститі він більший удвічі, а в мартенситі – у ~ 3,6 рази. При цьому в перліті і мартенситі концентрація дифузійно-рухливого водню становить ~ 65%, у сорбіті – 50%, а в трооститі – понад 80%. Зі зміною структури сталі (перліт→сорбіт→троостит→мартенсит) зростає її дисперсність, збільшується площа поверхні міжзеренних меж і об'єм дефектів структури. Оскільки високодефектні межі зерен ферит-ферит і ферит-цементит володіють низькою енергією активації абсорбції водню (відповідно 17,1 і 18,4 kJ/mol), то збільшується імовірність його акумуляції у дефектах мікроструктури [4].

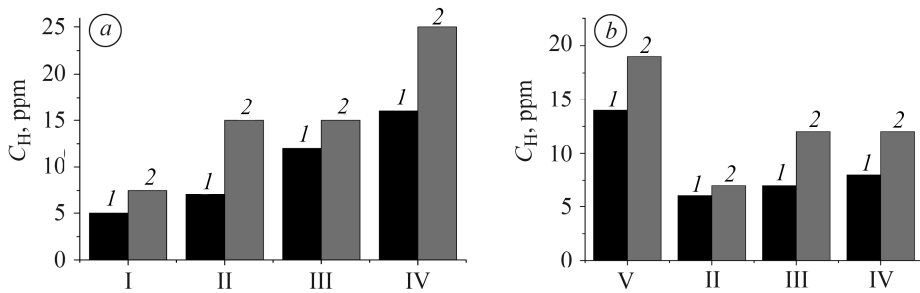


Рис. 2. Концентрація дифузійно-рухливого (1) та сумарного водню (2) у сталях У8 (а) і 45 (б) з різними структурами після витримки у розчині NACE упродовж 720 h: I – перліт; II – сорбіт; III – троостит; IV – мартенсит; V – ферито-перліт.

Fig. 2. Concentration of diffusible (1) and total hydrogen (2) in 0.8% C (a) and 0.45% C steels (b) of different structures after exposition to NACE solution for 720 h: I – perlite; II – sorbite; III – troostite; IV – martensite; V – ferrite-perlite.

Концентрація водню, абсорбованого сталлю 45, загалом, нижча, ніж У8, що свідчить про вплив концентрації вуглецю і площі міжфазних меж ферит-цементит. Найбільший вміст водню (~ 18 ppm) виявили у структурі ферито-перліту;

у трооститі та мартенситі його концентрація менша на третину, а в сорбіті у ~ 2,5 рази. Частка дифузійно-рухливого водню у загальній кількості абсорбованого вища, ніж у сталі У8, і становить в середньому ~ 75%, за винятком сорбіту, де досягає ~ 85%. Отже, як швидкість корозії, так і наводнювання сталі У8 підвищується зі зростанням дисперсності структури в ряду: перліт, сорбіт, троостит та мартенсит. Швидкість корозії та наводнювання сталі 45 зростають зі зміною її структури сорбіт→троостит→мартенсит→ферито-перліт.

Водень, який виділяється під час сірководневого кородування сталі, активно абсорбується металом, накопичуючись у колекторах-пастках, якими є дефекти структури, межі зерен біля неметалевих включень сульфідів та оксидів [1]. Збільшення дефектності структури погіршує механічні властивості сталей та ініціює їх корозійне розтріскування під час навантаження. Загалом сталь 45 має вищу опірність до корозійного розтріскування у розчині НАСЕ, ніж У8. Найтривкішою виявилася сталь 45 зі структурою сорбіту ( $\tau_{d.air}/\tau_{d.corr} = 1,4$ ), найменш тривка – зі структурою мартенситу ( $\tau_{d.air}/\tau_{d.corr} = 4,1$ ). Співвідношення  $\tau_{d.air}/\tau_{d.corr}$  для сталі У8 значно вищі: від 4,2 для трооститу до 5,5 для мартенситу (див. таблицю). Отже, опір корозійному розтріскуванню знижується з підвищенням вмісту вуглецю в сталях (У8), а також зі збільшенням нерівноважності їх структури (троостит і мартенсит).

#### Схильність до корозійного розтріскування сталей У8 та 45

Середовище	Структура	Час до руйнування $\tau_d$ , min		$\tau_{d.air}/\tau_{d.corr}$	
		Сталь У8	Сталь 45	Сталь У8	Сталь 45
Повітря	Перліт/Ферито-перліт	124	179	–	–
	Сорбіт	199	101	–	–
	Троостит	130	125	–	–
	Мартенсит	129	115	–	–
НАСЕ	Перліт/Ферито-перліт	26	57	4,8	3,1
	Сорбіт	43	72	4,6	1,4
	Троостит	31	37	4,2	3,4
	Мартенсит	23	28	5,5	4,1

#### ВИСНОВКИ

У розчині НАСЕ швидкість корозії та наводнювання сталі У8 підвищується зі зростанням дисперсності структури в ряду: перліт, сорбіт, троостит та мартенсит. Для сталі 45 швидкість корозії та наводнювання зростають від сорбіту до трооститу, мартенситу і найвищі у ферито-перліту; вона менш схильна до сірководневого корозійного розтріскування у розчині НАСЕ, ніж У8, що свідчить про залежність від концентрації вуглецю, та, відповідно, карбідів у ній. Структура сталі 45 суттєвіше впливає на опірність руйнуванню, ніж У8. Найтривкіші у сірководневих середовищах сталі сорбітної структури, найменш тривкі – з мартенситною структурою.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние структуры углеродистых сталей на коррозию, наводороживание и коррозионное растрескивание в растворе НАСЕ. Скорости коррозии и наводороживания стали У8 возрастают с увеличением дисперсности структуры в ряду: перлит, сорбит, троостит и мартенсит. Они максимальные в стали 45 со структурой феррито-перлита, минимальные – сорбита. Сталь 45 менее подвержена сероводородному коррозионному растрескиванию в растворе НАСЕ, чем У8, что свидетельствует о зависимости от концентрации углерода и, соответственно, карбидов в ней. Сталь 45 со структурой сорбита и сталь У8 со структурами сорбита и троостита наиболее стойкие к разрушению в сероводородной среде. Тем не менее, учитывая влияние наводороживания, стали с сорбитными структурами наиболее пригодны для эксплуатации в сероводородных средах.

*SUMMARY.* The influence of carbon steel structure on its corrosion, hydrogenation and corrosion cracking in the NACE solution is investigated. The corrosion rate and hydrogenation of 0.8% C steel grow with increase of the structure dispersion in the row: perlite, sorbite (high temperature martensite), troostite (middle temperature martensite) and martensite. The corrosion rate and hydrogenation of 0.45% C steel are the greatest for the ferrite-perlite structure and the smallest for the sorbite. The 0.45% C steel has a lower tendency to hydrogen sulfide corrosion cracking in the NACE solution than the 0.8% C steel. Corrosion cracking resistance of steels depends on the carbon concentration and the content of carbides in them. The sorbite structure of 0.45% C steel and sorbite and martensite structures of 0.8% C steel are the most resistant to corrosion cracking in hydrogen sulfide environment. However, steels with sorbite structures are most suitable for operation in hydrogen sulfide media taking into account the influence of hydrogenation.

1. Хома М. С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 2. – С. 55–66.  
(*Khoma M. S. Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // Materials Science. – 2010. – 46, № 2. – P. 190–200.*)
2. Радкевич О. І., Похмурський В. І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – **37**, № 2. – С. 157–169.  
(*Radkevych O. I. and Pokhmurs'kyi V. I. Influence of hydrogen sulfide on the serviceability of materials of gas-field equipment // Materials Science. – 2001. – 37, № 2. – P. 319–332.*)
3. Vera J. and Hernandez S. Oil characteristics, water/oil and flow influence on the metal loss corrosion. Part 1: Effect of oil and flow on CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion. – 2006. – NACE Corrosion. – Paper № 06113.
4. Трансформація у поверхневих шарах матеріалів з феритною та перлітною структурою після електролітичного наводнювання / В. Винар, Х. Василів, Р. Мардаревич, А. Похмурський, Т. Вороняк, І. Стацишин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – Спец-вип. № 11. – С. 88–93.
5. Hagi H. Effect of interface between cementite and ferrite on diffusion of hydrogen in carbon steels // Materials Transactions, Jim. – 1994. – **35**, № 3. – P. 168–173.
6. Świek J. Hydrogen degradation of high-strength steels // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. – 2009. – **37**. – P. 193–212.
7. Иофа З. А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе // Защита металлов. – 1974. – № 1. – С. 17–21.
8. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen-sulfide at 21-OC / D. Shoesmith, P. Taylor, M. Bailey, D. Owen // Electrochem. Soc. – 1980. – **127**. – P. 1007–1015.
9. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions / H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Qua, L. Niu // Corros. Sci. – 2000. – **42**. – P. 1669–1683.
10. Подобаев Н. И., Козлов А. Н. Влияние кагамина АБ на анодное растворение железармко в нейтральных хлоридных средах, содержащих H<sub>2</sub>S // Защита металлов. – 1988. – № 2. – С. 333–336.
11. Sardisco J. B. and Pitts R. E. Corrosion of iron in an H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-system. Composition and protectiveness of the sulphide film as a function of pH // Corrosion. – 1965. – **21**, № 11. – P. 350–354.
12. Хома М. С., Головей С. А., Івашиків В. Р. Окисно-відновні процеси на армко-залізі в сульфідвмісних лужних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 5. – С. 38–43.  
(*Khoma M. S., Holovei S. A., and Ivashkiv V. R. Oxidation-reduction processes on armko iron in sulfide-containing alkaline media // Materials Science. – 2017. – 52, № 5. – P. 643–649.*)
13. NACE Standard TM-0177-90. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
14. Патент на корисну модель №101621, Україна, МПК G01N 17/00. Лабораторний генератор сірководню підвищеного тиску (1...15 атм) та високої чистоти / М. С. Хома, М. Р. Чучман, В. Р. Івашків. – Опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18.
15. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях. – М: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
16. Шапкова Л. В. Синергетические эффекты в неравновесных системах металл–водород. – Deutschland: Lap Lambert Academic Publ., 2013. – P. 106.

Одержано 12.06.2018