

ВПЛИВ СТРУКТУРИ СТАЛІ 45 НА ПЕРЕНАПРУГУ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ЗА НАЯВНОСТІ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА

© Головей С. А., 2018

Досліджено вплив сульфідів заліза, осаджених на сталь 45 різної структури на перенапругу виділення водню. Показано, що сульфідні плівки на поверхні сталі 45, як правило, знижують перенапругу водневої деполяризації. Найбільший ефект створюють плівки канзиту. Корозія ферито-перліту протікає за анодного, трооститу – за змішаного катодно-анодного контролю, а сорбіту та мартенситу – за катодного контролю. За наявності на поверхні сталі FeS корозія протікає за катодного контролю, а Fe_9S_8 – анодного. За присутності FeS_2 вона контролюється катодними процесами, а на трооститі – за анодними.

Ключові слова: сталь 45, структура, хлоридно-ацетатний розчин, перенапряга, вольтамперні залежності.

S. A. Golovei

THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE 0.45 %C STEEL ON HYDROGEN OVERVOLTAGE AT PRESENCE IRON SULFIDES

© Golovei S. A., 2018

The influence of iron sulfides created on 0.45 %C steel and microstructure of this steel on hydrogen overvoltage was investigated. It was shown, that iron sulfides on the surface of 0.45 %C steel, usually, decrease hydrogen overvoltage of hydrogen depolarization. The greatest effect was created by the cansite films. Corrosion of ferrite-perlite microstructure passes under anode control. Corrosion of troostite microstructure passes under mixed cathode-anode control, and for sorbite and martensite microstructures it passes under cathode control. The presence on the surface of steel FeS corrosion passes under cathode control and Fe_9S_8 under anode control. In the presence of FeS_2 it passes under cathode control, and on troostite microstructure passes under anode control.

Key words: 0.45 %C steel, microstructure, chloride-acetate solution, overvoltage, voltamper dependences.

Постановка проблеми. Сірководень призводить до пришвидшеного руйнування сталей внаслідок корозії та їх наводнювання [1–3]. Інтенсивність таких процесів залежатиме від хімічного складу продуктів корозії: оксидів, гідроксидів, сульфідів заліза тощо, а також від структури сталі [4–6]. Вважається, що первинним продуктом взаємодії з сірководнем є макиनावіт Fe_{1+x}S [7], який за своєї термодинамічної нестійкості переходить у стабільніші форми – пірит (FeS_2), троїліт (FeS) і канзит (Fe_9S_8). Пірит і троїліт мають меншу кількість дефектів, ніж канзит, і тому можуть сприяти зниженню швидкості корозії [8].

У [9] показано, що зі збільшенням дисперсності структури негативний вплив водню на механічні властивості сталі зростає. Інтенсивність наводнювання сталей визначатиметься кількістю катодного виділення водню, механізму його сповільненої стадії і перенапруги. Корозійна тривкість вуглецевих сталей залежить і від неметалевих включень, і від природи перліту [9].

Мета роботи – встановити вплив сульфідів заліза різного хімічного складу осаджених на сталі 45 зі структурами ферито-перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу на перенапругу виділення водню h_{H_2} .

Матеріали та методика експерименту. Термічну обробку сталі 45 проводили за режимами: відпал, гартування, високий, середній та низький відпуски. Відпал виконували за температури $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 хв з подальшим охолодженням з піччю. Внаслідок цього одержали структуру ферито-перліту (рис. 1, *а*). Гартування: витримка $t = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 хв з охолодженням у маслі. Високий, середній та низький відпуски сталі здійснювали за $t = 640, 500$ та $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 34, 40 та 132 хв (рис. 1, *б, в, г*), відповідно, з подальшим охолодженням з піччю. Одержали структури – сорбіт, троостит, мартенсит.

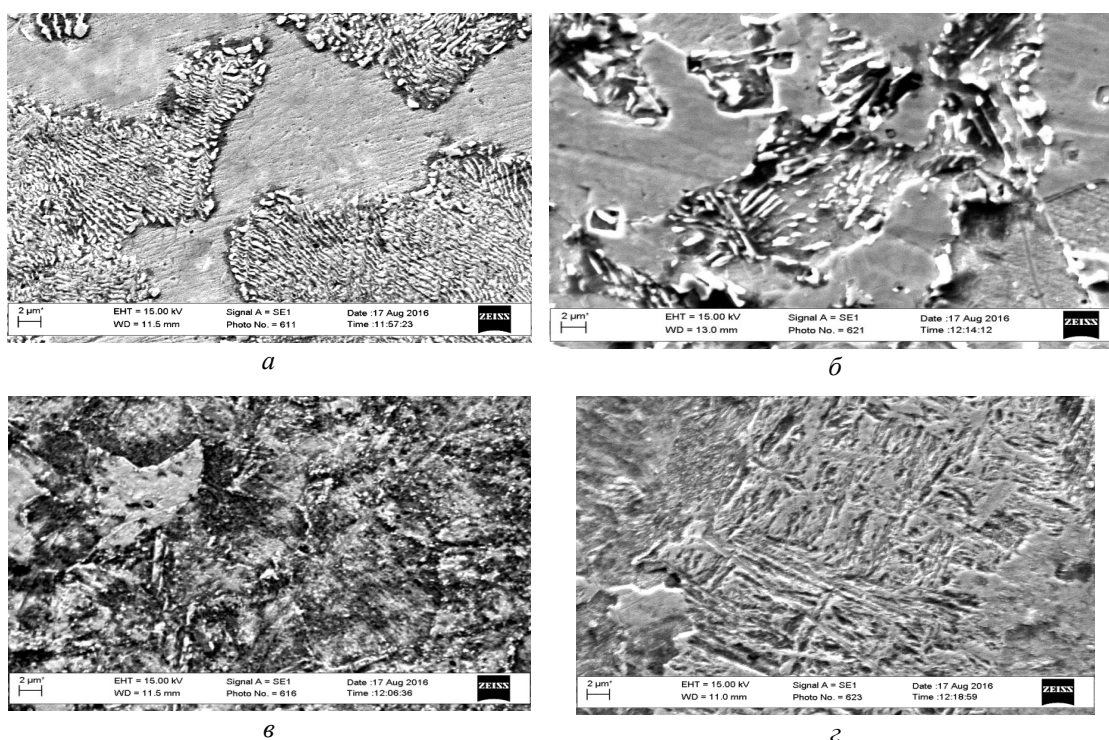


Рис. 1. Мікроструктура сталі 45 після термообробки за різних режимів:
а – ферито-перліт; *в* – сорбіт; *в* – троостит; *г* – мартенсит

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energi 350.

Робочу частину зразка сталі 45 ($S = 0,79\text{ см}^2$) зачищали наждаковим папером P1200. На її поверхні за анодної поляризації впродовж 1 хв формували сульфід FeS, FeS_2 та Fe_9S_8 за різної концентрації сірководню та різних pH [8]. Далі зразки промивали дистильованою водою і зневоднювали ацетоном. Вольтамперні дослідження сталі виконували у вільноаерованому розчині 0,5 % $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{ \% NaCl}$ (pH2,9), який є основою стандартного сірководневого розчину NACE, за температури $18 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Швидкість розгортки потенціалу – 20 mV/s , оскільки за таких умов поверхня електрода не блокується виділеним воднем за катодної поляризації та не змінюється склад сульфідної плівки. Використовували потенціостат IPC-Pro з триелектродною коміркою. Електродні потенціали вимірювали щодо насиченого хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина. Перенапругу виділення водню (h_{H_2}) на різних електродах розраховували, враховуючи, що $E_{H^+/H_2/Pt} = -b_0\text{ pH}$ [10].

Результати досліджень усереднювали після випробувань щонайменше трьох зразків.

Результати досліджень. Сульфідні плівки на поверхні сталі 45, як правило, знижують перенапругу водневої деполяризації, що сприяє її наводненню. Найбільший ефект створюють плівки канзиту, що знижують h_{H_2} на ферито-перліті на ~70 %, сорбіті на ~60 %, а трооститі і мартенситі – на третину. Пірит знижує h_{H_2} на сорбіті та трооститі на ~60 і 50 %, троїліт – на трооститі й мартенситі на ~25...30 %. Виявлено також, що плівки піриту на мартенситі і троїліту на перліті і сорбіті збільшують перенапруги водневої деполяризації відповідно на ~30 і 15 % (рис. 2).

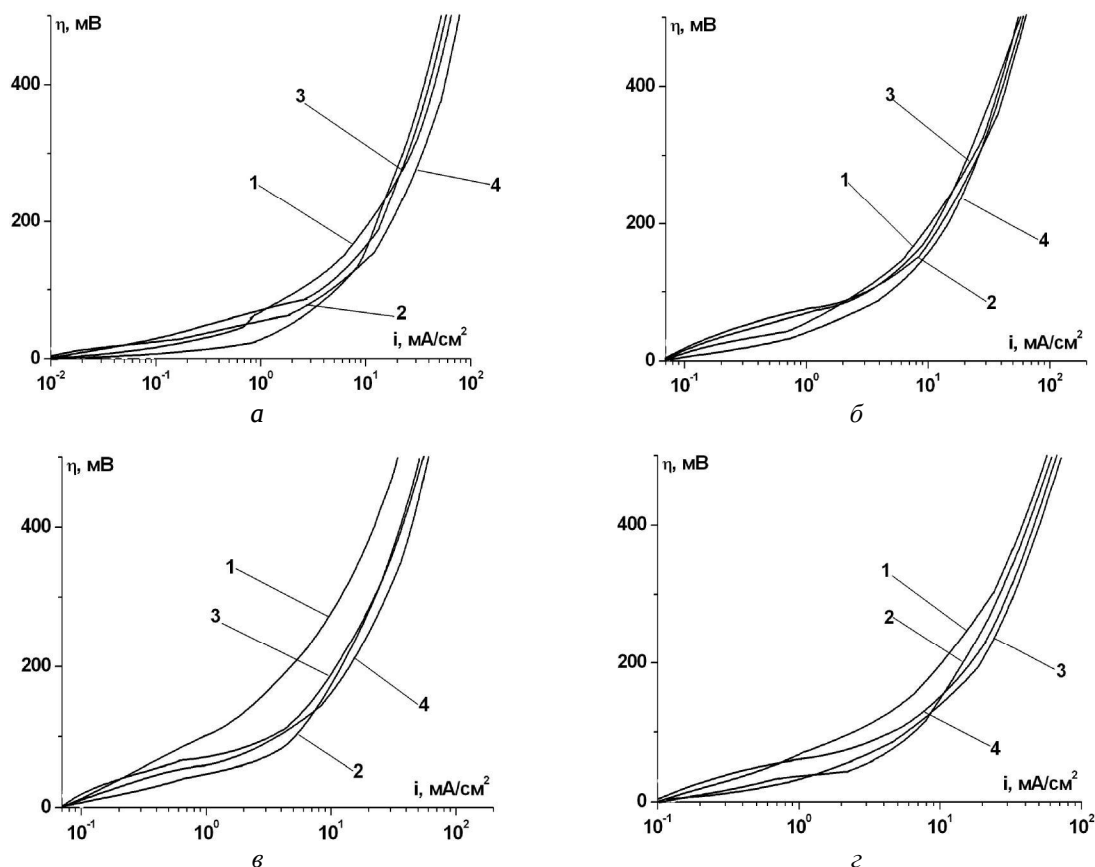


Рис. 2. Перенапруга катодних процесів за наявності сульфідної плівки на поверхні феритно-перлітної (а), сорбітної (б), трооститної (в) і мартенситної (г) структури сталі 45 у розчині 0,5 % CH_3COOH + 5 % $NaCl$:
1 – Ст.45; 2 – Ст.45 – FeS_2 ; 3 – Ст.45 – FeS ; 4 – Ст.45 – Fe_9S_8

Встановлено, що пірит на сорбіті і трооститі збільшує швидкість катодних процесів в ~1,1 та 1,9 раза, відповідно, на мартенситі зменшує у 1,8 раза, а на перліті фактично їх не змінює (рис. 3, а). За наявності троїліту їхня швидкість зростає у 1,4–2,0 рази на всіх структурах, крім перліту, де катодні реакції перебігають повільніше в ~1,2 раза. Присутність на сталі канзиту, незалежно від структури сталі, збільшує швидкість катодних процесів, причому найбільше зростання спостерігається на перліті і сорбіті приблизно в ~2,3–2,4 раза.

Швидкість анодних процесів (i_a) найнижча на трооститі і ферито-перліті (~0,19 та 0,22 mA/cm^2), дещо вища на сорбіті і майже удвічі – на мартенситі. Сульфіди заліза незалежно від їх хімічного складу збільшують швидкість анодних процесів: найбільше перліт на ферито-перліті – в ~4,3 та мартенситі – в ~3,6 раза. Найменше впливає на неї канзит: на ферито-перліті збільшує на ~14 %, на мартенситі – не впливає і зменшує на сорбіті та трооститі – на ~32 та ~21 % (рис. 3, б).

Сульфіди заліза зменшують перенапругу анодних процесів на трооститі і мартенситі, а на ферито-перліті та сорбіті фактично на неї не впливають (рис. 4).

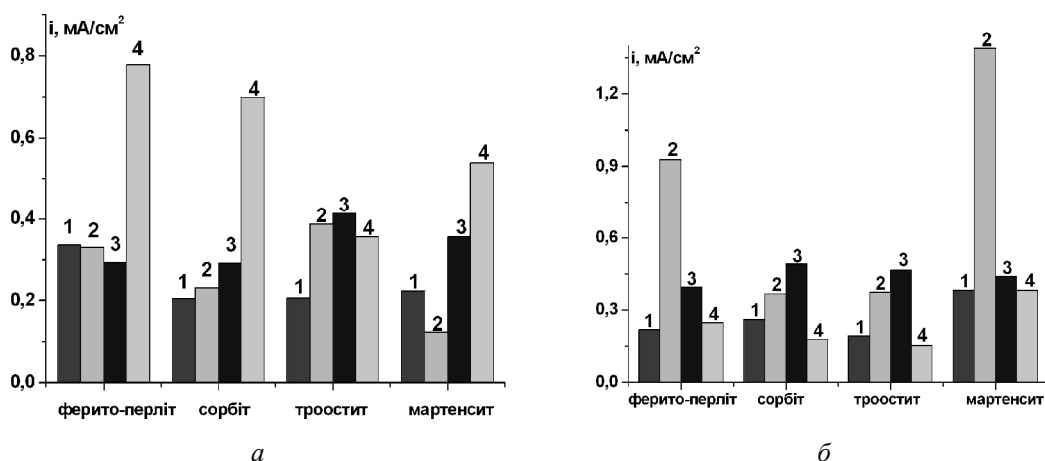


Рис. 3. Швидкість катодних (а) і анодних (б) процесів у розчині 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl на різних структурах сталі 45 і з поверхневими сульфідними плівками:
1 – Ст.45; 2 – Ст.45 – FeS_2 ; 3 – Ст.45 – FeS ; 4 – Ст.45– Fe_9S_8

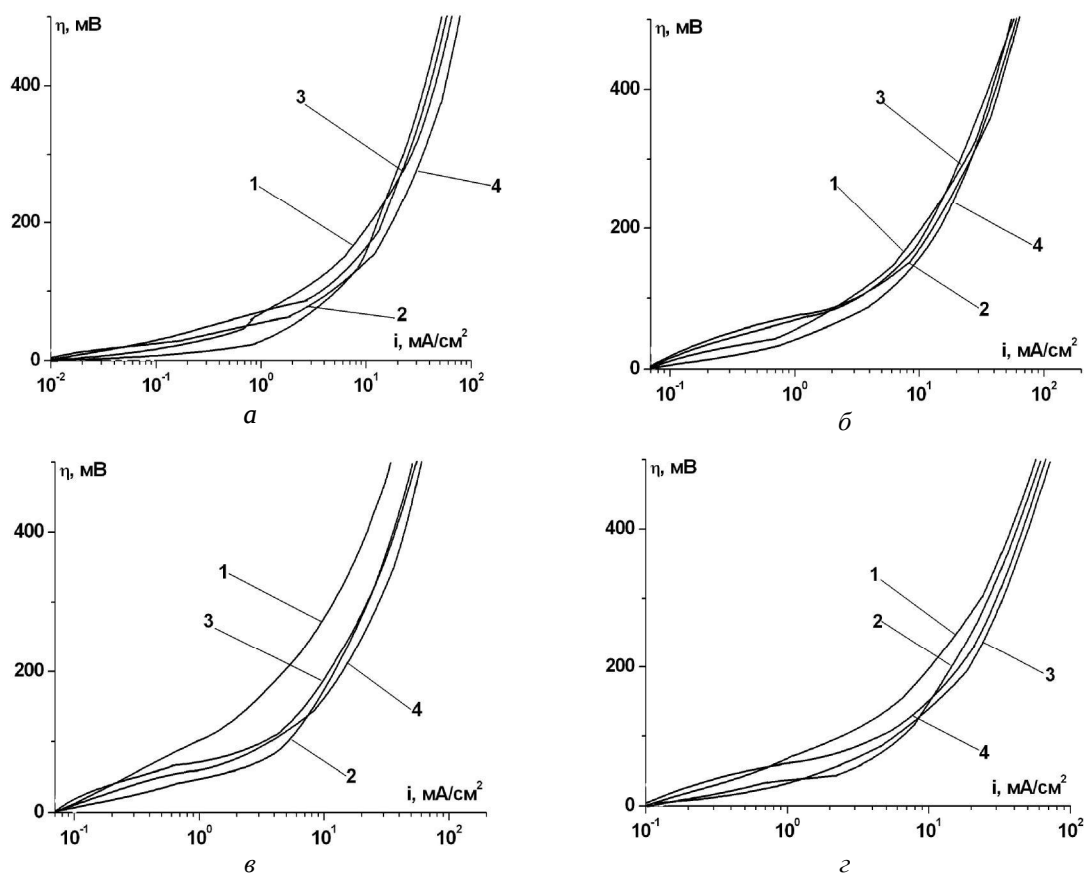


Рис. 4. Перенапруга анодних процесів за наявності сульфідної плівки на поверхні феритно-перлітної (а), сорбітної (б), трооститної (в) і мартенситної (г) структури сталі 45 у розчині 0,5 % CH_3COOH + 5 % NaCl :
1 – Ст.45; 2 – Ст.45 – FeS_2 ; 3 – Ст.45 – FeS ; 4 – Ст.45– Fe_9S_8 .

Корозія трооститу перебігає за змішаного катодно-анодного контролю, ферито-перліту – за анодного, а мартенситу та сорбіту – за катодного контролю. За наявності на поверхні сталі 45 троїліту корозія перебігає за катодного контролю, а канзиту – за анодного. За присутності піриту вона контролюється катодними процесами, а на трооститі – анодними.

Отже, за наявності на поверхні сталі 45 піриту та троїліту швидкість анодних процесів зростає і швидкість корозії визначається катодними процесами, а канзиту – катодними і швидкість корозії визначається анодними процесами. Канзит знижує перенапругу виділення водню на сталі та, відповідно, його енергію активації в хлоридно-ацетатних розчинах незалежно від її структури, пірит – на усіх, крім мартенситу, троїліт – тільки для троститу і мартенситу, а для сорбіту – підвищує.

Висновки. Встановлено, що контролюючий фактор корозії залежить від структури сталі: корозія ферито-перліту перебігає за анодного, трооститу – за змішаного катодно-анодного контролю, а сорбіту та мартенситу – за катодного. За наявності на поверхні сталі 45 троїліту корозія перебігає за катодного контролю, а канзиту – анодного. За присутності піриту вона контролюється катодними процесами, а на трооститі – анодними. Порівняння цих результатів свідчить, що швидкість катодних і анодних процесів, а також їх перенапруга залежать від природи сульфідів на поверхні сталі, а ступінь цього впливу визначає структура сталей.

1. Хома М. С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – 46, № 2. – С. 55 – 66. 2. Радкевич О. І., Похмурський В. І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газовидобувної промисловості // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2001. – 37, № 2. – С. 157–169. 3. Vera, J. R. Oil characteristics, water/oil and flow influence on the metal loss corrosion. Part 1: Effect of oil and flow on CO₂/H₂S corrosion / J. R. Vera, S. Hernandez // *NACE Corrosion*. – 2006. – Paper No. 06113. – CD – ROM. 4. Лубенский А. П. Влияние температуры на коррозию трубной стали в растворе вода – сероводород / А. П. Лубенский, З. П. Семиколенова // *Коррозия и защита окружающей среды*. – 1984. – Вып. 11. – С. 1 – 4. 5. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments / H. Feng, P. Cheng, X. Zhao, and other // *Int J Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 4561–4570. 6. Pitting and uniform corrosion of X65 carbon steel in sour corrosion environments: The influence of CO₂, H₂S and temperature / F. Pessu, R. Barker, and A. Neville // *Corrosion*. – 2017. – 73, No. 9. – P. 1168–1183. 7. Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media / H. Vedage, T. Ramanarayanan, J. Munford, and other // *Corrosion*. – 1993. – Vol. 49. – P. 114 – 121. 8. 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. – 21, No. 11. – P. 350–354. 9. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов / И. И. Реформатская, В. В. Завьялов, А. Н. Подобаев и др. // *Защита металлов*. – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 472–480. 10. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1965. – Т. 3. – 756 с.