

УДК 620.193.4

## ВПЛИВ КОРОЗІЇ У СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ pH НА ЛОКАЛЬНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ СТАЛЕЙ

М. С. ХОМА, Г. М. СИСИН

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

Наведено результати досліджень мікроелектрохімічної гетерогенності поверхонь сталей 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т після кородування в хлоридно-сульфідних середовищах. З'ясовано характер корозії сталей у розчинах, що містять хлорид- та сульфід-іони. Показано, що під час корозії сталі 20 в розчинах, де спостерігається пасивування, мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні є вища, ніж після її активного розчинення. Щільні пасивувальні плівки на поверхні нержавної сталі спричиняють меншу мікроелектрохімічну гетерогенність після кородування в усіх досліджених розчинах порівняно зі сталями 20 та 30ХМА.

**Ключові слова:** мікроелектрохімія, гетерогенність, сканування поверхні, сульфідне середовище, корозія.

Більшість досліджень, присвячених з'ясуванню впливу  $H_2S$  на корозійно-механічне руйнування сталей і сплавів, виконано в хлоридно-сірководневих розчинах із pH 3...6, які відповідають технологічним середовищам нафтогазової промисловості. Це стосується також тестових лабораторних випробувань металів на їх опірність ініційованому воднем розтріскуванню (ІВР) та схильність до корозійного розтріскування під навантаженням (СКРН), для яких використовують сірководневий розчин NACE [1, 2].

Проте багато інших середовищ, зокрема пластові води окремих родовищ, передусім хлоркальцієвого типу, стічні води, тобто нейтральні та слаболужні, містять домішки сульфідів. Сульфід- та хлорид-іони переважно визначають корозійну активність водних середовищ. Вони пришвидшують корозію сталей та сприяють локалізації корозійних пошкоджень. Через поверхневу активність іонів  $S^{2-}$  та  $HS^-$  теж може істотно змінюватись характер корозійних процесів [3]. Однак їх специфіка у нейтральних і слаболужних мінералізованих середовищах з домішками сульфідів досліджена мало [4].

Корозія змінює геометрію поверхні сталей і при цьому може змінюватись і її мікроелектрохімічна гетерогенність, що в свою чергу впливатиме на їх опірність корозійно-механічному руйнуванню. Тому мета роботи – вивчити характер корозії сталей 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т та зміну локального електродного потенціалу поверхні після кородування в хлоридно-сульфідних середовищах з pH 1,40...12,45.

**Матеріали та методика досліджень.** Характер корозії та мікроелектрохімічну гетерогенність сталей 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т вивчали в розчинах, що містять хлорид- та сульфід-іони з різним pH: 0,7%  $Na_2S$  (pH12,25), 0,4%  $NaOH$  (pH12,45), 3,7%  $HCl$  (pH1,4), 3,5%  $NaCl$  (pH5,95) та 0,7%  $Na_2S$  + 3,5%  $NaCl$  (pH 12,15). Розчин 0,7%  $Na_2S$ , згідно з розрахунками за  $S^{2-}$ , відповідає насиченому розчину  $H_2S$ . Оцінювали мікроелектрохімічні властивості

Контактна особа: М. С. ХОМА, e-mail: [khoma@ipm.lviv.ua](mailto:khoma@ipm.lviv.ua)

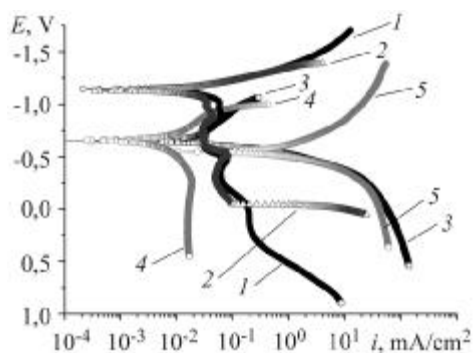
сталей, використовуючи мікроелектрод із капілярним зондом ( $d = 15\text{--}20\ \mu\text{m}$ ) та сканування поверхні зі швидкістю  $10\ \mu\text{m/s}$  у рухомій краплі ( $d \approx 30\text{--}50\ \mu\text{m}$ ) водного розчину  $4,5 \cdot 10^{-2}\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14\%$   $\text{H}_2\text{O}_2 + 5,0 \cdot 10^{-6}\%$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (MEX) [5] або  $18\%$   $\text{HCl}$ . Електрохімічні характеристики визначали за допомогою потенціостата ІРС-Pro в потенціодинамічному режимі. Швидкість зміни потенціалу  $1\ \text{mV/s}$ . Потенціали наведено відносно хлоридосрібляного електрода порівняння.

Пухкі продукти корозії знімали гумовим пристроєм та повністю усували їх із фрагмента поверхні алмазним різцем із силою притискання до поверхні  $1,5\ \text{N}$ .

**Результати випробувань та їх обговорення. Мікроелектрохімічні дослідження гетерогенності поверхні сталі 20 після витримки в хлоридно-сульфідних середовищах.** Встановлено (рис. 1; табл. 1), що в розчині  $0,7\%$   $\text{Na}_2\text{S}$  сталь 20 пасивується, хоча швидкість корозії вища, ніж у розчині  $0,4\%$   $\text{NaOH}$  за такого ж рН ( $0,032$  проти  $0,016\ \text{mA/cm}^2$ ). Після додавання до сульфідного розчину  $\text{NaCl}$  швидкість корозії та характер анодних процесів за потенціалів  $E < -30\ \text{mV}$  не змінюються. При  $E > -30\ \text{mV}$  швидкість анодного розчинення різко зростає. За потенціалу корозії на блискучій поверхні утворюються виразки ( $d \approx 50\text{--}100\ \mu\text{m}$ ). Зі зміщенням потенціалу до  $-520 \pm 20\ \text{mV}$  (пік на анодних поляризаційних кривих) поверхня вкрита темною плівкою з набагато меншими від попередніх локальними осередками розчинення ( $d \approx 25\text{--}50\ \mu\text{m}$ ). Згідно з термодинамічними розрахунками тут можливе утворення магнетиту та елементарної сірки, яка сприяє розпушуванню продуктів корозії [6]. За потенціалу  $-285 \pm 20\ \text{mV}$  швидкість анодного процесу зменшується, вся поверхня покривається продуктами корозії, які важко усуваються і блокують поверхню сталі. Під ними розташована розвинута поверхня з виразками різного розміру. Тут термодинамічно можливе утворення також  $\gamma\text{-FeOOH}$  [7]. За потенціалу  $E > -30\ \text{mV}$  процес аналогічний, але протікає з більшою швидкістю і продукти корозії розпушуються та втрачають адгезію з поверхнею металу. В розчинах  $3,5\%$   $\text{NaCl}$  та  $3,7\%$   $\text{HCl}$  сталь 20 активно розчиняється зі швидкістю  $0,021$  та  $0,68\ \text{mA/cm}^2$ , відповідно.

Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 20 у різних розчинах: 1 –  $0,7\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2 –  $0,7\%$   $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\%$   $\text{NaCl}$ ; 3 –  $3,5\%$   $\text{NaCl}$ ; 4 –  $0,4\%$   $\text{NaOH}$ ; 5 –  $3,7\%$   $\text{HCl}$ .

Fig. 1. Polarization curves of steel 20 in different solutions: 1 –  $0,7\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2 –  $0,7\%$   $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\%$   $\text{NaCl}$ ; 3 –  $3,5\%$   $\text{NaCl}$ ; 4 –  $0,4\%$   $\text{NaOH}$ ; 5 –  $3,7\%$   $\text{HCl}$ .



Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сталі 20 в різних розчинах

Характеристики	Розчини				
	3,7% $\text{HCl}$ , рН 1,40	3,5% $\text{NaCl}$ , рН 5,95	0,4% $\text{NaOH}$ , рН 12,45	0,7% $\text{Na}_2\text{S}$ , рН 12,25	0,7% $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\%$ $\text{NaCl}$ , рН 12,15
$E_{\text{cor}}$ , mV	-530	-670	-305	-610	-640
$i_{\text{cor}}$ , $\text{mA/cm}^2$	0,68	0,021	0,016	0,032	0,032

В усіх досліджуваних розчинах за потенціалів корозії сталь 20 не схильна до корозійного розтріскування. Однак за високої електрохімічної мікрогетерогенності поверхні можливий розвиток локалізованих корозійних процесів, які спричинять корозійно-механічне руйнування сталі, зокрема, під час пошкодження з тих чи інших причин поверхневих плівок. Тому за допомогою розробленої методики мікроелектрохімічних досліджень у рухомій краплі [8] оцінено локальні потенціали поверхні після 15 h витримки в різних середовищах.

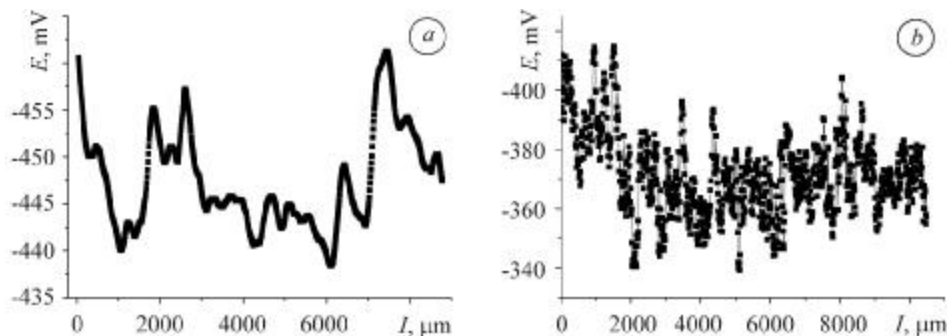


Рис. 2. Зміна локальних потенціалів вихідної поверхні сталі 20 в рухомій краплі розчину: *a* – 18% HCl; *b* –  $4,5 \cdot 10^{-2}\%$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,14% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +  $5,0 \cdot 10^{-6}\%$  K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Fig. 2. Change of local potentials of the initial surface of steel 20 in a mobile drop of the solution:

*a* – 18% HCl; *b* –  $4,5 \cdot 10^{-2}\%$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,14% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +  $5,0 \cdot 10^{-6}\%$  K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Встановлено, що за 20 min витримки в краплі 18%-го розчину HCl локальний потенціал сталі 20 зміщується в бік додатніших значень на ~30 mV, а в краплі МЕХ – до від'ємніших на ~55 mV. Різниця потенціалів ( $\Delta E$ ) на окремих ділянках вихідної поверхні сталі 20 завдовжки 8...10 mm становить ~2...23 та ~20...80 mV, коли капіляр заповнений розчинами 18% HCl (рис. 2*a*) та МЕХ (рис. 2*b*), відповідно. При цьому за використання капіляра з розчином МЕХ роздільна здатність вимірювань вища: різниця потенціалів фіксується для ділянок, що розташовані на віддалі ~50...80 μm проти ~120...200 μm, коли застосовували капіляр з 18%-му HCl. Ширина витравленої доріжки тут становить ~1 mm, а в МЕХ – вона ~50 μm. Тому подальші мікроелектрохімічні дослідження виконували в рухомій краплі капіляром із розчином МЕХ.

Після витримки зразків у 3,7% HCl і механічного зняття пухких продуктів корозії поверхня покрита однорідною матовою плівкою сірого кольору. Зміна локального потенціалу поверхні сталі 20 становить  $\sim \Delta E = 30...110$  mV, а після повного їх усунення алмазним різцем потенціал місця пошкодження від'ємніший на  $\sim \Delta E' = 60...170$  mV порівняно із рештою поверхні. Після кородування в 3,5% NaCl поверхня сталі рівномірно вкрита пухкими продуктами корозії, що легко усуваються:  $\Delta E = 20...100$  mV,  $\Delta E' = 40...140$  mV. Проти вихідної поверхні потенціал області сканування змістився на ~160 mV в додатніший бік.

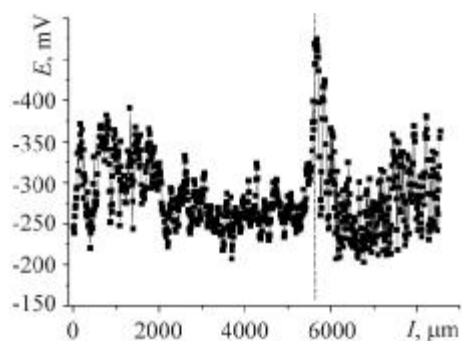
Після корозії сталі 20 в 0,4% NaOH різниця локальних потенціалів поверхні за сканування капіляром з МЕХ становить  $\sim \Delta E = 40...160$  mV та  $\sim \Delta E' = 50...220$  mV. Зіставляючи результати, одержані після витримки в кислоті та лузі, можна зауважити, що зі зниженням швидкості корозії та пасивацією поверхні сталі в 0,4% NaOH мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні не падає, а навпаки, підвищується.

Після витримки зразків у 0,7% Na<sub>2</sub>S і механічного знімання продуктів

корозії на поверхні спостерігається точкова корозія, що рівномірно розподілена по поверхні:  $\Delta E = 40 \dots 180 \text{ mV}$  та  $\Delta E' = 160 \dots 320 \text{ mV}$ . У розчині 0,7%  $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\% \text{ NaCl}$  характер корозії сталі 20 аналогічний:  $\Delta E = 20 \dots 180 \text{ mV}$  та  $\Delta E' = 80 \dots 280 \text{ mV}$  (рис. 3).

Рис. 3. Зміна локальних потенціалів поверхні сталі 20 після витримки зразків у розчині 0,7%  $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\% \text{ NaCl}$  в рухомій краплі MEX ( $l = 5600 \mu\text{m}$  – механічно зняті продукти корозії з фрагмента поверхні).

Fig. 3. Change of local potentials of 20 steel surface after specimen corrosion in 0.7%  $\text{Na}_2\text{S} + 3.5\% \text{ NaCl}$  solution in a mobile drop of MEX ( $l = 5600 \mu\text{m}$  – the products of corrosion are mechanically taken off from the surface fragment).



**Таблиця 2. Результати мікроелектрохімічних досліджень поверхні сталі 20 після кородування у різних розчинах**

Різниця потенціалів	Розчини				
	3,7% HCl, pH 1,4	3,5% NaCl, pH 5,95	0,4% NaOH, pH 12,45	0,7% $\text{Na}_2\text{S}$ , pH 12,25	0,7% $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\% \text{ NaCl}$ , pH 12,15
$\Delta E, \text{mV}$	30...110	20...100	40...160	40...180	20...180
$\Delta E', \text{mV}$	60...170	40...140	50...220	150...320	80...280

Одержані результати свідчать (табл. 2), що під час корозії сталі 20 в розчинах, де спостерігається пасивування (0,4% NaOH; 0,7%  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 0,7%  $\text{Na}_2\text{S} + 3,5\% \text{ NaCl}$ ), мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні є вища, ніж після її активного розчинення. Отже, пасивна плівка не нівелює різницю потенціалів між окремими ділянками поверхні, а лише знижує швидкість її розчинення.

Дослідження впливу на мікроелектрохімічні властивості механічного руйнування поверхневих плівок алмазним різцем у повітрі виявили, що найбільша різниця потенціалів до 280...320 mV для сталі 20 після її кородування в розчинах із 0,7%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Вважають [9], що інтенсивність корозійних процесів різко зростає, якщо різниця потенціалів контактуючих металів чи їх суміжних ділянок перевищує 200 mV. Отже, в хлоридно-сульфідних розчинах під час руйнування плівок на поверхні сталі 20 можуть розвинутиись інтенсивні локальні корозійні процеси, які призведуть до утворення концентраторів напружень і сприятимуть пришвидшеному тріщиноутворенню.

**Мікроелектрохімічні дослідження гетерогенності поверхні сталей 30ХМА та 12Х21Н5Т після витримки в різних розчинах.** Характер поляризаційних кривих сталі 30ХМА в досліджуваних розчинах такий самий, як і сталі 20. Мікроелектрохімічні дослідження вихідної поверхні сталі 30ХМА за допомогою капіляра з MEX показали, що різниця потенціалів на окремих її ділянках  $\Delta E = 30 \dots 80 \text{ mV}$  і сумірна із такою ж для сталі 20. Те ж саме спостерігається після витримки сталі 30ХМА в розчинах 3,7% HCl та 0,4% NaOH (табл. 3). У розчині 3,5% NaCl значення  $\Delta E$  є дещо вищі: 30...190 проти 20...100 mV, а в сульфідовмісних розчинах, навпаки, мікроелектрохімічна гетерогенність сталі 30ХМА нижча, ніж сталі 20. Після механічного пошкодження поверхневої плівки алмазним різцем значення  $\Delta E'$  цих сталей після

кородування в 3,7% HCl і 0,4% NaOH практично не відрізняється: в 3,5% NaCl є більше, а в 0,7% Na<sub>2</sub>S + 3,5% NaCl та 0,7% Na<sub>2</sub>S менше і лише в останньому випадку досягає 200 mV. Це свідчить про те, що в сульфидовмісних розчинах локальні корозійні процеси під час механічного руйнування плівки будуть менш інтенсивні, ніж на сталі 20, і менше сприятимуть зародженню тріщин. Корозія сталі 30ХМА в розчині 0,7% Na<sub>2</sub>S+3,5% NaCl, як і сталі 20, має рівномірний точковий характер. Однак виразки більші за розміром і розташовані на більшій віддалі одна від одної.

**Таблиця 3. Результати мікроелектрохімічних досліджень поверхні сталі 30ХМА після кородування у різних розчинах**

Різниця потенціалів	Розчини				
	3,7% HCl, pH 1,4	3,5% NaCl, pH 5,95	0,4% NaOH, pH 12,45	0,7% Na <sub>2</sub> S, pH 12,25	0,7% Na <sub>2</sub> S + 3,5% NaCl, pH 12,15
$\Delta E$ , mV	40...100	30...190	30...170	20...110	20...40
$\Delta E'$ , mV	60...180	70...250	60...250	70...200	30...100

Для сталі 12Х21Н5Т мікроелектрохімічна гетерогенність вихідної поверхні значно менша, ніж сталей 20 та 30ХМА, і становить  $\Delta E = 3...15$  mV, що зумовлено наявністю на поверхні щільної пасивувальної плівки [10–12]. Ці плівки спричиняють меншу електрохімічну гетерогенність нержавної сталі після кородування в усіх досліджених розчинах (табл. 4). Локальному механічному пошкодженню поверхневих плівок теж властиві менші значення  $\Delta E'$  в усіх розчинах, крім 0,7% Na<sub>2</sub>S+3,5% NaCl, де вони сумірні із такими для сталі 30ХМА і не досягають критичного значення 200 mV.

**Таблиця 4. Результати мікроелектрохімічних досліджень поверхні сталі 12Х21Н5Т після кородування у різних розчинах**

Різниця потенціалів	Розчини				
	3,7% HCl, pH 1,4	3,5% NaCl, pH 5,95	0,4% NaOH, pH 12,45	0,7% Na <sub>2</sub> S, pH 12,25	0,7% Na <sub>2</sub> S+3,5% NaCl, pH 12,15
$\Delta E$ , mV	10...80	10...30	10...110	10...40	20...60
$\Delta E'$ , mV	40...150	10...50	60...150	40...150	30...90

Аналіз отриманих результатів дає можливість припустити, що електрохімічні процеси на поверхні сталей 30ХМА та 12Х21Н5Т менше впливатимуть на розвиток локальної корозії і зародження тріщин у сульфідно-хлоридних розчинах, ніж на сталі 20.

#### **ВИСНОВКИ**

Мікроелектрохімічні дослідження поверхні сталей 20, 30ХМА і 12Х21Н5Т виявили, що під час корозії сталі 20 в розчинах, де спостерігається пасивування (0,4% NaOH; 0,7% Na<sub>2</sub>S; 0,7% Na<sub>2</sub>S+3,5% NaCl), мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні є вища, ніж після її активного розчинення. Тому можна припустити, що пасивна плівка не нівелює різницю потенціалів між окремими ділянками поверхні. За механічного руйнування поверхневих плівок на сталі 20 найбільша різниця потенціалів після її кородування в розчинах із 0,7% Na<sub>2</sub>S – до 280...320 mV, тому ймовірний інтенсивний розвиток локальних корозійних процесів, який призведе до подальшого корозійного пошкодження. У сульфидовмісних розчинах мікроелектрохімічна гетерогенність сталі

30ХМА нижча, ніж сталі 20: як після кородування, так і після механічного руйнування плівок локальні корозійні процеси менш виражені. Для сталі 12Х21Н5Т мікроелектрохімічна гетерогенність вихідної поверхні значно менша, ніж сталей 20 та 30ХМА, що зумовлено щільними пасивувальними плівками і нижчою швидкістю корозії, які спричиняють меншу мікроелектрохімічну гетерогенність після кородування в усіх досліджених розчинах. Тому можна припустити, що сталі 30ХМА та 12Х21Н5Т будуть менш схильні до корозійно-механічного руйнування в сульфідно-хлоридних розчинах, ніж сталь 20.

*РЕЗЮМЕ.* Приведены результаты исследований микроэлектрохимической гетерогенности поверхности сталей 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т после корродирования в хлоридно-сульфидных средах. Изучен характер их коррозии в растворах, содержащих хлорид- и сульфид-ионы. Показано, что при коррозии стали 20 в растворах, где наблюдается пассивирование, микроэлектрохимическая гетерогенность поверхности выше, чем после ее активного растворения. Плотные пассивирующие пленки на исходной поверхности нержавеющей стали и низкие скорости коррозии определяют меньшую микроэлектрохимическую гетерогенность после корродирования во всех исследуемых растворах в сравнении с углеродными сталями.

*SUMMARY.* The results of investigation of surface microelectrochemical heterogeneity of 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т steels after corrosion in chloride-sulfide environments are proposed. The character of corrosion of steels in solutions which contain chloride- and sulfide ions has been studied. It is shown that under corrosion of steel 20 in solutions, where passivity is observed, microelectrochemical heterogeneity of the surface is higher than after its active dissolution. The presence of the passive, dense films on the initial surface of the stainless steel determines the less microelectrochemical heterogeneity after corrosion in all investigated solutions compared to carbon steels.

1. *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 Serviceability of Materials of Gas Field Equipment // Materials Science. – 2001. – **37**, № 2. – P. 319–332.)
2. *NACE Standard TM 02-84.* Standard Test Method. Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984. – 21 p.
3. *Саакян Л. С., Ефремов А. П.* Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 232 с.
4. *Подобаев Н. И., Баринов О. Г., Гетманский М. Д.* О причинах локализации коррозии стали в хлоридно-сульфидных растворах // Защита металлов. – 1991. – **27**, № 3. – С. 362–367.
5. *Аналіз різних підходів до вивчення мікроелектрохімічної гетерогенності металів / М. С. Хома, Г. М. Олійник, М. Р. Чучман, Е. І. Личковський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 3. – С. 126–129.*  
(*Khoma M. S., Chuchman M. R., Oliinyk H. M., and Lychkovs'kyi E. I.* Analysis of Different Approaches to the Study of Microelectrochemical Heterogeneity of Materials // Materials Science. – 2008. – **44**, № 3. – P. 451–455.)
6. *Хома М. С., Сисин Г. М.* Вплив анодної поляризації на мікроелектрохімічну гетерогенність сталі 20 в хлоридно-сульфідному середовищі // Вісник НТУ “ХП” “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – 2009. – № 21. – С. 91–95.
7. *Беляев В. П., Артемьев В. И., Сухотин А. М.* Влияние сульфид-ионов на пассивность железа в щелочных растворах // Защита металлов. – 1985. – **21**, № 3. – С. 403–409.
8. *Патент України на корисну модель.* Спосіб мікроелектрохімічних вимірювань в рухомій краплі електrolіту / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Г. М. Олійник. – №25819; Опубл. 27.08.07, Бюл. № 13.
9. *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
10. *Haupt S. and Strehblow H.* A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Cor. Sci. – 1995. – **37**, № 1. – P. 43–54.
11. *Qingchu Z., Naixin X., and Shengtai S.* Ellipsometric study of passive films formed on a duplex stainless steel in chloride solution // 10<sup>th</sup> Int/ congress on metallic corrosion. – Madras (India). – 1987. – Vol. 4 – P. 3961–3968.
12. *Байрачный Б. И., Андрущенко Ф. К.* Электрохимия вентельных металлов. – К.; Харьков: Виш. шк., 1985. – 144 с.

Одержано 22.12.2009