

## ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У АГРЕСИВНИХ КОРОЗИВНО-НАВОДНЮВАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Рацька Н. Б., Івашків В. Р.*

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, [nadija.ratska@gmail.com](mailto:nadija.ratska@gmail.com)

До найбільш небезпечних видів корозійних пошкоджень матеріалів конструкцій нафтогазовидобувної і переробної промисловостей відносять наводнювання металів. Окрихнення і корозійне розтріскування обладнання у сірководневмісних середовищах залежать від проникності водню в сталь. Основна небезпека присутності в робочому середовищі сірководню полягає не лише у інтенсифікації корозії, а й у стимулюванні наводнювання сталі. Процес наводнювання спостерігається також під час травлення металів, при їх електрохімічній обробці та інших технологічних операціях. Тому особливу увагу приділяють дослідженням впливу корозивно-наводнювальних середовищ на опірність водневій крихкості для більш швидкого вивчення корозійних процесів і механізму руйнувань при оцінці остаточного ресурсу конструкцій [1].

Мета роботи – кількісно оцінити водневу проникність конструкційної сталі у різних агресивних корозивно-наводнювальних середовищах.

Водневу проникність визначали електрохімічним методом Деванахана–Стахурського, застосовуючи спеціальну подвійну електрохімічну комірку. Досліджували центральну частину зразків із сталі 20, товщиною 0,04 см, у формі круга з експонованою площею 16 см<sup>2</sup>, які знежирювали етанолом. Вмонтований зразок розділяв комірку на дві частини: вхідну (катодну), та вихідну (анодну), де протилежну поверхню анодно поляризували. Після фіксації зразка в комірці вихідну частину заповнювали 0,2 М розчином КОН + 0,1 N Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, витримували протягом часу t<sub>0</sub> (1000 с) до встановлення рівноважного значення струму, прикладали анодний потенціал ~+400 мВ і реєстрували анодний струм як міру швидкості водневого проникнення. Вхідну частину комірки заповнювали розчином 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10 г CN<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 5%-им водним розчином NaCl+0,5% CH<sub>3</sub>COOH із концентрацією насичення H<sub>2</sub>S 1500 мг/дм<sup>3</sup> або 5%-им водним розчином NaCl+0,5% CH<sub>3</sub>COOH із додаванням H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub> у співвідношенні 1 до 3, що відповідає вмісту H<sub>2</sub>S 744 мг/ дм<sup>3</sup> та CO<sub>2</sub>1267 мг/ дм<sup>3</sup>. Сірководневий розчин готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону через робочий розчин; експерименти починали після 2 год барботування. Сірководень одержували гідролізом сульфиду алюмінію, що гарантувало його чистоту. Реєстрували перехід анодного струму до усталеного значення J<sub>i</sub>, і перетворювали у потік проникнення водню згідно з наступним рівнянням:

$$J_{\infty} = I_{\infty} / FA \quad (1)$$

де A - площа зразка, через яку відбувається дифузія, а F - стала Фарадея.

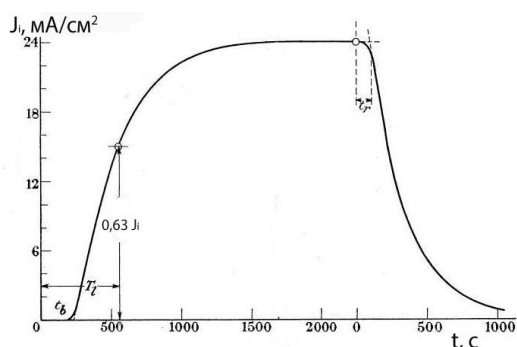
Ефективну дифузійність водню D<sub>eff</sub> розрахувати згідно рівняння:

$$D_{\text{eff}} = d^2 / 6 t_L \quad (2)$$

де d - товщина мембрани і t<sub>L</sub> - час в секундах за насичення 0,63 J<sub>i</sub>, що екстраполюється із кривої проникнення (рис. 1).

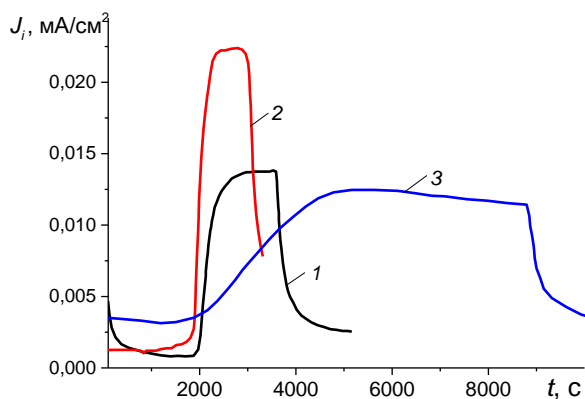
Концентрацію водню на катодній стороні C<sub>0</sub> оцінювали за допомогою [2]:

$$C_0 = J_{\infty} d / D_{\text{eff}} \quad (3)$$



**Рис. 1** Схематичне зображення залежності анодного струму від часу.

Залежності анодного струму сталі 20 від тривалості випробувань у різних корозивних середовищах представлені на рис 2. Виявили, що інтенсивність проникнення водню найбільша у сірководневому розчині зі вмістом  $\text{H}_2\text{S}$  1500  $\text{мг/дм}^3$ , ніж у інших середовищах, що підтверджує істотно вищий усталений струм (рис. 2, табл.). Це свідчить про полегшені умови для дифузії водню у сталь, що може сприяти її корозійному розтріскуванню. У середовищі за одночасної присутності  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  спостерігається значна «затримка» (час за насичення 0,63  $J_i$  найбільший) проникнення водню, що вказує на утруднення його руху. Очевидно, що на характер наводнювання сталі у цьому розчині впливає конкурентна адсорбція між  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$ , а також практично удвічі нижча концентрація сірководню (744  $\text{мг/дм}^3$ ).



**Рис. 2** Зміна анодного струму сталеві мембрани в розчинах сульфатної кислоти (1), в хлорид-ацетатному розчині сірководню 1500  $\text{мг/дм}^3$  (2) в хлорид-ацетатному із вмістом  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  співвідношенні 1 до 3.

**Таблиця**

Параметри проникливості водню, обчислені за часовими залежностями анодного струму

Середовище	$d$ , см	$J_i$ , $\text{mA/cm}^2$	$t_L$ , с	$I_\infty$ , А	$A$ , $\text{cm}^2$	$D_{\text{eff}}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$	$J_\infty$ , $\text{моль}/(\text{c} \cdot \text{cm}^2)$	$C_0$ , $\text{моль}/\text{cm}^2$
1М $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 10 г $\text{CN}_4\text{N}_2\text{S}$	0,04	0,013	2180	$0,20 \cdot 10^{-3}$	15,7	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$
5% $\text{NaCl}$ + 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 1500 $\text{мг/дм}^3$ $\text{H}_2\text{S}$	0,04	0,022	1963	$0,35 \cdot 10^{-3}$	15,7	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-10}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$
5% $\text{NaCl}$ + 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH}$ + $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	0,04	0,012	3009	$0,18 \cdot 10^{-3}$	15,7	$0,88 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$5,32 \cdot 10^{-5}$

Встановили, що у сірководневому середовищі ( $C_{\text{H}_2\text{S}}=1500$   $\text{мг/дм}^3$ ) концентрація водню найбільша і становить  $6,84 \cdot 10^{-5}$  моль/  $\text{cm}^2$ , у розчинах сульфатної кислоти і за вмісту  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{CO}_2$  (1:3) вона зменшується на  $\sim 37$  і  $\sim 22\%$  відповідно. Водночас зафіксували, що у середовищі сульфатної кислоти концентрація водню мінімальна ( $4,32 \cdot 10^{-5}$  моль/  $\text{cm}^2$ ), проте його проникність у цьому розчині збільшується на  $\sim 28$  %, ніж у середовищі за одночасної присутності  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  (табл.).

Таким чином, дослідження кінетики проникнення водню через мембрану із сталі 20 у різних корозивно-наводнювальних середовищах, показали, що у розчині зі вмістом сірководню 1500  $\text{мг/дм}^3$  наводнювання сталі найінтенсивніше, ніж у розчинах сульфатної кислоти і за одночасної присутності  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{CO}_2$ , зокрема, проникність водню зростає, відповідно на  $\sim 10$  і  $\sim 53\%$ .

1. Corrosion-electrochemical properties of 17G1SU steel in chloride-acetate solutions with different concentrations of hydrogen sulfide / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, N. B. Ratska, B. M. Datsko // Materials Science. – 2021. – 56, №4.–P. 544–54.

2. Yen S.K., 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.