

PACS numbers: 06.30.Ft, 67.30.hr, 81.40.Np, 82.30.Rs, 68.35.B, 68.43-h

Особливості формування сульфідних плівок на поверхні криці 17Г1СУ у сірководневмісних середовищах

М. С. Хома, Н. Б. Рацька, Х. Б. Василів, Б. М. Дацко

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79060 Львів, Україна*

Проаналізовано особливості формування сульфідних плівок на поверхні криці 17Г1СУ після експозиції 150, 480 та 720 годин у хлоридноацетатному розчині за різної концентрації сірководню. Досліджено вплив вмісту сірководню (100, 500 і 1500 мг/дм³) у корозивному середовищі на характер корозії і наводнювання криці. Методом вакуумної екстракції водню виявили, що об'єм дифузійно активного водню значно більший, ніж залишкового і становить 70–80%. Встановлено, що зі збільшенням експозиції криці від 150 до 720 годин загальна кількість абсорбованого водню зростає за концентрації сірководню у корозивному середовищі 100 мг/дм³ у 2,8 рази, за 500 і 1500 мг/дм³ — у \cong 1,6 рази. Розвиток корозії залежить від вмісту сірководню, тривалости витримки криці та визначається природою сульфідних плівок, що формуються на поверхні. Встановлено, що за концентрації сірководню 500 мг/дм³ після експозиції 480 годин на поверхні утворюються воднем ініційовані тріщини, а їх кількість істотно зростає зі збільшенням вмісту H₂S і часу витримки криці у корозивному середовищі.

Ключові слова: сульфідні плівки, сірководень, трубна криця, наводнювання, сірководнева корозія.

The peculiarities of the formation of sulphide films on the surface of 17Г1СУ steel after exposure for 150, 480, and 720 hours in a chloride-acetate solution

Corresponding author: Nadiya Bogdanivna Ratska
E-mail: nadijaratska@gmail.com

*G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str., UA-79060 Lviv, Ukraine*

Citation: M. S. Khoma, N. B. Ratska, Kh. B. Vasylyv, and B. M. Datsko, Features of the Formation of Sulfide Films on the Surface of 17Г1СУ Steel in Environments Containing Hydrogen Sulphide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 11: 1407–1416 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1407](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1407)

with different concentrations of hydrogen sulphide are analysed. The influence of the content of hydrogen sulphide (100, 500 and 1500 mg/dm³) in a corrosive environment on the nature of corrosion and flooding of steel is studied. Using the method of vacuum extraction of hydrogen, it is found that the volume of diffusion-active hydrogen is much larger than that of residual hydrogen and amounts to 70–80%. As established, with an increase in the exposure of steel from 150 to 720 hours, the total amount of absorbed hydrogen increases by 2.8 times at a concentration of hydrogen sulphide in a corrosive environment of 100 mg/dm³, by \approx 1.6 times at 500 and 1500 mg/dm³. The development of corrosion depends on the content of hydrogen sulphide, the duration of exposure of the steel and is determined by the nature of the sulphide films formed on the surface. As established, at a concentration of hydrogen sulphide of 500 mg/dm³ after exposure for 480 hours, hydrogen-initiated cracks form on the surface, and their number increases significantly with an increase in the H₂S content and the time the steel is exposed to a corrosive environment.

Key words: sulphide films, hydrogen sulphide, pipe steel, flooding, hydrogen sulphide corrosion.

(Отримано 28 липня 2022 р.; остаточн. варіант — 16 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

Працездатність обладнання нафтогазової промисловости суттєво знижується за присутності у робочих середовищах сірководню, який сприяє руйнуванню металевих конструкцій в результаті електрохімічної та хемічної корозії, а також водневого окрихчення. Ступінь агресивності технологічних середовищ, визначається присутністю у ньому й інших корозійних домішок, зокрема вуглекислого газу, хлорорганічних сполук тощо [1, 3–5]. Одним із основних чинників, що впливають на кінетику сірководневої корозії і формування сульфідних плівок, є концентрація сірководню. Враховуючи вплив сірководню різної концентрації на характер формування продуктів корозії на поверхні криці 17Г1СУ можна передбачити небезпеку руйнування трубних систем під час транспортування корозивних середовищ.

Залежно від характеристик середовища і властивостей криці, таких як фазовий склад, структура, наявність домішок, кількість і морфологія неметалевих включень, форми корозійних руйнувань можуть бути різними: загальна і точкова корозія (пітинг), корозія у вигляді протяжних канавок, корозійне розтріскування, вибіркова корозія та ін. Відомо, що локальна корозія криці супроводжується наводнюванням металу навколо зародків виразок, які приводять до її окрихчування, яке полегшує зародження і розповсюдження тріщин. Проте природу корозійного пошкодження поверхні криці, зокрема у середовищах із різним вмістом сірководню та після трива-

лої експлуатації труб вивчено недостатньо. Тому дослідження корозійних процесів трубної криці за впливу сірководню актуальні, що сприятиме поліпшенню протикорозійного захисту промислових труб і дасть змогу прогнозувати їх експлуатаційний ресурс.

Мета роботи — вивчити вплив концентрації сірководню після різної експозиції криці 17Г1СУ у хлоридноацетатному розчині на особливості формування сульфідних плівок та оцінити характер її корозії.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках криці 17Г1СУ (рисунок 1) розміром $25 \times 20 \times 9$ мм після експозиції 150, 480 та 720 годин у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$ ($\text{pH} = 2,9$) з концентрацією сірководню 100, 500, 1500 mg/dm^3 , відхилення від концентрації складало не більше 10%.

Продукти корозії після витримки у сірководневому середовищі із поверхні криць зачищали, зразки промивали водою і ретельно висушували.

Сірководневі розчини готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону відповідних концентрацій через робочий розчин; експерименти починали після 2 годин барботування. Сірководень одержували гідролізом сульфиду алюмінію, що гарантувало його чистоту. Концентрацію сірководню в розчині визначали фотоколориметричною методою з використанням *N, N*-диметил-*n*-фенілендіаміну за його вмісту у 50 mg/dm^3 та йодометричною — за

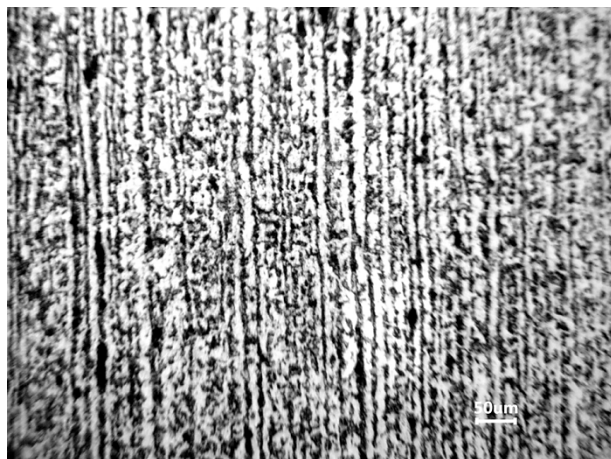


Рис. 1. Мікроструктура криці 17Г1СУ.

Fig. 1. Microstructure of 17G1SU steel.

вищих концентрацій (ГОСТ 22387.2-97).

Методом вакуумної екстракції встановлювали кількість дифузійно активного водню в крицях, що десорбується при 200°C (C_{200}), залишкового (C_{800}), який десорбується при 800°C і сумарний їх вміст (C_{Σ}).

Для металографічних досліджень використовували оптичний мікроскоп МЕТАМ РВ-2, оснащений камерою із виведенням та фіксацією зображень на моніторі. Глибину корозійного ураження визначали на металографічному шліфі за допомогою мікроскопа. Похибка вимірювання глибини корозійного ураження не більше $\pm 10\%$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У сірководневмісному середовищі різної агресивності на поверхні трубної криці 17Г1СУ розвивається нерівномірна корозія. Візуальна аналіза зразків криці після експозиції 150 годин у хлоридно-ацетатному розчині показала, що незалежно від концентрації сірководню, їх поверхня набуває темного забарвлення в результаті утворення суцільних сульфідних плівок зі слабкою адгезією, які легко видаляються. Продукти корозії складаються з композиції сульфідів троїліт-макінаївіт ($\text{FeS-Fe}_{1-x}\text{S}$) [5, 7], розмір їх кристалітів становить до 20 нм і вони дещо гальмують дифузю водню (рис. 2, а).

Зі збільшенням тривалости витримки криці до 480 годин корозійні процеси інтенсифікуються, що пов'язано із формуванням нещільних рихлих продуктів корозії, які містять канзит Fe_9S_8 із утричі більшим розміром кристалітів [7]. Корозійні процеси прояв-

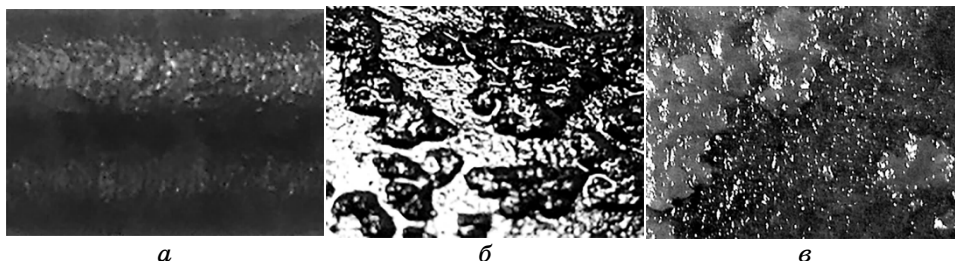


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні криці 17Г1СУ після експозиції 150 (а), 480 (б) і 720 годин (в) у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм³ ($\times 50$).

Fig. 2. Photomicrographs of the surface of 17G1SU steel after exposure for 150 (a), 480 (b), and 720 hours (c) in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 mg/dm³ ($\times 50$).

ляються незначно за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 . За концентрації сірководню 1500 мг/дм^3 корозія криці має більш виражений характер, ніж за 500 мг/дм^3 , на поверхні спостерігаються поодинокі пухирі, що є ознакою проникнення водню в глибину криці (рис. 2, б).

Після експозиції 720 годин по всій поверхні зразків криці утворюються більш рихлі продукти корозії у середовищі за вмісту сірководню 500 мг/дм^3 і в більшій мірі за 1500 мг/дм^3 (рис. 2, в). За концентрації 100 мг/дм^3 суттєвих змін на поверхні не виявили. Встановлено, що зі збільшенням концентрації сірководню видалення продуктів корозії ускладнюється. Значне наводнювання криці за вмісту сірководню 500 мг/дм^3 і 1500 мг/дм^3 забезпечується формуванням плівок сульфідів з підвищеним вмістом канзиту, які відіграють роль резервуарів водню, що пришвидшує його абсорбцію металом [6].

Після видалення сульфідних плівок на поверхні зразків криці виявлено пошкодження внаслідок підповерхневої корозії, причому зі збільшенням концентрації сірководню у хлоридноацетатному розчині їх кількість зростає. Зокрема, після витримки криці впродовж 150 годин на поверхні зразків зафіксовано локальні виразки і їх чисельність найбільша за вмісту сірководню 1500 мг/дм^3 (рис. 3). Після експозиції 480 годин — крім локальних виразок виявили пошкодження у вигляді канавок, за вмісту H_2S 100 мг/дм^3 їх кількість мінімальна. Разом з тим, за концентрацій 500 і 1500 мг/дм^3 спостерігаються поодинокі тріщини, які утворилися, очевидно, внаслідок з'єднання пошкоджень. Зі збільшенням часу витримки до 720 годин корозійні процеси пришвидшуються, на поверхні суттєво зростає кількість пошкоджень у вигляді канавок. За концентрації H_2S 500 і 1500 мг/дм^3 збільшується чисельність та ширина тріщин, які

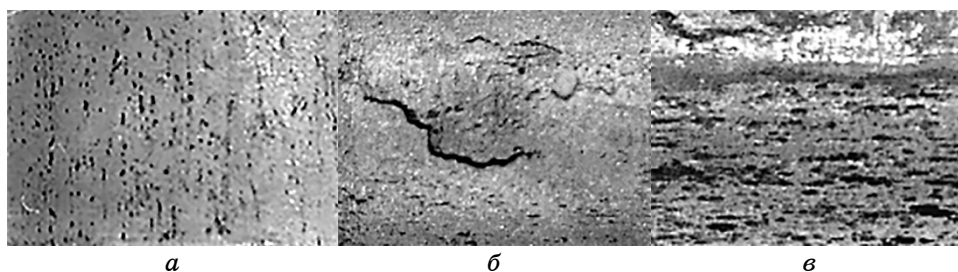


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні криці 17Г1СУ без продуктів корозії після експозиції 150 (а), 480 (б) і 720 годин (в) у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм^3 ($\times 50$).

Fig. 3. Photomicrographs of the surface of 17Г1СУ steel without corrosion products after exposure for 150 (a), 480 (b), and 720 hours (v) in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 мг/дм^3 ($\times 50$).

за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 не зафіксовано. Утворення тріщин можна пояснити абсорбцією із наступною дифузією в крицю водню, який виділяється в результаті хемічної реакції сірководню з залізом з утворенням сульфідів [2, 5]. Накопичуючись в молекулярній формі на поверхні границь зерен та інших внутрішніх дефектів, водень ініціює формування тріщин, що надалі може привести до сірководневого корозійного розтріскування. Ступінь наводнювання залежить від концентрації сірководню у корозивному середовищі.

Методом вакуумної екстракції водню виявили, що об'єм дифузійно активного водню значно більший, ніж залишкового і рівний 70–80%. Залежності десорбції водню від концентрації H_2S за різної експозиції свідчать, що після 150 годин загальна кількість абсорбованого газу за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 досягає значень $3,19 \text{ млн}^{-1}$ і зростає до $9,11 \text{ млн}^{-1}$. За концентрації 500 та 1500 мг/дм^3 на початку досліджень кількість абсорбованого водню становить відповідно 7,77 і $10,01 \text{ млн}^{-1}$, тобто у 2,4 і 3,1 рази більша, ніж за концентрації 100 мг/дм^3 . Після 480 годин експозицій це співвідношення збільшується і після 720 годин зростає за вмісту H_2S 500 мг/дм^3 у ≈ 4 рази та за 1500 мг/дм^3 у — 8 разів (рис. 4).

Металографічна аналіза поверхневих шарів криці 17Г1СУ пока-

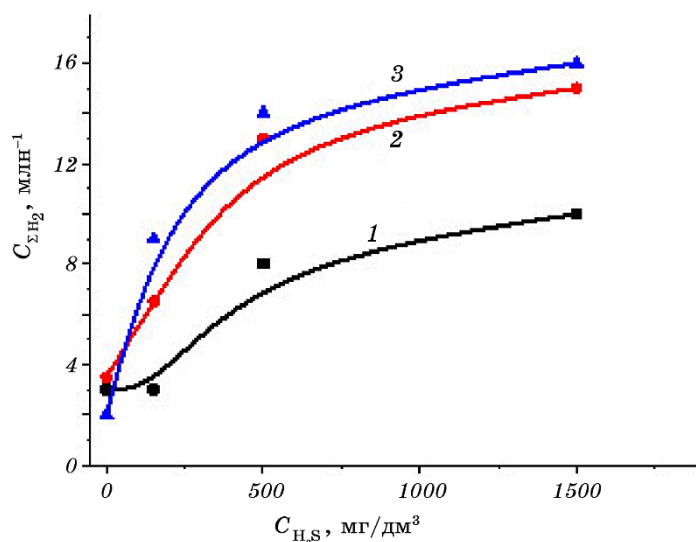


Рис. 4. Залежність концентрації абсорбованого водню в криці 17Г1СУ від вмісту сірководню у розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH за експозиції, годин: 1 — 150, 2 — 480, 3 — 720.

Fig. 4. Dependence of the concentration of absorbed hydrogen in 17Г1СУ steel on the content of hydrogen sulphide in a solution of 5% NaCl + 0.5% CH_3COOH during exposure, hours: 1—150, 2—480, 3—720.

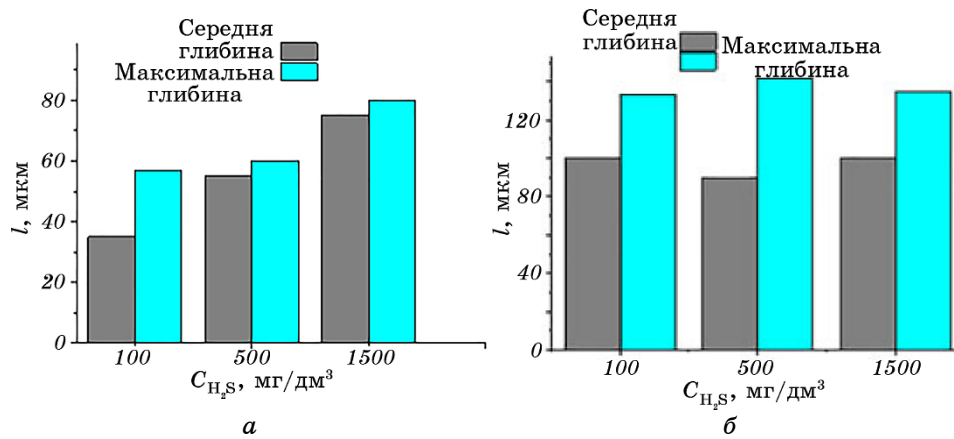


Рис. 5. Глибина корозійних пошкоджень криці 17Г1СУ за експозиції 150 годин (а) і 720 годин (б) у хлоридноацетатному розчині з різною концентрацією сірководню.

Fig. 5. The depth of corrosion damage of 17Г1СУ steel after exposure for 150 hours (a) and 720 hours (b) in a chloride-acetate solution with different concentrations of hydrogen sulphide.

зала, що у хлоридноацетатному розчині після експозиції 150 годин середня глибина виразок зі збільшенням концентрації сірководню від 100 до 1500 mg/dm^3 зростає більше, ніж удвічі (рис. 5, 6). Максимальна глибина за цих умов становить 50–80 μm .

Зі збільшенням тривалості експозиції криці у корозивному розчині до 720 годин глибина виразок становить в середньому ~ 100 μm і практично не залежить від вмісту сірководню. За кон-

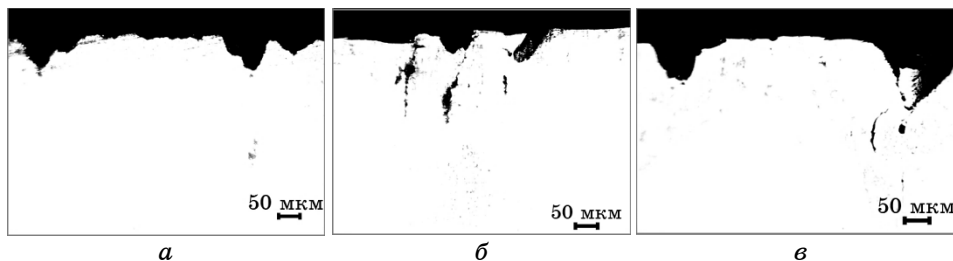


Рис. 6. Мікрофотографії корозійних пошкоджень криці 17Г1СУ після витримки 720 годин у хлоридноацетатному розчині з різною концентрацією сірководню, mg/dm^3 : 100 (а), 500 (б), 1500 (в).

Fig. 6. Photomicrographs of corrosion damage of 17Г1СУ steel after exposure for 720 hours in a chloride-acetate solution with different concentrations of hydrogen sulphide, mg/dm^3 : 100 (a), 500 (b), 1500 (c).

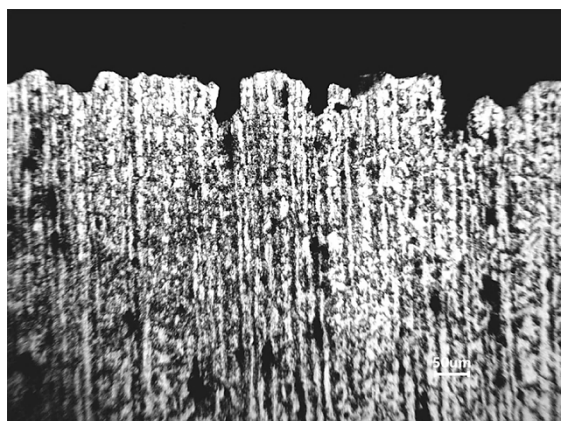


Рис. 7. Мікрофотографія криці 17Г1СУ після витримки 480 годин у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм³.

Fig. 7. Photomicrograph of 17Г1СУ steel after exposure for 480 hours in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 mg/dm³.

центрації H₂S 100 мг/дм³ біля дна виразок виявлено зародки воднем ініційованих тріщин довжиною до 10 мкм.

За вищих концентрацій сірководню (500 і 1500 мг/дм³) виразки мають яскраво виражений клиноподібний характер, спостерігається подальший розвиток тріщин, довжина яких перевищує 200 мкм (рис. 5, 6) [3, 4]. Ширина тріщин різна завдяки моляризації водню, що супроводжується збільшенням його об'єму і деформацією металу.

Поява корозійних пошкоджень нерівномірно на поверхні трубної криці пов'язана із неоднорідністю структури у вигляді пластин цементиту і фериту, розміщених почергово паралельно до напрямку оброблення. У сірководневому середовищі, зокрема, за експозиції впродовж 480 годин у середовищі із концентрацією сірководню 1500 мг/дм³, утворення і розвиток виразок спостерігається насамперед вздовж напрямку оброблення між структурними складовими (рис. 7).

Отже, формування сульфідних плівок і розвиток корозійних процесів на поверхні залежить від концентрації сірководню та експозиції криці у хлоридноацетатному розчині. Після витримки криці 150 годин, за концентрації сірководню у розчині 100, 500 і 1500 мг/дм³, на поверхні формуються сульфідні плівки ймовірно типу троїліт-макінаїт, які є незначним бар'єрним шаром, що дещо гальмує анодне розчинення криці. Однак ці плівки легко видаляються і на поверхні криці спостерігається зростання від поодиноких локальних пошкоджень за нижчих концентрацій сірководню у корозивному середовищі, та до значно більшої їхньої кількості.

ти та глибини за вищих.

Після експозиції 480 годин і високого вмісту сірководню 500 і 1500 мг/дм³, коли склад продуктів сірководневої корозії змінюється, спостерігається руйнування плівок, які стимулюють значне анодне розчинення, оскільки мають позитивніший потенціал від криці. Так виникають гальванопари, у яких сульфід служить катодом і проковує анодне розчинення оточувального металу. Водночас на можливість утворення та розвиток тріщин, крім корозійного чинника має вплив і водневий.

У результаті витримки криці впродовж 720 годин на поверхні формуються виразки (виразкові канавки) різної глибини, а за концентрації H₂S 500 мг/дм³ і з більшою ймовірністю за 1500 мг/дм³ виникають воднем ініційовані тріщини, які можуть сприяти корозійному розтріскуванню матеріалу [1, 7].

4. ВИСНОВКИ

1. За експозиції криці 17Г1СУ впродовж 150 годин у хлоридноацетатному розчині різної концентрації сірководню формуються щільні змішані плівки троїліт–макінаївіт, які перешкоджають абсорбції водню і корозійні пошкодження матеріалу найменші за концентрації H₂S 100 мг/дм³. За витримки впродовж 480 і 720 годин у розчинах з концентрацією сірководню 100 мг/дм³ корозійні процеси суттєво не пришвидшуються, проте за присутності у розчині сірководню 500 і 1500 мг/дм³ на поверхні криці формуються нещільні плівки, які містять канзит, що істотно змінює характер корозії криці.

2. Криця у середовищі за концентрації сірководню 100, 500 та 1500 мг/дм³ і експозиції 720 годин максимально абсорбує, відповідно, 9,2, 14,1 та 16,3 млн⁻¹ водню, в якому дифузійно рухливого 70–80%.

3. Досліджено характер сірководневої корозії трубної криці і виявлено, що зі зростанням у корозивному середовищі концентрації сірководню на поверхні збільшується кількість і глибина виразок (≤ 140 мкм), які розміщуються вибірково. За вмісту сірководню у розчині 500 і 1500 мг/дм³ із зростанням часу витримки розвиваються тріщини (понад 200 мкм) не лише в глибину криці, але й по поверхні, внаслідок впливу водню.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. Rickard and G. W. Luther, *Chem. Rev.*, **107**: 514 (2007).
2. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, and L. Niu, *Corros. Sci.*, **42**, Iss. 10: 1669 (2000).
3. M. S. Khoma, K. B. Vasylyv, and M. R. Ivashkiv, *Mater. Sci.*, **57**: 308 (2021).

4. M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, N. B. Ratska, and B. M. Datsko, *Mater. Sci.*, **56**: 544 (2021).
5. M. S. Khoma, V. A. Vinar, O. V. Chorny, Yu. Ya. Maksishko, V. R. Ivashkiv, and N. B. Rats'ka, *Mater. Sci.*, **55**: 617 (2020).
6. F. Huang, P. Cheng, X. Y. Zhao, J. Liu, Q. Hu, and Frank Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, Iss. 7: 4561 (2017).
7. M. S. Khoma, S. A. Holovei, V. R. Ivashkiv, and K. B. Vasylyv, *Mater. Sci.*, **53**: 761 (2018).