УДК 620.194

https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.169

Мирослав ХОМА, Світлана ГАЛАЙЧАК, Богдан ДАЦКО, Мар'ян ЧУЧМАН

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ НАВОДНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна e-mail: svityliagolovey@gmail.com

Досліджено абсорбцію водню вуглецевими сталями під час корозії у розчині NACE методом вакуумної екстракції за температур 200, 400, 600 і 800 °C. З'ясовано, що наводнювання сталі V8 підвищується в ряді структур: перліт, сорбіт, троостит і мартенсит. Ферито-перлітна структура сталі 45 найінтенсивніше наводнюється (19,4 ррт), сорбітна, трооститна і мартенситна – менше на 30...50%. Основний вклад в абсорбований водень вносить дифузійно-рухливий. Його частка у загальній кількості абсорбованого досягає ~65...74% для перлітної, 50...54 % сорбітної, 64...78% трооститної і ~67% мартенстної структури сталі V8. Для сталі 45 вона становить ~61...72% для ферито-перліту, сорбіту ~74...79%, трооститу ~61...75% і мартенситу ~52...85%. Виявлено, що структура сталей більше впливає на сорбцію водню, ніж вміст вуглецю.

Статичні навантаження $\sigma = 300$ МРа збільшують вміст абсорбованого водню сталями на ~9...15%. На сталі V8 це виявляється істотніше – $C^{\sigma}_{H \not D} C^{0}_{H \varSigma \Sigma} = 1,3...1,8.$ Зі збільшенням нерівноважності структури опірність сталей корозійному розтріскуванню за статичних навантажень зменшується.

Ключові слова: сталь, структура, сірководень, наводнювання, статичні навантаження.

Водень зазвичай потрапляє в матеріал під час процесу підготовки, обробки та експлуатації сталей. Легко дифундуючи в металеві матеріали і накопичуючись у них, він впливає на структуру, фазовий склад і фізико-механічні властивості [1–4]. Промислові трубопроводи та нафтове обладнання працюють у водних середовищах. Розчинений сірководень, який міститься в родовищах нафти або газу, є високо-агресивним корозійним агентом, може спричинити воднем ініційоване розтріскування, сульфідне розтріскування під напругою та розтріскування, спричинене напруженням і воднем [5–10]. Це загалом вважається пошкодженням, зумовленим корозією та абсорбцією водню [11–14]. Водневе окрихчення виникає, коли сталь інтенсивно абсорбує атомарний водень. Розчинений в сталі водень може концентруватися поблизу вершини навантаженої тріщини, що сприятиме її пришвидшеному поширенню і в підсумку до повного руйнування [15]. Розвиток

водневого окрихчення залежить головно від мікроструктури металів, наявності вакансій і дислокацій, розміру зерен, які визначають стан водню в них. [16]. Noh та інші [17] виявили, що підвищений вміст вуглецю приводить до утворення кількох центрів захоплення водню та концентрації напружень, що призводить до водневого окрихчення сталей. Загалом водень у матеріалі можна розділити на дві частини: дифузійний водень і залишковий водень, який характеризується більшою енергією зв'язку з металом [18–21]. Вважається, що дифузійний водень локалізується у дислокаціях, вакансіях і межах зерен, може бути видаленим, залишковий – у включеннях [22]. З'ясовано [23], що середньовуглецеві сплави з ферито-перлітною структурою поглинають більше дифузійно-рухливого водню, ніж ферит і перліт, що пов'язано зі збільшенням площі міжфазової поверхні ферит-цементит. На вміст залишкового водню концентрація вуглецю впливає значно менше. Зі збільшенням вмісту вуглецю в сталях об'єм перліту і площа високодефектної міжфазової поверхні ферит-цементит зростає, але коефіцієнт дифузії водню знижується, бо цементит є дифузійним бар'єром для водню. [24, 25]. Отже, вплив концентрації вуглецю та структури сталей на абсорбцію водню і їх пошкоджуваність неоднозначний, про що свідчать численні дослідження.

Мета нашої праці – проаналізувати вплив вмісту вуглецю, структури та навантажень на наводнювання сталей у сірководневих середовищах.

Методика експерименту

Дослідження проводили на двох сталях У8 та 45. Їх термічна обробка та опис одержаних структур викладені у попередній статті [26]. Концентрацію поглиненого водню визначали методом вакуумної екстракції за підвищених температур [27] після кородування одного зразка відповідної сталі протягом 24, 48, 192, 240, 360, 432, 504, 576, 720 год у розчині NACE [28]. Для визначення температури десорбції різних фракцій водню зразки сталей У8 і 45 різної структури повільно нагрівали і фіксували зміну концентрації абсорбованого водню в часі.

Похибка визначення концентрації водню в сталях V8 та 45 за температур 200, 400, 600 та 800°С, відповідно, становила для $C_{H200} \pm 0,10; \pm 0,16$ ppm, $C_{H400} - \pm 0,12; \pm 0,18$ ppm, $C_{H600} - \pm 0,15; \pm 0,20$ ppm, $C_{H800} - \pm 0,20; \pm 0,25$ ppm. Загальна концентрація водню в сталях дорівнювала сумі концентрацій водню, визначених за різних температур. Опірність сталей корозійному розтріскуванню визначали за статичних навантажень на циліндричних зразках (d=6,4мм) у розчині NACE на установці ZST 3/3. Напруження та час випробувань вибирали за умови відсутності розвитку тріщиноутворення ($\sigma = 300$ МПа, $\tau = 90$ год).

Результати досліджень та обговорення

Сталь У8 з рівноважною перлітною структурою в розчині NACE абсорбує водень, який виділився під час катодної реакції. Його сумарна концентрація (Сн_Σ), визначена екстракцією у вакуумі за 200, 400, 600 та 800 °C, становить 5,7...7,5 ррм, де частка дифузійно-рухливого водню (С_{H200}) досягає ~75%. Аналіз концентрації водню, десорбованого з перлітної сталі У8 за різних температур (рис. 1) свідчить, що більшість його виділяється за температури 200 °C, що відповідає дифузійно-рухливому водню (рис. 1, крива 1). За вищих температур (400, 600 і 800 °C) із високоенергетичних пасток виділяється залишковий водень, концентрація якого уп'ятеро менша ніж С_{H200} (рис. 1, криві 2-4). Спостерігається закономірність, що зі збільшенням температури десорбції від 400 до 800 °C кількість десорбованого

водню зменшується. Для сорбітної структури кількість дифузійно-рухливого водню зростає на ~17...27 %, однак вміст десорбованого водню за вищих температур збільшується у ~3,0 раза порівняно з перлітною. Трооститна і мартенситна структури, порівняно з перлітною, десорбують більше водню в ~2,0 і ~3,0 раза, частка C_{H200} сягає ~78,0 і ~72,0 %, відповідно. Зі зміною структури сталі У8 в послідовності перліт – сорбіт – троостит – мартенсит зростає її дисперсність, збільшується площа поверхні міжзеренних меж. Оскільки високодефектні межі зерен ферит–цементит у структурі перліту мають низькі енергії активації абсорбції водню (18,4 кДж/моль) [23], то збільшується ймовірність його акумуляції у дефектах мікроструктури за переходу від перліту до мартенситу.



Рис. 1. Залежність концентрації водню в сталі У8 з перлітною (*a*), сорбітною (б), трооститною (*b*) і мартенситною (*c*) структурами від часу експозиції у розчині NACE. Температури десорбції, °C: 1–200, 2–400, 3–600, 4–800.

Fig. 1. Dependence of the concentration of hydrogen desorbed at different temperatures on the exposure time of 0,8 % C steel with pearlite (a), sorbite (b), troostite (c) and martensite (d) structures in the NACE solution: 1 - C_{H200}, 2 - C_{H400}, 3 - C_{H600}, 4 - C_{H800}.

Сумарна концентрація водню у сталі 45 з рівноважною ферито-перлітною структурою становить 13,8...19,4 ррт, де частка дифузійно-рухливого водню досягає ~60...75% (рис. 2,*a*). Концентрації водню для сорбітної структури С_{H200} та

С_{НΣ} в ~2,7 раза менші, порівняно зі сталлю ферито-перлітної структури (рис. 2, δ). Частка дифузійно-рухливого водню досягає ~74...79%. Сумарна концентрація водню, визначена екстракцією з трооститу у вакуумі становить 6,5...10,7 ррт, де частка дифузійно-рухливого водню досягає ~60...75% (рис. 2, ϵ). Кількість дифузійно-рухливого водню у мартенситі 3,7...8,8 ррт, що становить ~50...80% від усього абсорбованого (рис. 2, ϵ). Кількість водню, який десорбується за вищих температур для усіх структур сталі 45, зменшується зі збільшенням температури, і за 800 °С його вміст не перевищує ~1 ррт.



Рис. 2. Залежність концентрації водню в сталі 45 з ферито-перлітною (*a*), сорбітною (*б*), трооститною (*в*) і мартенситною (*г*) структурами від часу експозиції у розчині NACE. Температури десорбції, °C: 1–200, 2–400, 3–600, 4–800.

Fig. 2. Dependence of the concentration of hydrogen desorbed at different temperatures on the exposure time of 0,45 % C steel with ferrite-pearlite (a), sorbite (b), troostite (c) and martensite (d) structures in the NACE solution: $1 - C_{H200}$, $2 - C_{H400}$, $3 - C_{H600}$, $4 - C_{H800}$.

Висока концентрація водню, абсорбованого ферито-перлітом, може бути пов'язана з високою дефектністю його структури, в якій велика кількість водню накопичується між пластинами фериту і цементиту, не створюючи значних напружень у гратці [23]. Порівнюючи абсорбцію водню на сталях з різним вмістом вуглецю і структурою, можна зробити висновок, що структура сталей більше впливає на абсорбцію водню, ніж вміст вуглецю. Так сталь ферито-перлітна 45 десорбує вдвічі більше водню, ніж перлітна сталь У8, незважаючи на менший вміст вуглецю. Залежності кількості виділеного водню від часу витримки у розчині NACE пов'язані з утворенням продуктів корозії різної щільності, які впливають на швидкість рекомбінації атомів водню.

Дослідження впливу статичних навантажень ($\sigma = 300$ МПа) на наводнювання сталі У8 у розчині NACE протягом 90 год виявили (табл.1), що концентрація водню найбільше зростає в трооститі – в ~1,8 раза. В перліті та сорбіті вона збільшується в меншій мірі – в ~1,3...1,4 раза. Для мартенситу такі результати не отримано, тому що зразки руйнувалися швидше навіть за нижчих навантажень. Загалом можна зауважити, що зі зростанням ступеня нерівноважності структури вплив статичних навантажень на наводнювання сталі У8 зростає.

Таблиця 1

Вплив статичних навантажень (σ = 300 MПа) на наводнювання сталі У8 у розчині NACE

Table 1

Структура	Навантаження, МПа	CH200	$C^{\sigma}_{H200}/C^{0}_{H200}$	$C_{H\Sigma}$	$C^{\sigma}_{H\Sigma}\!/C^{0}_{H\Sigma}$
Перліт	0	5,3	1,4	7,4	1,3
	300	7,3		9,8	
Сорбіт	0	6,9	1,4	9,1	1,4
	300	9,5		12,7	
Троостит	0	7,4	1,8	9,4	1,8
	300	13,2		16,7	

The influence of static loads ($\sigma = 300$ MPa) on the hydrogenation of 0.8% C steel in the NACE solution

Дослідження впливу статичних навантажень (σ =300 МПа) на наводнювання сталі 45 у розчині NACE протягом 90 год виявили (табл. 2), що напруження менше впливають на її наводнювання, ніж сталі У8. За прикладеного навантаження вміст водню зростає на ~9...15%. У разі переходу від ферито-перлітної та сорбітної структур до трооститної та мартенситної вплив механічних напружень на наводнювання цієї сталі зростає.

Таблиця 2

Вплив статичних навантажень (σ = 300 МПа) на наводнювання сталі 45 у розчині NACE

Table 2

The influence of static loads ($\sigma = 300$ MPa) on the hydrogenation of 0.45% C steel in the NACE solution

Структура	Навантаження, МПа	C _{H200}	$C^{\sigma}_{H200}/C^{0}_{H200}$	$C_{H\Sigma}$	$C^{\sigma}_{H\Sigma}\!/C^{0}_{H\Sigma}$
Ферит-перліт	0	9,0	1,1	14,5	1,1
	300	10,4		16,0	
Сорбіт	0	3,7	1,1	4,7	1,1
	300	4,1		5,4	
Троостит	0	7,4	1,2	11,9	1,3
	300	8,7		9,1	
Мартенсит	0	6,8	1,6	8,8	1,4
	300	10,9		12,7	

Підсумовуючи можна зауважити, що для обох сталей зі збільшенням нерівноважності структури вплив статичних напружень на їх наводнювання зростає.

Висновки

Виявлено вплив структури та вмісту вуглецю у сталях на їх наводнювання. Досліджено, що після корозії сталей у розчині NACE найбільше водню десорбується за 200 °C, що відповідає дифузійно-рухливому водню. Інтенсивність наводнювання сталі У8 підвищується зі збільшенням нерівноважності структури. Частка дифузійно-рухливого водню у загальній його кількості досягає ~65...74% для перлітної, 50...54% сорбітної, 64...78% трооститної і ~67% мартенстної структури. Ферито-перлітна структура сталі 45 абсорбує 19,4 ррт водню, сорбітна, трооститна і мартенситна – менше на 30...50%. Для сталі 45 вміст дифузійнорухливого водню становить ~61...72%, для ферито-перліту, сорбіту – ~74...79%, трооститу – ~61...75% і мартенситу – ~52...85%. Вміст абсорбованого сталлю У8 водню сорбітної, троститної та мартенситної структур, що визначений за температур 400, 600 і 800 °C, зростає, а сталі 45, навпаки, зменшується. З'ясовано, що структура сталей більше впливає на сорбцію водню, ніж вміст вуглецю.

Прикладені статичні навантаження $\sigma = 300$ MPa збільшують вміст абсорбованого сталями водню: найінтенсивніше сталлю У8 сорбітної і трооститної структур. Зі збільшенням нерівноважності структури вплив статичних напружень на наводнювання сталей 45 та У8 зростає.

ЛІТЕРАТУРА

- Khoma M., Vasyliv Kh., Chuchman M. Influence of the hydrogen sulfide concentration on the corrosion and hydrogenation of pipe steels (A Survey). Mater. Sci. 2021. Vol. 57(3). P. 308 – 318. (https://doi.org/10.1007/s11003-021-00546-x).
- 2. *Karpenko V., Kripyakevich R.* Influence of hydrogen on the properties of steel. Moscow: Metallurgizdat, 1962. 196 p. (in Russian).
- 3. *Pokhmursky V.I., Fedorov V.V.* Influence of hydrogen on diffusion processes in metals. Lviv: Ed. FMI NAS of Ukraine, 1998. 208 p. (in Ukrainian).
- Pokhmurskii V., Vasyliv Ch., Vynar V., Holovchuk M., Ratska N. Influence of electrolitic hydrogenation on tribological behavior of armco-iron and niobium as model materials with bcc lattice. Second Ukrainian-Greek Symposium on Fracture Mechanics of Materials and Structures. 3–7 October 2011, Lviv, 2011. P. 95–98.
- Monnot M., Nogueira R., Roche V. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 394. P. 132–141. (https://doi.org/10.1016/j. apsusc.2016.10.072).
- Khoma M.S.. Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media. Mater. Sci. 2010. Vol. 46(2). P. 190–200. (https://doi.org/10.1007/s11003-010-9277-1).
- 7. *Genchev G., Erbe. A.* Sour gas corrosion corrosion of steels and other metallic materials in aqueous environments containing H₂S. Reference module in chemistry, molecular sci. and chem. eng., 2017. P. 221–231. (https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11546-X).
- 8. *Hedges B., Sprague K.* A review of monitoring and inspection techniques for CO₂&H₂S corrosion in oil&gas production facilities. NACE Corrosion, 2006. Paper no. 06120. (https://doi.org/10.4314/njtd.v14i2.5).
- Radkevych O., Pokhmurs'kyi V. Influence of hydrogen sulfide on the serviceability of materials of gas field equipment. Materials Science. 2001. Vol. 37. P. 319–332. (https://doi.org/10.1023/A:1013275129001).

- Smith S., Joosten M. Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oil field environments. NACE Corrosion, 2006. Paper no. 06115.
- Kawashima A., Hashimoto K., Shimodaira S. Hydrogen electrode reaction and hydrogen embrittlement of mild steel in hydrogen sulfide solutions. Corrosion. 1976. Vol. 32(8). P. 321– 331. (https://doi.org/10.5006/0010-9312-32.8.321).
- 12. Berkowitz B.J., Horowitz H.H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel. J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129(3), p. 468. (https://doi.org/10.1149/1.2123882).
- Woodtli J., Kieselbach R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Eng. Fail. Anal. 2000. Vol. 7(6). P. 427-450. (https://doi.org/10.1016/S1350-6307(99)00033-3).
- Moraes F., Bastian F., Ponciano J. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNSG41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment. Corros. Sci. 2005. Vol.47(6). P. 1325–1335. (https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.033).
- Monnot M., Nogueira R., Roche V., Berthomé G., Chauveau E., Estevez R., Mantel M. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 394. P. 132–141. (https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.072).
- Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. Metall. Trans. A. 1980. Vol.11(6). P. 861–890. (https://doi.org/10.1007/BF02654700).
- Noh H.S., Kang J.H., Kim K.M., Kim S.J. The effect of carbon on hydrogen embrittlement in stable Cr-Ni-Mn-N austenitic stainless steels. Corros. Sci. 2017. Vol. 124. P. 63-70. (https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.004).
- Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metall. 1970. Vol. 18(1). P. 147–157. (https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7).
- Wang M.Q., Akiyama E., Tsuzaki K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. Corros. Sci. 2007. Vol. 49(11). P. 4081–4097. (https://doi.org/ 10.1016/j.corsci.2007.03.038).
- Vasyliv Ch.B., Vynar V.A., Shirokov V.V., Ratska N.B., Arendar L.A., Khlopyk O.P. Tribological behavior of iron-carbon alloys under the influence of diffusive and residual hydrogen. Naukovi notatki. 2017. Vol. 59. P. 32–37. (in Ukrainian).
- Khoma M., Chuchman M., Antoshchak I., Ivashkiv V., Datsko B., Lychkovs 'ky E. Corrosion and hydrogenation of 09G2S steel in hydrogen-sulfide media at elevated temperatures and pressures. Mater. Sci. 2016. Vol. 51(5). P. 659–665. (https://doi.org/10.1007/s11003-016-9888-2).
- Kim W.K., Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. Corros. Sci. 2008. Vol. 50(12). P. 3336–3342. (https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030).
- Pokhmurskyi V.I., Vasyliv Ch.B., Vynar V.A., Ratska N.B., Arendar L.A., Kulyk I. The influence of hydrogen on the structure, mechanical and tribological properties of the surface layers of ferritepearlitic steels. Naukovi notatki. 2016. Vol.53. P. 119–125. (in Ukrainian).
- Chan S., Charles J. Effect of carbon content on hydrogen occlusivity and embrittlement of ferrite– pearlite steels. Materials science and technology. 1986. Vol. 2(9) P. 956–962. (https://doi.org/ 10.1179/mst.1986.2.9.956).
- Sauvage X., Ivanisenko Y. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation. J. Mat. Sci. 2007. Vol. 42(5). P. 1615–1621. (https://doi.org/10.1007/s10853-006-0750-z).
- Khoma M., Halaichak S., Ivashkiv V., Chuchman M., Maksishko Yu. Influence of iron sulfides on rate of oxidation-reduction processes on steels different structures in chloride-acetate solutions. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2019. Vol. LVI. P. 71–79. (https://doi.org/10.37827/ ntsh.chem.2019.56.071).
- 27. *Chuchman M.R.* Hydrogenation of pipe steels under the action of static and cyclic stresses in hydrogen sulphide environment. Fiz.-Khim. Mekh. Mater. 2014. P. 163–168. (in Ukrainian).

 NACE Standard TM0177-96 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments. (Houston, TX: NACE).

SUMMARY

Myroslav KHOMA, Svitlana HALAICHAK, Bohdan DATSKO, Marian CHUCHMAN

RESEARCH OF PROCESSES OF HYDROGENATION OF CARBON STEEL OF DIFFERENT STRUCTURES IN HYDROGEN SULPHIDE ENVIRONMENTS

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine Naukova str., 5, 79601 Lviv, Ukraine e-mail: svityliagolovey@gmail.com

The effect of applied static loads, structure, and carbon content in steels on their hydrogenation was investigated in the paper. The content of absorbed hydrogen was determined by the method of vacuum extraction at temperatures of 200, 400, 600 and 800 °C for 720 hours, after corrosion in the NACE solution. It was shown that the hydrogenation of 0.8% C steel in the number of structures: pearlite, sorbite, troostite and martensite increased. The ferrite-pearlite structure of 0.45% C steel was the most intensively hydrogenation (19.4 ppm), sorbitic, troostitic and martensitic – less by 30...50%. The main contribution to the absorbed hydrogen was made by diffusive-mobile hydrogen. Its share in the total amount of absorbed reached~65...74% for pearlitic, 50...54% sorbitic, 64...78% troostitic and ~67% martensitic U8 steel structure. For steel 45, it is ~61...72% for ferrite-pearlitic, -74...79% sorbitic, troostitic, and martensitic and martensitic robitic, and martensitic structures of 400, 600, and 800 °C totel with sorbitic, troostitic, and martensitic structures of 400, 600, and 800 °C totereased, while that of steel 45, on the contrary, decreased. This indicated the greater strength of the hydrogen-metal bond in 0.8% C steel. Therefore, the structure of steels affects the sorption of hydrogen more than the carbon content.

Applied static loads $\sigma = 300$ MPa increased the content of hydrogen absorbed by steels by ~9...15%. On 0.8% C steel, this manifests itself more significantly $-C^{\sigma}_{H\Sigma}/C^{0}_{H\Sigma} = 1.3...1.8$. As the imbalance of the structure increased, the resistance of steels to corrosion cracking under static loads decreased. This was determined by the dispersity of the structure and the morphology of sulfide films, which are formed during the corrosion of steels in the NACE solution. Therefore, static loads most contributed to the hydrogenation of 0.8% C steel with a troostite structure, and 0.45% C – troostite and martensite.

Keywords: steel, structure, hydrogen sulfide, hydrogenation, static loads.

Стаття надійшла: 07.07.2022. Після доопрацювання: 12.08.2022. Прийнята до друку: 30.09.2022.