

*Мирослав ХОМА, Світлана ГОЛОВЕЙ, Василь ІВАШКІВ*

## **ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА ПЕРЕТІКАННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ НА АРМКО-ЗАЛІЗІ**

*Фізико-механічний інститут ім.Г.В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: khoma@ipm.lviv.ua*

*Myroslav KHOMA, Svitlana GOLOVEI, Vasyl IVASHKIV*

## **THE INFLUENCE OF IRON SULFIDES ON THE COURSE OF ELECTRODE REACTIONS ON ARMCO-IRON**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060. E-mail: khoma@ipm.lviv.ua*

### **ABSTRACT**

Anode oxidation of Armco-iron in alkaline environments pass to form a compound Fe (II) and Fe (III). In the case of hydrogenation of sample peak that meets the oxidation Fe (II) oxidation of coincides with the peak of desorbed hydrogen. Formed on the surface of Armco-iron sulphides of FeS, FeS<sub>2</sub> and Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> and established their influence on the overvoltage of hydrogen and corrosion rate in freely aerated 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + 5% NaCl solution.

**KEY WORDS:** *iron sulfide, corrosion, armco-iron, over-voltage, potential of corrosion.*

### **ВСТУП**

Експлуатація газонафтопроводів за наявності сірководню призводить до пришвидшеного їх руйнування внаслідок корозії та наводнювання сталей [1-3]. Розвиток цих процесів у великій мірі залежить від складу середовища та сульфідвмісних продуктів корозії, що формуються на поверхні металів.

У середовищах, що містять сірководень, на поверхні сталей можливе утворення низки сульфідів загальною формулою Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Їх структура та захисні властивості залежать від умов утворення та концентрації H<sub>2</sub>S. У водних розчинах за концентрацій H<sub>2</sub>S до 2,0 мг/л сульфідна плівка складається з триоліту FeS і піриту FeS<sub>2</sub>. За C(H<sub>2</sub>S) = 2...20 мг/л з'являється невелика кількість канзиту Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [4]. За C(H<sub>2</sub>S) > 20 мг/л у продуктах корозії переважає канзит. Сульфіди різного складу і структури по-різному можуть впливати на перетікання катодних та анодних процесів, які визначають швидкість корозії. У сірководневих середовищах спостерігається наводнювання металів, що призводить до їх окрихчення та прискореного руйнування під механічними напруженнями. На це буде істотно впливати наявність на їх поверхні сульфідвмісних продуктів корозії, які можуть змінювати кінетику виділення водню, зокрема, швидкість реакцій його каталітичної чи електрохімічної десорбції.

Мета даної роботи – на поверхні армко-заліза сформувати сульфіди різного складу і вивчити їх вплив на перетікання електродних реакцій, зокрема, на реакцію виділення водню.

### **МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ**

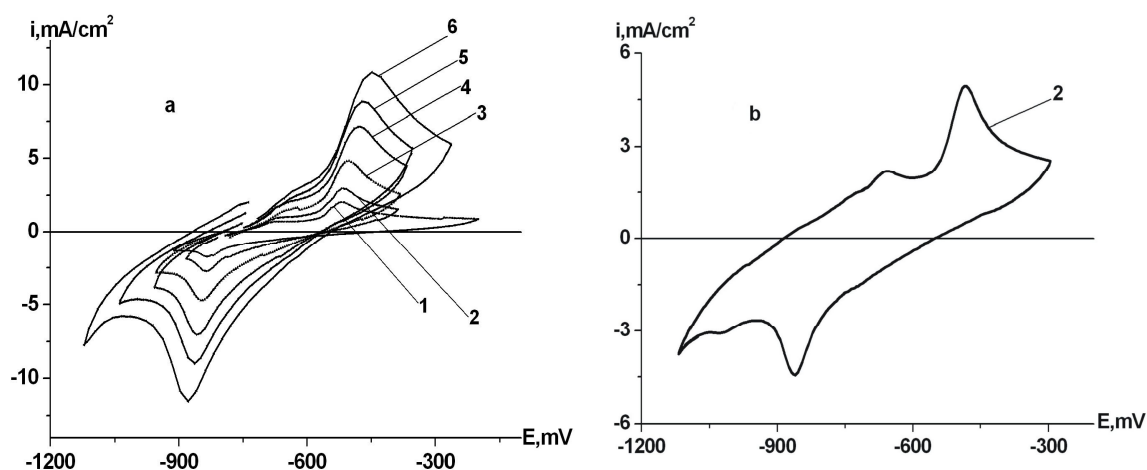
Вольтамперні дослідження проводили у розчинах: 0,1 М Na<sub>2</sub>S, 4,0 М NaOH та вільно-аерованому 0,5%-ий CH<sub>3</sub>COOH + 5%-ий NaCl. Робочий електрод – армко-залізо. Швидкість розгортки за потенціодинамічної поляризації  $s = 1, 5, 10, 25, 50, 75$  і 100 мВ/с. Використовували потенціостат ІРС-Pro з триелектродною коміркою. Електродні потенціали вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина.

Сульфіди FeS, FeS<sub>2</sub> та Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> на поверхні армко-заліза формували за анодної поляризації упродовж однієї години у розчинах з концентраціями сірководню 1, 10 і 100 мг/л та рН 3,2,

pH 7,2 і pH 11,2 відповідно [4]. Далі зразки промивали дистильованою водою, висушували ацетоном і вивчали їх вольтамперні характеристики в ацетатно-хлоридних розчинах, що є основою середовища NACE [5]. Концентрацію сірководню визначали йодометричним титруванням [6].

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

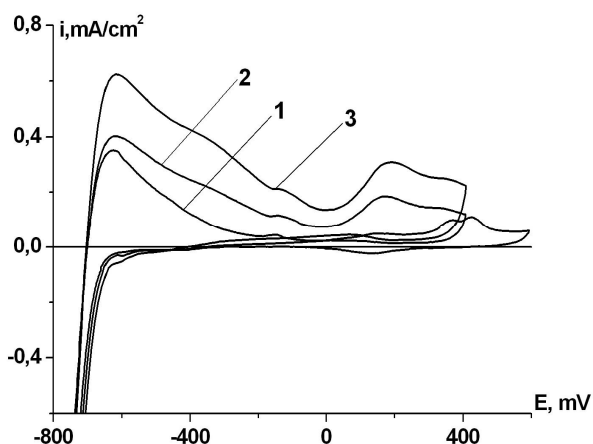
Для визначення природи окисно-відновних реакцій, що перетікають на армко-залізі, виконані поляризаційні дослідження у розчинах 4,0 М NaOH та 0,1 М Na<sub>2</sub>S. На циклічних вольтамперограмах за відсутності сульфідів спостерігаються два анодні піки за  $\sim E = -700$  мВ та  $\sim E = -500$  мВ (рис. 1 а), які чітко прослідковуються за швидкості розгортки  $s = 10$  мВ/с, де співвідношення їх висоти невелике (рис. 1 б). Вони можуть відповідати реакціям окиснення заліза до Fe(III) до Fe(II) з подальшим утворенням гідроксидів, а катодний – реакції відновлення сполук Fe(III) до Fe(II) [7].



**Рис. 1.** Циклічні вольтамперограми армко-заліза у розчині 4,0 М NaOH за швидкостей розгортки: 1 – 5 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 25 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 75 мВ/с; 6 – 100 мВ/с.

**Fig. 1.** Cyclic Volt-ampere curves of armco-iron in 4.0 M NaOH solution of speeds of scanning: 1 – 5 mV/s; 2 – 10 mV/s; 3 – 25 mV/s; 4 – 50 mV/s; 5 – 75 mV/s; 6 – 100 mV/s.

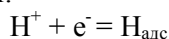
За циклічної вольтамперометрії часто починають поляризацію з потенціалів, за яких відновлюється водень і може проходити його абсорбція й наводнювання електрода. За подальшої анодної поляризації десорбований водень окиснюється і дає пік на вольтамперограмі. Для уточнення цього питання досліджували платиновий електрод і наведений зразок армко-заліза у розчині 4,0 М NaOH за швидкостей розгортки потенціалу 10, 25, 50 мВ/с (рис. 2).

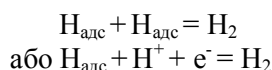


**Рис. 2.** Циклічні вольтамперограми платини у розчині 4,0 М NaOH за швидкостей розгортки: 1 – 10 мВ/с; 2 – 25 мВ/с; 3 – 50 мВ/с.

**Fig. 2.** Cyclic Volt-ampere curves of platinum in 4,0 M NaOH solution of speeds of scanning: 1 – 10 mV/s; 2 – 25 mV/s; 3 – 50 mV/s.

На платині вольтамперні криві знімали, починаючи з потенціалу  $E = -1500$  мВ, за якого протікає відновлення водню за реакціями:



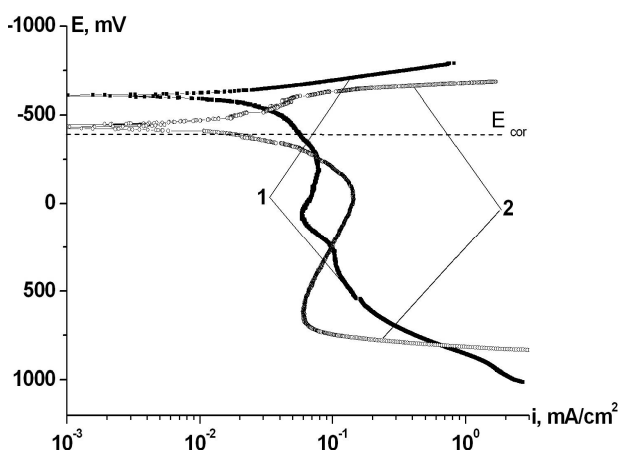


Адсорбований атомарний водень надалі абсорбується платиною.

Анодне окиснення платини можливе, починаючи з потенціалів  $\sim E = 200$  мВ, тому одержаний пік за потенціалу  $\sim E = -600$  мВ, найбільш імовірно, відповідає реакції окиснення водню, що десорбується з металу. Дослідження попередньо наводненого армко-заліза у лужному розчині показали значення потенціалів піків реакції окиснення водню у межах  $\sim E = -650 \dots -750$  мВ, що практично не відрізняється від потенціалів від'ємнішого піка ненаводненого зразка, однак струми піків наводненого зразка є більшими. Отже, в означених межах потенціалів може перетікати реакція окиснення водню, абсорбованого металом. Щоб нівелювати вплив наводнювання за катодних струмів, вольтамперні залежності знімали від потенціалу  $E = -700$  мВ. У цьому випадку зафіксовано анодні піки, струми яких є значно менші, ніж на рис. 1. Це свідчить про те, що анодний пік за  $\sim E = -700$  мВ може відповідати накладанню двох реакцій – окиснення заліза та абсорбованого водню.

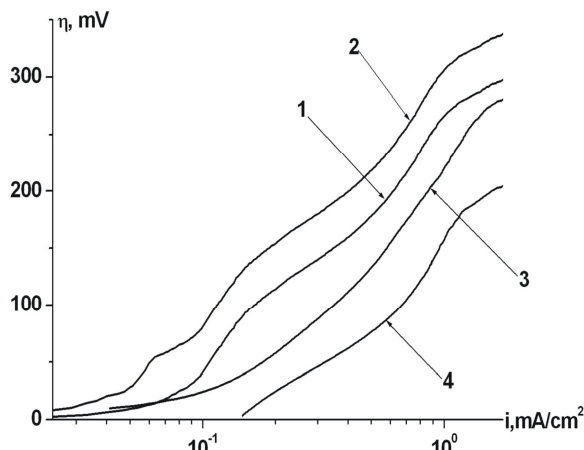
При зміні напрямку розгортки після першого анодного піка, катодний зникає, отже, він не пов'язаний з відновленням сполук Fe(II) і може відповідати відновленню  $\gamma\text{-FeOOH}$  до  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Для встановлення впливу сульфід-іонів на перетікання електродних реакцій на поверхні армко-заліза знято анодну криву в розчині натрію сульфіді концентрацією 0,1 М. Потенціали корозії у розчині лугу та сульфіді є однаковими ( $\sim E = -400$  мВ), однак характер кривих є різним (рис. 3): у розчині NaOH на поляризаційній кривій спостерігається активне розчинення заліза з подальшим утворенням гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  і область пасивації аж до потенціалу виділення кисню. У розчині сульфіді пасивація електрода протікає швидше і характеризується меншими струмами, що свідчить про участь сульфід-іонів. Надалі за  $\sim E = 50$  мВ сульфіді трансформуються в іншу форму з нижчими захисними властивостями.



**Рис. 3.** Вольтамперні криві армко-заліза за швидкості розгортки 1 мВ/с у розчинах:  
1 –  $\text{C}(\text{NaOH}) = 4,0$  М; 2 –  $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1$  М.

**Fig. 3.** Volt-ampere curves of armco-iron of speeds of scanning 1 mV/s in solutions:  
1 –  $\text{C}(\text{NaOH}) = 4,0$  М; 2 –  $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1$  М.

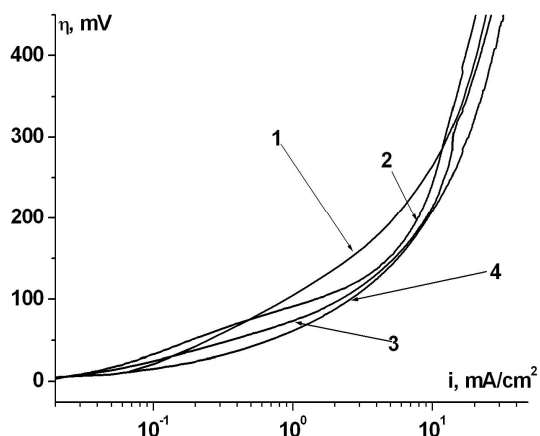


**Рис. 4.** Перенапруга катодних процесів у розчині 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%$   $\text{NaCl} + \text{O}_2$ :  
1 – Fe; 2 – Fe- $\text{FeS}_2$ ; 3 – Fe- $\text{eS}$ ; 4 – Fe- $\text{Fe}_9\text{S}_8$ .

**Fig. 4.** Over-voltage of katodic processes in 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%$   $\text{NaCl} + \text{O}_2$  solution:  
1 – Fe; 2 – Fe- $\text{FeS}_2$ ; 3 – Fe- $\text{FeS}$ ; 4 – Fe- $\text{Fe}_9\text{S}_8$ .

Для встановлення впливу сульфідів заліза на перетікання електродних реакцій були сформовані сульфіді на поверхні армко-заліза наступного складу: пірит  $\text{FeS}_2$ , триоліт  $\text{FeS}$  і канзит  $\text{Fe}_9\text{S}_8$ . Їх електрохімічні характеристики визначали у вільноаерованому розчині 0,5%-ий  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%$ -ий  $\text{NaCl}$  (рис. 4; 5). За потенціалів корозії на всіх електродах протікає киснева деполаризація. Її швидкість найбільша на електроді Fe- $\text{FeS}_2$  і найменша на Fe. Загалом наявність на поверхні  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$  та  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  підвищує швидкість цього процесу в  $\sim 2,1$ ,  $1,5$  та  $1,3$  рази порівняно із армко-залізом за відсутності на поверхні сульфідів (рис. 4).

За потенціалів корозії швидкість анодних процесів на електродах Fe- $\text{FeS}$  та Fe- $\text{FeS}_2$  менша в  $\sim 2,6$  та  $4,7$  рази, ніж на армко-залізі без сульфідів, а на електроді Fe- $\text{Fe}_9\text{S}_8$  вона більша в  $\sim 1,5$  рази (рис. 5).



**Рис. 5.** Перенапряга анодних процесів у розчині 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$ :

1 – Fe; 2 – Fe–FeS<sub>2</sub>; 3 – Fe–FeS; 4 – Fe–Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

**Fig. 5.** Over-voltage of anodic processes in 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$  solution:

1 – Fe; 2 – Fe–FeS<sub>2</sub>; 3 – Fe–FeS; 4 – Fe–Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

Встановлено, що найнижча перенапряга виділення водню у вільноаерованому розчині 0,5%-ий  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%$ -ий  $\text{NaCl}$  спостерігається на сталях з плівкою канзиту ( $\sim \eta = 10$  мВ). Формування на поверхні сталей триоліту перенапрягу виділення водню не змінює:  $\sim \eta = 100$  мВ. За наявності на поверхні сталей піриту вона є найбільшою ( $\sim \eta = 150$  мВ). Отже, швидкість виділення водню і його кількість на поверхні металів будуть найбільшими за наявності у продуктах корозії канзиту.

Загалом швидкість корозії армко-заліза та електродів Fe–FeS та Fe–FeS<sub>2</sub> у вільноаерованому розчині 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -ий + 5%-ий  $\text{NaCl}$  протікає за анодного контролю і дорівнює  $\sim 0,040$  та  $0,022$   $\text{mA/cm}^2$ , а електродів Fe та Fe–Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> – за катодного і дорівнює  $\sim 0,042$  та  $0,054$   $\text{mA/cm}^2$  відповідно. За наявності на поверхні сталей сульфідів FeS швидкість корозії армко-заліза не змінюється, FeS<sub>2</sub> зменшується майже в  $\sim 2$  рази, а Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> зростає в  $\sim 1,3$  рази.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у розчині лугу за  $\sim E = -700$  мВ та  $\sim E = -500$  мВ перетікають реакції окиснення заліза до Fe (II) та Fe(III) з подальшим утворенням гідроксидів. У разі наводнення електрода за циклічної вольтамперометрії пік анодного окиснення адсорбованого водню співпадає з піком окиснення армко-заліза до Fe (II).

2. Утворені на поверхні армко-заліза сульфідів, триоліт та пірит FeS, FeS<sub>2</sub>, збільшують перенапрягу катодного відновлення водню, а канзит Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> – її зменшує.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Круцан Г.М. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій. – Київ: Наук. думка, 1995. – 262 с.
2. Хома М.С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – 37, № 2. – С. 56.
3. Радкевич О.І., Похмурський В.І. Вплив сірководню на роботу здатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – 37, № 2. – С. 157-169.
4. Sardisco J.B., Pitts R.E. Corrosion of iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-system. Composition and protectiveness of the sulphide film as a function of pH // Corrosion. – 1965. – V.21, No 11. – P. 350-354.
5. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments: NACE Standard TM-0177-90. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
6. ГОСТ 22387.2-97 Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
7. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Гладченко Н.А., Копач С.В. Исследование электрохимических свойств композитных электродов Fe/Fe(OH)<sub>2</sub>/KOH // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 136-137.