

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є. О. ПАТОНА**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

УДК 621.643:620.194.22

ЛІСОВИЙ ПАВЛО ЕДУАРДОВИЧ

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТІЙКІСТЬ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТО-
ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ ТА ЇХ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ У НЕЙТРАЛЬНОМУ
ГРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ**

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ П.Е. Лісовий

Науковий керівник: д.т.н., с. д. Ниркова Л. І.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Лісовий П.Е. Стійкість низьколегованих трубних сталей ферито-перлітного класу та їх зварних з'єднань у нейтральному ґрунтовому середовищі за катодної поляризації. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2023.

В дисертаційній роботі виконано актуальне науково-практичне завдання – визначено стійкість сталей ферито-перлітного класу, з яких побудовані магістральні газопроводи України, 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань, проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В.

Газотранспортна система України включає мережу магістральних газопроводів довжиною приблизно 40 тисяч км, в основному підземного прокладання. Для їх захисту від ґрунтової корозії застосовують комплексний протикорозійний захист (захисними полімерними покриттями та електрохімічний – наведенням катодної поляризації). Це дає змогу знизити швидкість корозії сталі до технічно допустимого рівня (менше 0,01 мм/рік).

В основоположному документі щодо захисту магістральних трубопроводів від корозії ДСТУ 4219 встановлено діапазон захисних потенціалів від -0,850 В до -1,150 В (відносно мідносульфатного електроду порівняння, що відповідає потенціалам від -0,750 до -1,050 В відносно хлоридсрібного електроду). Але досвід експлуатації показує, що навіть при підтримуванні потенціалу в цьому діапазоні не виключена імовірність розвитку різних видів корозії, найнебезпечнішим з яких є корозійне розтріскування. Імовірно, що й рівень потенціалу катодного захисту також по-різному впливатиме на розвиток цього явища.

Проблема корозійного розтріскування гостро стоїть в світі з 60-х років минулого сторіччя, і наслідки техногенних аварій на газопроводах, спричинені корозійним розтріскуванням, торкаються безпеки людей та екології на значних територіях. Частка аварій, спричинена корозійним розтріскуванням досягає 40%. Враховуючи небезпеку та масштабність корозійного розтріскування, важливість детальнішого вивчення корозійного розтріскування магістральних газопроводів зі сталей ферито-перлітного класу в умовах катодного захисту є актуальною.

Мета роботи – визначити стійкість сталей ферито-перлітного класу, з яких побудовані магістральні газопроводи України, 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань, проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В відносно хлоридсрібного електроду порівняння.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розширено уявлення про стійкість сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі, з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації, яке полягає у тому, що залежно від рівня катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,05 В корозійне розтріскування відбувається за механізмами локального анодного розчинення, водневого розтріскування або змішаним, а діапазони потенціалів дії зазначених механізмів відрізняються для сталей різного хімічного складу.

2. Вперше встановлені границі діапазонів потенціалів, за яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування сталей ферито-перлітного класу модельному ґрунтовому електроліті NS4 в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів. Для сталей 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ змішаний механізм реалізується в діапазонах: від -0,850 В до -1,000 В, від -0,800 В до -0,980 В, від -0,750 до -1,050 В, відповідно. За потенціалів

позитивніших нижньої границі діє механізм локального анодного розчинення, від'ємніше верхньої границі – водневого розтріскування.

3. Вперше встановлено, що зварні з'єднання зі сталі 10Г2ФБ не схильні до корозійного розтріскування за водневим механізмом в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,05 В у модельному ґрунтовому електроліті NS4. Руйнування зварного з'єднання відбувається по основному металу, що доведено металографічними дослідженнями та узгоджується з випадками корозійного розтріскування на магістральних газопроводах.

4. Вперше встановлена правомірність застосування коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , введеного для основного металу, для порівняльного оцінювання стійкості бездефектних зварних з'єднань.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Удосконалено комплексну методику прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування в частині вольтамперометричного визначення діапазону потенціалів зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків із застосуванням комп'ютерної програми аналізу зображень.

2. Розроблено лабораторний стенд для визначення швидкості залишкової корозії трубної сталі за катодної поляризації, що дає змогу встановити значення мінімального потенціалу, за якого досягається технічно достатній захисний ефект (0,01 мм/рік).

3. Встановлено, що корозійне розтріскування за водневим механізмом, яке є найнебезпечнішим чинником руйнування магістральних газопроводів, у модельному ґрунтовому електроліті NS4 для сталей 09Г2С та 17Г1С починається за потенціалів, від'ємніших -0,980 В та -1,000 В, відповідно, що нижче за абсолютним значенням нормованого ДСТУ 4219 максимального захисного потенціалу. На відміну від зазначених сталей, для 10Г2ФБ, легованої ванадієм та ніобієм, корозійне розтріскування за водневим механізмом

починається за потенціалів, від'ємніших максимального захисного $-1,05$ В, що обумовлено наявністю більшої кількості легувальних елементів.

У першому розділі наведено огляд літературних джерел щодо особливостей корозійного розтріскування підземних магістральних газопроводів. Розглянуто механізм корозії сталі в ґрунті, способи захисту підземних газопроводів від ґрунтової корозії, дано визначення явища корозійного розтріскування, визначено чинники, які його спричиняють. Обговорено корозійне розтріскування низьколегованих трубних сталей ферито-перлітного класу в умовах катодної поляризації, вплив електролітичного наводнювання та вплив рівня потенціалу катодного захисту на корозійне розтріскування.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів досліджень, наведено методики досліджень. У роботі досліджено низьколеговані сталі ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ та зварне з'єднання зі сталі 10Г2ФБ. Застосовували такі методи: деформацію з малою швидкістю 10^{-6} с⁻¹, вольтамперометрію, потенціометрію, визначення електролітичного наводнювання сталі за катодної поляризації, оптичну мікроскопію, сканувальну електронну мікроскопію, візуальний огляд, графічно-аналітичні методи.

У третьому розділі удосконалено розроблену в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона комплексну методику, що застосовується для прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування в лабораторних умовах. Методику удосконалено в частині вольтамперометричного визначення діапазону потенціалів зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків після корозійно-механічних випробувань із застосуванням комп'ютерної програми аналізу зображень.

У четвертому розділі наведено результати дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С та 17Г1С проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за

катодної поляризації. Підтверджено, що корозійне розтріскування сталей 09Г2С та 17Г1С залежно від потенціалу катодної поляризації перебігає за різними механізмами: локального анодного розчинення, водневого розтріскування або змішаним механізмом. Корозійне розтріскування досліджених сталей за змішаним механізмом, коли починається проникнення водню в сталь, відбувається за різних потенціалів: для сталі 09Г2С за потенціалу $-0,850$ В, 17Г1С за потенціалу $-0,800$ В. Корозійне розтріскування за водневим механізмом, яке є найнебезпечнішим чинником руйнування магістральних газопроводів для сталі 09Г2С починається за потенціалів від'ємніше $-0,980$ В, для сталі 17Г1С – від'ємніше $-1,000$ В, що підтверджено результатами оцінювання схильності до корозійного розтріскування за коефіцієнтом K_s , сканувальної електронної мікроскопії та комп'ютерної програми аналізу поверхні руйнування.

У п'ятому розділі представлені результати дослідження стійкості низьколегованої сталі 10Г2ФБ, легованої ванадієм та ніобієм, та її зварного з'єднання, проти корозійного розтріскування у у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації. Відзначено розширення діапазону дії змішаного механізму корозійного розтріскування для цієї сталі від $-0,750$ до $-1,050$ В, який становить $0,300$ В, на відміну від сталей 09Г2С та 17Г1С, для яких діапазон змішаного механізму дорівнює $0,150$ та $0,180$ В, відповідно. Корозійне розтріскування за водневим механізмом для сталі 10Г2ФБ починається за найбільш від'ємного потенціалу, $-1,050$ В порівняно зі сталями 09Г2С та 17Г1С. Встановлено, що в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від $-0,750$ В до $-1,050$ В схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання сталі 10Г2ФБ нижче, ніж для основного металу: K_s змінюється від $1,0$ до $1,03$; зварні з'єднання не схильні до корозійного розтріскування за водневим механізмом в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від $-0,750$ до $-1,05$ В. Руйнування зварного з'єднання відбувається по основному металу, що доведено металографічними дослідженнями та узгоджується з випадками корозійного розтріскування на

магістральних газопроводах. Встановлено правомірність застосування коефіцієнту K_S , введеного для основного металу, для оцінювання схильності до корозійного розтріскування зварного з'єднання.

Ключові слова: низьколеговані сталі ферито-перлітного класу, зварне з'єднання, потенціометрія, вольтамперометрія, деформація з малою швидкістю, оптична мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія, цифровий аналіз зображень, наводнювання, корозійне розтріскування.

ABSTRACT

Lisovyi P.E. The durability of low-alloy ferrite-pearlite class pipe steels and their welded joints in a neutral soil environment under cathodic polarization. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

The thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy on the specialty 132 Materials Science (13 – Mechanical Engineering). – E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

The actual scientific and practical problem is performed in the dissertation work - the resistance of ferrite-pearlite class steels, which are used in the main gas pipelines of Ukraine, 09G2S, 17G1S, 10G2FB, and welded joints, against stress-corrosion cracking in a near-neutral pH soil environment (model soil electrolyte NS4) under cathodic polarization in the standardized DSTU 4219 range of protective potentials from -0.750 to -1.050 V was determined.

The gas transportation system of Ukraine includes a network of main gas pipelines approximately 40.000 km long, mostly underground. To protect them from soil corrosion, complex anti-corrosion protection is used (protective polymer coatings and electrochemical protection – applying the cathodic polarization). This makes it possible to reduce the corrosion rate of steel to a technically acceptable level (less than 0,01 mm/year).

In the fundamental document on the protection of main pipelines from corrosion, DSTU 4219, the range of protective potentials from -0,850 V to -1,150 V (relative to the copper sulfate reference electrode, which corresponds to potentials

from -0,750 to -1,050 V relative to the silver chloride electrode) is established. But operational experience shows that even when the potential is maintained in this range, the possibility of the development of various types of corrosion is not excluded, the most dangerous of which is stress-corrosion cracking. It is likely that the level of cathodic protection potential will also have a different effect on the development of this phenomenon.

The problem of stress-corrosion cracking has been acute in the world since the 60s of the last century, and the consequences of man-made accidents on gas pipelines caused by stress-corrosion cracking affect the safety of people and the environment in large areas. The part of accidents caused by stress-corrosion cracking reaches 40 %. Considering the danger and scale of stress-corrosion cracking, the importance of a more detailed study of the stress-corrosion cracking of main gas pipelines made of ferrite-pearlite-class steels under cathodic protection conditions is relevant.

The purpose of the work is to determine the resistance of the ferrite-pearlite classes of steels, which are used in the main gas pipelines of Ukraine, 09G2S, 17G1S, 10G2FB, and welded joints, against corrosion cracking in a soil environment with a pH close to neutral (model soil electrolyte NS4), under cathodic polarization conditions in the normalized DSTU 4219 range of protective potentials from 0,750 to -1,050 V relative to the silver chloride reference electrode.

Scientific novelty of the obtained results.

1. The concept of the resistance of ferrite-pearlitic steels of the 09G2S, 17G1S, and 10G2FB classes against stress-corrosion cracking in a near-neutral pH soil environment (model soil electrolyte NS4) under cathodic polarization has been expanded, which consists in the fact that depending on the level of cathodic polarization in the normalized DSTU 4219 range of protective potentials from -0,750 to -1,05 V, stress-corrosion cracking occurs by the mechanisms of local anodic dissolution, hydrogen cracking, or mixed, and the potentials ranges of these mechanisms differ for steels of different chemical composition.

2. For the first time, the limits of the potential ranges at which the stress-corrosion cracking mechanism of ferrite-pearlite class steels in the model soil

electrolyte NS4 in the normalized DSTU 4219 range of protective potentials changes. For steels 09G2S, 17G1S and 10G2FB, the mixed mechanism is implemented in the ranges: from -0,850 V to -1,000 V, from -0,800 V to -0,980 V, from -0,750 to -1,050 V, respectively. At potentials more positive than the lower limit of that ranges, the mechanism of local anodic dissolution operates, and at potentials more negative than the upper limit of that ranges – hydrogen cracking occurs.

3. It was established for the first time that welded joints of 10G2FB steel are not susceptible to stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism in the range of protective potentials from -0,750 to -1,05 V normalized by DSTU 4219 in the NS4 solution. The breaking of the welded joint occurs on the base metal, which is proven by metallographic studies and is consistent with cases of stress-corrosion cracking on main gas pipelines.

4. For the first time, the legality of using the coefficient of susceptibility to stress-corrosion cracking K_S , introduced for the base metal, for the comparative assessment of the stability of defect-free welded joints has been established.

Practical significance of the obtained results.

1. The comprehensive methodology of the accelerated research on the resistance of low-alloy steels of the ferrite-pearlite class against stress-corrosion cracking has been improved in terms of voltammetric determination of the range of potentials for the stress-corrosion cracking mechanism change, the residual corrosion, and the estimation of the fraction of the brittle component in specimen fractures using a computer image analysis program.

2. A laboratory stand was developed to determine the residual corrosion rate of pipe steel under cathodic polarization, which makes it possible to establish the value of the minimum potential at which a technically sufficient protective effect is achieved (0.01 mm/year).

3. It was established that stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism, which is the most dangerous factor in the destruction of main gas pipelines, in the NS4 model soil electrolyte for 09G2S and 17G1S steels begins at potentials more negative than -0,980 V and -1,000 V, respectively, which is lower

than the absolute value of the standardized DSTU 4219 maximum protective potential. Unlike these steels, for 10G2FB alloyed with vanadium and niobium, stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism begins at potentials more negative than the maximum protective $-1,05\text{ V}$, which is due to the presence of a larger number of alloying elements.

The improved technique was used during the study of the causes and breaking mechanism of main gas pipelines of Ukraine in 2020-2021 for the LLC «Gas Transmission System Operator of Ukraine».

The first chapter provides an overview of literature sources on the features of stress-corrosion cracking of underground main gas pipelines. The corrosion mechanism of steel in the soil, methods of protecting of underground gas pipelines from soil corrosion are considered, the phenomenon of stress-corrosion cracking is defined, and the factors that cause it are determined. Stress-corrosion cracking of low-alloy ferrite-pearlite class pipe steels under conditions of cathodic polarization, the effect of electrolytic hydrogenation and the effect of the level of cathodic protection potential on stress-corrosion cracking are discussed.

In the second section, the choice of research objects is substantiated, and research methods are given. In the work, low-alloy steels of ferrite-pearlite classes 09G2S, 17G1S and 10G2FB and a welded joint of steel 10G2FB were investigated. The following methods were used: deformation at a low speed of 10^{-6} s^{-1} , voltammetry, potentiometry, determination of electrolytic flooding of steel under cathodic polarization, optical microscopy, scanning electron microscopy, visual inspection, and graphical and analytical methods.

In the third chapter, the complex methodology developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute, which is used for accelerated research of durability of low-alloy ferrite-pearlite class pipe steels against stress-corrosion cracking in laboratory conditions, is improved. The methodology has been improved in terms of voltammetric determination of the range of potentials for the change of stress-corrosion cracking mechanism, the residual corrosion rate, and the estimation of the

fraction of the brittle part in specimens' fractures after corrosion-mechanical tests using a computer program for image analysis.

The fourth chapter presents the results of research on the resistance of low-alloyed ferrite-pearlitic class steels of 09G2S and 17G1S against stress-corrosion cracking in the NS4 model soil electrolyte under cathodic polarization. It has been confirmed that stress-corrosion cracking of 09G2S and 17G1S steels depending on the cathodic potential proceeds by different mechanisms: local anodic dissolution, hydrogen cracking or mixed mechanism. Stress-corrosion cracking of the studied steels by a mixed mechanism, when the penetration of hydrogen into the steel begins, occurs at different potentials: for steel 09G2S at a potential of -0,850 V, 17G1S at a potential of -0,800 V. Stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism, which is the most dangerous factor in the destruction of main gas pipelines for 09G2S steel begins at potentials more negative than -0,980 V, for 17G1S steel— more negative than -1,000 V, which is confirmed by the results of assessing susceptibility to stress-corrosion cracking by the K_S coefficient, scanning electron microscopy and a computer program for fracture surface analysis.

The fifth chapter presents the results of a study of the resistance of low-alloy steel 10G2FB, alloyed with vanadium and niobium, and its welded joint, against stress-corrosion cracking in a model soil electrolyte NS4 under cathodic polarization. An expansion of the action range of mixed mechanism of stress-corrosion cracking from -0,750 to -1,050 V was noted for this steel which constitutes 0,300 V, in contrast to steels 09G2SC and 17G1S, for which the range of the mixed mechanism is equal to 0,150 V and 0,180 V respectively. Stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism for 10G2FB steel begins at the most negative potential, -1,050 V compared to low-alloy steels. For the first time, it was established that in the normalized by DSTU 4219 range of protective potentials from -0,750 V to -1,050 V, the susceptibility to stress-corrosion cracking of the welded joint of 10G2FB steel is lower than for the base metal: K_S varies from 1,0 to 1,03; welded joints are not susceptible to stress-corrosion cracking by the hydrogen mechanism in the standard DSTU 4219 range of protective potentials from -0,750 to -1,05 V. The destruction of

the welded joint occurs on the base metal, which is proven by metallographic studies and is consistent with cases of stress-corrosion cracking on main gas pipelines. The legality of using the K_S coefficient, introduced for the base metal, to assess the susceptibility to stress-corrosion cracking of the welded joint has been established.

Key words: low-alloy ferrite-pearlite class pipe steels, welded joint, potentiometry, voltammetry, slow strain rate test, optical microscopy, scanning electron microscopy, digital image analysis, hydrogenation, stress-corrosion cracking.

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Nyrkova L., Melnichuk S., Osadchuk S., Prokopchuk S., Lisovyi P. Investigating of the Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Controllable Rolling Pipe Steel X70 In Near-Neutral Environment. *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 50. Part 4. P. 470-476 (Видання включено до наукометричної бази SCOPUS).
2. L. I. Nyrkova, P. E. Lisovy, L. V. Goncharenko, S. O. Osadchuk, V. A. Kostin, A. V. Klymenko. Regularities of Stress-Corrosion Cracking of Pipe Steel 09G2S at Cathodic Polarization in a Model Soil Environment. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. V. 22. No. 4. P. 828-836.
3. Nyrkova L., Gonchsrenko L., Lisovyi P., Osadchuk S., Klymenko A., Kostin V. Stress-corrosion cracking of steels for main gas pipelines. *International conference "Mechanical Technologies and Structural Materials"* Split, 22-23.09.2022. P. 119-129.
4. L. Nyrkova, P. Lisovyi, L. Gonchasrenko, S. Osadchuk, Yu. Kharchenko, A. Klymenko, V. Kostin. Investigation of stress-corrosion cracking of welded joint of X70 steel under cathodic polarization in near neutral environment. *Journal materials protection*. 2023. Vol. 64. No. 1. P. 96-106.

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Ныркова Л. И., Прокопчук С. Н., Лисовой П. Э. Стресс-коррозионное растрескивание магистральных газопроводов: причины возникновения и факторы. *Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії: Монографія*: Барсуков В. З., Борисенко Ю. В., Хоменко В. Г., Лінючева О. В.; за заг. ред. В. З. Барсукова. Київ: КНУТД, 2018. С. 156–162.
2. Ниркова Л., Лісовий П., Гончаренко Л., Осадчук С., Костін В. Чутливість маловуглецевої сталі 09Г2С до корозійного розтріскування в умовах катодного захисту у середовищі, приблизному до нейтрального. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2020. Спеціальний випуск № 13. С. 547-551.
3. Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Лісовий П. Е., Прокопчук С. М.. Методичний підхід до дослідження механізму корозійного розтріскування

трубної сталі при катодному захисті методом вольтамперометрії. *Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. 2021. № 2(51). С. 7-15.

4. Ниркова Л. І., Лісовий П. Е., Гончаренко Л. В., Осадчук С. О., Клименко А. В., Борисенко Ю. В., Браточкин О. В. Закономірності корозійного розтріскування трубної сталі 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому середовищі за катодної поляризації. *Технології та інжиніринг. Мехатронні системи. Енергоефективність та ресурсозбереження*. 2021. № 2. С. 29-39.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Ниркова Л.І., Лісовий П.Е., Мельничук С.Л. Дослідження стрес-корозійного розтріскування трубної сталі контрольованої прокатки 09Г2СФ в умовах катодної поляризації. Збірник тез Всеукраїнської науково-технічної конференції «Наука і металургія». 9-10 жовтня. м. Дніпро. 2019. С.41.

2. Nyrkova L., Lisovyi P., Goncharenko L., Osadchuk S., Kostin V. Sensitivity to stress-corrosion cracking of low-carbon 09G2S steel in near-neutral pH under cathodic polarisation. XV International Conference «Problems of corrosion and corrosion protection of materials» (Corrosion-2020). October 15–16, 2020, Lviv, Ukraine. Book of Abstract / Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine; S. Korniy, M.-O. Danyliak, Yu. Maksishko (Eds.). Lviv, 2022. P. 102.

3. Nyrkova L., Lisovyi P., Goncharenko L., Osadchuk. Stress-corrosion cracking of low alloyed and low carbon pipe steel under cathodic polarisation. Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021) PROCEEDINGS / Editor-in-Chief: Z.T. NAZARCHUK, Academician of the NAS of Ukraine, D.Sc., Prof. Lviv. 2021. P. 197-200.

4. Ниркова Л.І., Лісовий П.Е., Гончаренко Л.В., Осадчук С.О., Клименко А.В., Борисенко Ю.В., Браточкин О.В. Опірність корозії під напруженням сталі трубного сортаменту в умовах, що моделюють експлуатаційні. Тези доповідей X Ювілейної міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів

вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» Том V. м. Дніпро. 2021 С. 33-35.

5. Nyrkova L., Lisovyi P., Goncharenko L., Osadchuk S., Klymenko A. Comparative analysis of the susceptibility of steels pipeline assortment to stress-corrosion cracking under cathodic protection. XVI International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials” (Corrosion-2022). November 15-17, 2022, Lviv, Ukraine: Book of Abstract / Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine; S. Korniy, M.-O. Danyliak, Yu. Rizun (Eds.). Lviv, 2022. P. 102.

6. Лісовий П.Е., Ниркова Л.І., Харченко Ю.О. Корозія від напруження зварного з'єднання зі сталі Х70 в умовах електрохімічного захисту. Восьмий науковий семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»/ Піта Р.І., Дмухайло А.В., Гавронська М.О., Дубенська Л.В., Івах С.Р. (ред.). – Львів: Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів ЛНУ імені Івана Франка, 2022. С. 24.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	7
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ МАГІСТРАЛЬНИХ ГЗОПРОВОДІВ.....	30
1.1. Корозійне розтріскування підземних магістральних газопроводів з низьколегованих сталей ферито-перлітного класу в умовах комплексного впливу чинників.....	31
1.1.1. Корозія сталі в ґрунті.....	31
1.1.2. Способи захисту підземних газопроводів від ґрунтової корозії.....	32
1.1.3. Характеристика корозійного розтріскування.....	36
1.1.4. Типи корозійного розтріскування трубних сталей.....	38
1.1.5. Особливості корозійного розтріскування сталей трубного сортаменту в модельних середовищах.....	39
1.2. Наводнювання сталей ферито-перлітного класу та методичні підходи до його дослідження	44
Висновки до розділу 1 та постановка завдання.....	51
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	55
2.1. Об'єкти досліджень.....	55
2.2. Робочий розчин.....	56
2.3. Електрохімічні дослідження.....	57
2.4. Дослідження при малій швидкості деформації.....	58
2.5. Дослідження електролітичного наводнювання сталей....	60
2.6. Метод масометрії.....	62
2.7. Дослідження швидкості залишкової корозії сталі.....	63
2.8. Металографічні та фрактографічні дослідження.....	64

РОЗДІЛ 3. УДОСКОНАЛЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ МЕТОДИКИ ПРИСКОРЕНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТО-ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ.....	65
Висновки до розділу 3.....	74
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТО-ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ 09Г2С ТА 17Г1С ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ У МОДЕЛЬНОМУ ҐРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ NS4 ЗА КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ.....	75
4.1. Дослідження стійкості сталі 09Г2С проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації.....	75
4.1.1. Мікроструктура сталі 09Г2С.....	75
4.1.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 09Г2С методом вольтамперометрії.....	77
4.1.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 09Г2С.....	78
4.1.4. Дослідження схильності сталі 09Г2С до наводнювання.....	86
4.1.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 09Г2С.....	90
4.1.6. Аналізування зв'язку між схильністю сталі 09Г2С до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання..	92
4.2. Дослідження стійкості сталі 17Г1С проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації.....	94
4.2.1. Мікроструктура сталі 17Г1С.....	94
4.2.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 17Г1С методом вольтамперометрії.....	95

4.2.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 17Г1С.....	96
4.2.4. Дослідження схильності сталі 17Г1С до наводнювання.....	105
4.2.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 17Г1С.....	108
4.2.6. Аналізування зв'язку між схильністю сталі 17Г1С до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання	108
Висновки до розділу 4.....	111
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ СТАЛІ ФЕРИТО-ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ 10Г2ФБ, ЛЕГОВАНОЇ ВАНАДІЄМ ТА НІОБІЄМ, ТА ЇЇ ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ, ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРИСКУВАННЯ У МОДЕЛЬНОМУ ҐРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ NS4 ЗА КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ.....	114
5.1. Мікроструктура сталі 10Г2ФБ та зварного з'єднання.....	114
5.1.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 10Г2ФБ методом вольтамперометрії.....	117
5.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 10Г2ФБ.....	118
5.4. Дослідження схильності сталі 10Г2ФБ до наводнювання.....	127
5.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 10Г2ФБ.....	131
5.6. Зв'язок між схильністю сталі 10Г2ФБ до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання.....	132
5.7. Корозійно-механічні дослідження зварного з'єднання сталі 10Г2ФБ.....	134
Висновки до розділу 5.....	144
ВИСНОВКИ.....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	149

Додаток А. Методика дослідження механізму корозійного розтріскування трубних сталей за різних захисних потенціалів методом вольтамперометрії..... 162

Додаток Б. Методика визначення швидкості залишкової корозії сталі в лабораторних умовах..... 163

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

AP	анодне розчинення
BP	водневе розтріскування
ГТС	газотранспортна система
KP	корозійне розтріскування
МГ	магістральний газопровід
МГЕ	модельний ґрунтовий електроліт
х.с.е.	хлоридсрібний електрод порівняння
м.с.е.	мідносульфатний електрод порівняння
C_0	концентрація водню, що проникає в сталь, моль/дм ³
D_H	коефіцієнт дифузії водню, що дорівнює $1,5 \cdot 10^{-9}$ см ² /с
δ	відносне подовження зразків після розриву, %
δ_0	відносне подовження зразків після розриву у повітрі, %
δ_p	відносне подовження зразків після розриву у розчині, %
E	потенціал сталевого електроду, виміряний відносно електроду порівняння, В
$E_{\text{кор}}$	потенціал корозії, В
$E_{\text{пол}}$	потенціал поляризації, В
$E_{i=0}^1$	потенціалу при нульовому струмі при низькій швидкості сканування потенціалу 0,5 мВ/с, В
$E_{i=0}^2$	потенціалу при нульовому струмі при високій швидкості сканування потенціалу 100 мВ/с, В
$E_{\text{зах}}$	захисний потенціал (з омічною складовою), В
$E_{\text{зах}}^{\text{min}}$	мінімальний захисний потенціал, В
$E_{\text{зах}}^{\text{max}}$	максимальний захисний потенціал, В
ε	відносне подовження зразка, %

F	постійна Фарадея, що рівна 96485 Кл/моль
F_x	коефіцієнт втрати властивостей, %
F_δ	коефіцієнт втрати відносного подовження, %
F_{σ_B}	коефіцієнт втрати границі міцності, %
i	густина струму поляризації, А/м ²
i_f	густина струму поляризації при знятті поляризаційної кривої зі швидким скануванням потенціалу (100 мВ/с), А/м ²
i_s	густина струму поляризації при знятті поляризаційної кривої з повільним скануванням потенціалу (0,5 мВ/с), А/м ²
$i_{к.з.}$	швидкість залишкової корозії в дефекті захисного покриття, мм/рік
I_H	сила струму, обумовленого проникненням водню, А
I_ϕ	сила фонового струму, що відповідає струму пасивації робочого зразка, А
$I_{пол}$	сила струм поляризації, А (мА)
$I_{ст}$	сила струму при стаціонарному режимі проникнення водню, А
K_S	коефіцієнт оцінювання схильності до корозійного розтріскування за зміною поперечного перерізу
k_a	константа, яка пов'язана з густиною матеріалу, середовища та струму
k_{BP}	коефіцієнт наводнювання, який є константою, що залежить від матеріалу, середовища та густини струму
k_{AP}	коефіцієнт анодного розчинення
k_c	коефіцієнт водневого розтріскування
L	товщина зразка, м (мм)
m_1	маса зразка до випробувань, г
m_2	маса зразка після корозійних випробувань
pH	водневий показник
ψ	відносне звуження, %

ψ_{Π}	відносне звужування зразків після випробувань у повітрі, %
ψ_p	відносне звужування зразків після випробувань у розчині, %
ρ	густина металу, г/см ³
S	площа поверхні зразка, м ² , поперечного перерізу зразка, мм ²
S_{ψ}	коефіцієнт сприйнятливості сталі до корозійного розтріскування, в якому ураховано зменшення поперечного перерізу, %
S_0	площа поперечного перерізу зразків у вихідному стані (до випробувань), мм ²
S_{ac}	чинник, який описує взаємозв'язок внеску анодного розчинення та водневого розтріскування
S_c	коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування, який вказує на вплив водневого чинника
$S_{i_f=i_s}$	номінальний коефіцієнт сприйнятливості до корозійного розтріскування за умови $i_f = i_s$.
S_1	площа поперечного перерізу зразків після випробувань, мм ²
S_1^{Π}	площа поперечного перерізу зразків в місці руйнування після випробувань у повітрі, мм ²
S_1^p	площа поперечного перерізу зразків в місці руйнування після випробувань у розчині, мм ²
σ	величина заданих напружень, МПа;
$\sigma_{0,2}$	границя плинності, МПа
σ_B	границя міцності, МПа
σ_T^0	границя текучості сталевих зразків у повітрі, МПа
σ_B^{Π}	границя міцності сталевих зразків у повітрі, МПа
σ_B^p	границя міцності сталевих зразків у розчині, МПа
τ	тривалість випробувань, хвилини (години)
τ_a	час затримки виходу водню з зразка, хв

$\tau_{\text{руйн.}}$	час до руйнування зразка, години
V_E	швидкість сканування потенціалу при знятті поляризаційних кривих, В/с
V_m	швидкість втрати маси зразків, г(м ² ·год)
$V_{\text{кор}}$	швидкість проникнення корозії за умови рівномірної корозії, мм/рік

ВСТУП

Актуальність роботи. Газотранспортна система (ГТС) України включає мережу магістральних газопроводів довжиною приблизно 40 тисяч км, в основному підземного прокладання. Підвищення надійності експлуатації ГТС є найважливішою задачею з огляду на великі протяжності газопроводів, високий тиску газу, тривалі терміни експлуатації та складні природно-кліматичні умови.

1. Для їх захисту від ґрунтової корозії застосовують комплексний протикорозійний захист (захисними полімерними покриттями та електрохімічний – наведенням катодної поляризації). Це дає змогу знизити швидкість корозії сталі до технічно-допустимого рівня (менше 0,01 мм/рік). В основоположному документі щодо захисту магістральних трубопроводів від корозії ДСТУ 4219 встановлено діапазон захисних потенціалів від -0,850 В до -1,150 В (відносно мідносульфатного електроду порівняння, що відповідає потенціалам від -0,750 до -1,050 В відносно хлоридсрібного електроду). Але досвід експлуатації показує, що навіть при підтримуванні потенціалу в цьому діапазоні не виключена імовірність розвитку різних видів корозії, найнебезпечнішим з яких є корозійне розтріскування. Імовірно, що й рівень потенціалу катодного захисту також по-різному впливатиме на розвиток цього явища.

Проблема корозійного розтріскування гостро стоїть в світі з 60-х років минулого сторіччя, і наслідки техногенних аварій на газопроводах, спричинені корозійним розтріскуванням, торкаються безпеки людей та екології на значних територіях. Частка аварій, спричинена корозійним розтріскуванням, становить до 40%. Проблему корозійного розтріскування у світі та Україні вивчали такі вчені, як Parkins R.N., Baker T.N., Cheng Y. F., Поляков С.Г., Рибаків А.О., Красовський А.Я., Ориняк І.В, Никифорчин Г.М., Дмитрах І.М., Ниркова Л.І.

Враховуючи небезпеку та масштабність корозійного розтріскування, важливість детальнішого вивчення корозійного розтріскування магістральних газопроводів зі сталей ферито-перлітного класу в умовах катодного захисту є актуальною.

Мета і завдання досліджень.

Мета роботи – визначити стійкість сталей ферито-перлітного класу, з яких побудовані магістральні газопроводи України, 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань, проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В відносно хлоридсрібного електроду порівняння.

Досягнення поставленої мети вимагало виконання таких завдань.

1. Удосконалити комплексну методику прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування в лабораторних умовах в частині вольтамперометричного визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків після корозійно-механічних випробувань.

2. Встановити закономірності корозійного розтріскування низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому електроліті NS4, за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В із застосуванням розробленої методики.

3. Встановити закономірності корозійного розтріскування зварного з'єднання у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації в нормованому діапазоні захисних потенціалів на прикладі зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ із застосуванням розробленої методики.

4. Дослідити правомірність застосування коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , введеного для основного металу, для оцінювання зварних з'єднань.

Об'єкт дослідження – стійкість низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної

поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В.

Предмет дослідження – закономірності та механізм корозійного розтріскування низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі «Зварювання газонафтопровідних труб» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України у рамках теми відомчого замовлення НАН України «Підвищення експлуатаційної надійності магістральних трубопроводів та резервуарів для зберігання нафти за рахунок забезпечення технологічних гарантій якості зварних з'єднань та оптимізації умов їх безпечної експлуатації» (№ держреєстрації 0118U100537, 2019-2021 рр.), комплексної програми наукових досліджень НАН України Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд (Ресурс 2) «Удосконалення методики оцінювання ймовірності КРН ділянки МГ на основі аналізу наявних даних наземного діагностування і лабораторних досліджень щодо рівня електрохімічних потенціалів та швидкості залишкової корозії» (№ держреєстрації 0116U004248, 2018–2020 рр.).

Методи дослідження – деформація з малою швидкістю (дослідження схильності трубної сталі до корозійного розтріскування у корозивному середовищі), визначення електролітичного наводнювання сталі методом катодної поляризації (визначення кількості водню, що проникає в сталь при катодній поляризації), візуальний огляд (оцінювання зміни зовнішнього вигляду поверхні після дії корозивного середовища), потенціометрія (вимірювання потенціалів), вольтамперометрія (визначення поляризаційних характеристик сталі у розчинах), оптична мікроскопія (дослідження мікроструктури сталі та корозійних уражень), сканувальна електронна мікроскопія, аналіз зображень із застосуванням комп'ютерної програми, графічно-аналітичні методи.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розширено уявлення про стійкість сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі, з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації, яке полягає у тому, що залежно від рівня катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,05 В корозійне розтріскування відбувається за механізмами локального анодного розчинення, водневого розтріскування або змішаним, а діапазони потенціалів дії зазначених механізмів відрізняються для сталей різного хімічного складу.

2. Вперше встановлені границі діапазонів потенціалів, за яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування сталей ферито-перлітного класу модельному ґрунтовому електроліті NS4 в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів. Для сталей 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ змішаний механізм реалізується в діапазонах: від -0,850 В до -1,000 В, від -0,800 В до -0,980 В, від -0,750 до -1,050 В, відповідно. За потенціалів позитивніших нижньої границі діє механізм локального анодного розчинення, від'ємніше верхньої границі – водневого розтріскування.

3. Вперше встановлено, що зварні з'єднання зі сталі 10Г2ФБ не схильні до корозійного розтріскування за водневим механізмом в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,05 В у модельному ґрунтовому електроліті NS4. Руйнування зварного з'єднання відбувається по основному металу, що доведено металографічними дослідженнями та узгоджується з випадками корозійного розтріскування на магістральних газопроводах.

4. Вперше встановлена правомірність застосування коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , введеного для основного металу, для порівняльного оцінювання стійкості бездефектних зварних з'єднань.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Удосконалено комплексну методику прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування в частині вольтамперометричного визначення діапазону потенціалів зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків із застосуванням комп'ютерної програми аналізу зображень.

2. Розроблено лабораторний стенд для визначення швидкості залишкової корозії трубної сталі за катодної поляризації, що дає змогу встановити значення мінімального потенціалу, за якого досягається технічно достатній захисний ефект (0,01 мм/рік).

3. Встановлено, що корозійне розтріскування за водневим механізмом, яке є найнебезпечнішим чинником руйнування магістральних газопроводів, у модельному ґрунтовому електроліті NS4 для сталей 09Г2С та 17Г1С починається за потенціалів, від'ємніших -0,980 В та -1,000 В, відповідно, що нижче за абсолютним значенням нормованого ДСТУ 4219 максимального захисного потенціалу. На відміну від зазначених сталей, для 10Г2ФБ, легованої ванадієм та ніобієм, корозійне розтріскування за водневим механізмом починається за потенціалів, від'ємніших максимального захисного -1,05 В, що обумовлено наявністю більшої кількості легувальних елементів.

Удосконалена методика використана під час дослідження причин та механізму руйнування магістральних газопроводів України в 2020-2021 рр. для ТОВ «Оператор газотранспортної системи України».

Особистий внесок здобувача.

Дисертація є результатом експериментальних і теоретичних досліджень. Проведення досліджень корозійно-механічних властивостей сталей та зварного з'єднання виконано у співпраці з колективом групи корозійних випробувань відділу зварювання газонафтопровідних труб ІЕЗ ім. Є.О. Патона, цифровий аналіз зображень результатів сканувальної електронної мікроскопії, графічне оформлення результатів виконано автором самостійно. Постановка завдань

досліджень, структура роботи, аналіз результатів, основні наукові результати і практичні висновки, які становлять суть дисертації, розроблені та сформульовані автором спільно з науковим керівником. Здобувач висловлює подяку співробітникам відділу «Зварювання газонафтопровідних труб» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України ст.н.с., к.т.н. Осадчук С.О., м.н.с. Гончаренко Л.В., ст.н.с., к.т.н. Клименку А.В., сл. мех.-скл. робіт Яковенку Г. М. за участь в проведенні досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи були представлені, доповідалися та обговорювалися на вітчизняних та міжнародних конференціях: XV, XVI Міжнародних конференціях з проблем корозії та протикорозійного захисту матеріалів (2020, 2022 рр., м. Львів), «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry (2018 р., м. Київ), Всеукраїнській науково-технічній конференції «Наука і металургія» (2019 р., м. Дніпро), Materials Science and Surface Engineering (2021 р. Львів), X Ювілейній міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» (2021 р., м. Дніпро), 11th International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials (2022 р. м. Split).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 робіт, з яких 4 статті в наукових фахових виданнях України, що входить до переліку МОН України, 4 статті в журналах, які входить до наукометричної бази Scopus, 6 тез доповідей в збірниках наукових праць матеріалів всеукраїнських та міжнародних науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 163 сторінок (з них 128 сторінок основного тексту) з 53 рисунками, 16 таблицями, бібліографічним списком із 114 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ МАГІСТРАЛЬНИХ ГЗОПРОВОДІВ

Газотранспортна система України (ГТС) – одна з найпотужніших і найрозгалуженіших мереж магістральних газогонів в світі. Українська ГТС завжди була надійним, зручним та безпечним маршрутом транзиту газу до країн Європи з огляду на розвинену мережу газопроводів системою загальною довжиною біля 40 тисяч км 2, рис. 1.1.



Рис. 1.1. Карта газотранспортної системи України 3.

Магістральні газопроводи розташовані у різних кліматичних районах, в яких змінюється корозивність ґрунтів, є зміна рельєфу місцевості, виготовлені зі сталей різних марок тощо. Газотранспортна система експлуатується вже понад 50 років. Під дією експлуатаційних чинників утворюються та розвиваються дефекти різного походження, як технологічного так і корозійно-механічного, зокрема корозійне розтріскування, частка якого в загальній кількості аварій магістральних газопроводів вагома, рис. 1.2.

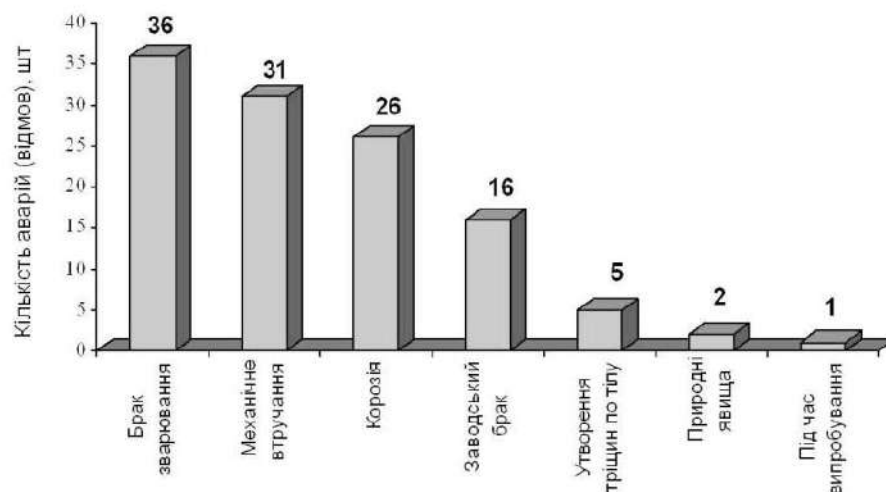


Рис. 1.2. Кількісна характеристика причин аварій та відмов на магістральних газопроводах УМГ «Львівтрансгаз» з 1973 року 4.

1.1. Корозійне розтріскування сталей ферито-перлітного класу в умовах комплексного впливу чинників

1.1.1. Корозія сталі в ґрунті.

Ґрунтова корозія трубопроводів зі сталей ферито-перлітного класу залежить від низки чинників, які стосуються певних характеристик як металу, так і ґрунтів. На корозійну поведінку трубопроводу, зокрема, впливають: електропровідність ґрунтового середовища, температура, вологість, щільність ґрунту, рН та склад електролітів, присутність сірководню, вуглецевого газу, органічних та неорганічних кислот, мікробіологічний склад ґрунту, наявність блукаючих струмів [5-9].

Найчастіше ґрунтова корозія відбувається з кисневою деполяризацією з переважним гальмуванням транспорту кисню до поверхні. Концентрація кисню залежить від умов його транспорту з атмосфери через товщу ґрунту і дифузійний шар електроліту, що прилеглий до металевої поверхні. Оскільки ґрунт є гетерогенним капілярно-пористим тілом, то в залежності від його складу та вологості транспорт кисню визначається його дифузією або в рідкій

фазі (в сильно вологих ґрунтах), або в газовій фазі внутрішньокапілярного повітря (в сухих ґрунтах та ґрунтах з низькою вологістю). Вплив кисню на корозійні процеси подвійний: з одного боку прискорює їх, а з іншого – гальмує за рахунок утворення захисних плівок. За відсутності вільного кисню та присутності сульфатів та органічних речовин відбувається відновлення окиснених форм сірки (SO_2^{4-}) до H_2S сульфатредуквальними бактеріями [10].

У дуже кислих ґрунтах корозія може відбуватися з водневою деполяризацією – внаслідок відновлення іонів водню. Цей процес протікає тим інтенсивніше, чим нижче рН ґрунтового середовища. Катодною реакцією може бути й електрохімічне відновлення продуктів життєдіяльності різних ґрунтових мікроорганізмів.

1.1.2. Способи захисту підземних газопроводів від ґрунтової корозії.

Для захисту зовнішньої поверхні трубопроводів від ґрунтової корозії використовують захисні покриття [11-13]. Проте щороку через ґрунтову корозію з ладу виходить (2-3) % підземних металевих споруд [14]. Залежно від регіону України швидкість ґрунтової корозії сталі відрізняється, і за наявності протикорозійного захисту становить (0,1-0,25) мм/рік, що перевищує технічно допустиме значення, а за його відсутності – може досягати (1-2) мм/рік.

Залежно від властивостей металу та ґрунтів ґрунтова корозія трубопроводів протікає по-різному. На корозійну поведінку стінки трубопроводу впливають такі параметри: електролітична провідність ґрунтового середовища, температура, вологість, щільність ґрунту, рН та склад електролітів, присутність H_2S , CO_2 , органічних та неорганічних кислот, мікробіологічний склад, наявність блукаючих струмів [11, 14-17].

Здебільшого ґрунтова корозія відбувається з кисневою деполяризацією з переважним гальмуванням транспорту кисню до поверхні. Загалом концентрація кисню залежить від умов його транспорту з атмосфери через товщу ґрунту і дифузійний шар електроліту, що примикає до металевої

поверхні. Оскільки ґрунт є гетерогенним капілярно-пористим тілом, то залежно від його складу та вологості транспорт кисню визначається дифузією кисню або в рідкій фазі (в сильно вологих ґрунтах), або в газовій фазі внутрішньокапілярного повітря (в сухих ґрунтах та ґрунтах з низькою вологістю). Зазначимо подвійний вплив кисню на корозійні процеси: з одного боку, кисень прискорює корозію, з іншого – гальмує внаслідок утворення захисних плівок. За відсутності вільного кисню та у присутності сульфатів та органічних речовин відбувається відновлення окиснених форм сірки (SO_2) до H_2S сульфатредуквальними бактеріями 18.

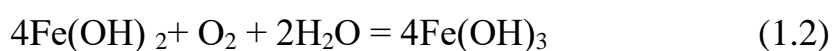
У дуже кислих ґрунтах можлива корозія з водневою деполяризацією – відновлення іонів водню, який протікає тим інтенсивніше, чим нижче рН ґрунтового середовища. Катодною реакцією може бути й електрохімічне відновлення продуктів життєдіяльності різних ґрунтових мікроорганізмів.

Значну роль у протіканні корозійних процесів має вологість ґрунту. При малій вологості електричний опір ґрунту високий, що зумовлює зменшення значення струму корозії. При високій вологості електричний опір ґрунту зменшується, але ускладнена дифузія кисню до поверхні металу, в результаті чого корозійний процес сповільнюється. Існує думка, що максимальна корозія спостерігається при вологості 15–20 % 19. При цьому може бути присутній ефект великого діаметру труби, коли вологість по периметру змінюється в межах від 0,3 % до 40 % і до повного насичення. Питомий опір ґрунту при цьому змінюється на порядки.

Для ґрунтової корозії на протяжних металоконструкціях завжди є ділянки, на яких локалізуються катодний або анодний процес. У сильно вологих нейтральних або слаболужних ґрунтах за наявності деаерованих умов утворюються гідроксид феруму (II):

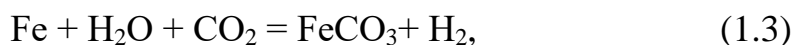


При вільному доступі кисню на анодних ділянках гідроксид феруму (II) окиснюється до гідроксиду феруму (III):



Різні продукти окиснення феруму, що формують різні захисні властивостями поверхневі плівки, впливають на інтенсивність та механізм анодних реакцій.

У нейтральних та лужних (вапнякових) ґрунтах за недостатній кількості кисню може розвиватись карбонатна корозія:



за перебігу якої поверхня металу пасивується карбонатними плівками і набуває схильності до локальної корозії.

Різко інтенсифікує корозію металів сірководень, який зустрічається у кислих ґрунтах. Особливо гострою є проблема сірководневої корозії для промислових газонафтопроводів, запірної арматури тощо, яка працює в пластовій воді, що містить домішки сірководню, вуглекислого та вуглеводних газів:



Сульфід феруму розглядають при цьому як каталізатор розчинення і наводнювання металу. Контролюючий чинник ґрунтової корозії металів залежить від умов середовища 17:

- переважно катодний контроль спостерігається у вологих ґрунтах;
- анодний – у сухих та пухких ґрунтах;
- змішаний катодно-омічний є наслідком роботи макрогальванопар.

Дослідили [20, 21] ріст тріщини у нейтральному ґрунтовому середовищі після порушення покриття трубопроводу за градієнтного вмісту концентрації CO_2 . Встановили, що тріщина поширювалася найінтенсивніше за найбільшої концентрації CO_2 , при цьому вплив середовища може зростати втричі. Дослідженнями корозії та пасивації сталі API X100 до, під час та після формування пасивного шару в модельних ґрунтових гідрокарбонатних розчинах з pH 6,7 до 8,9 [22, 23] виявили, що потенціал корозії при збільшенні концентрації гідрокарбонату зсувається у бік від'ємніших значень. Для оцінки корозійної активності ґрунту рекомендовано використовувати такі параметри, як густина струму корозії, поляризаційний опір та опір ґрунту 24.

Для запобігання розвитку ґрунтової корозії підземних магістральних газопроводів використовують електрохімічний захист та захисні покритви.

Катодний захист – це спосіб захисту металевих споруд від підземної корозії шляхом катодної поляризації за допомогою струму від зовнішнього джерела. Катодна поляризація здійснюється за допомогою наведеного струму від зовнішнього джерела 25. Установка катодного захисту складається з джерела постійного струму, анодного заземлення у вигляді поодинокого чи розподіленого електрода і з'єднувальних електрокабелів 26.

Конструкція або споруда, яка захищається, з'єднується з від'ємним полюсом зовнішнього джерела струму і діє як катод. Другий електрод (анодне заземлення) з'єднується з додатнім полюсом джерела струму і діє як анод. Катодний захист можливий тільки у тому випадку, коли конструкція, яка захищається, і анодне заземлення знаходяться в електронному і електролітичному контакті: перше досягається за допомогою металевих провідників, а друге – завдяки наявності електролітного середовища (наприклад, ґрунту), в якому знаходиться металева конструкція і анодне заземлення.

Катодний захист регулюється тільки шляхом підтримання необхідного захисного потенціалу, який вимірюється між конструкцією (або давачем поляризаційного потенціалу) і електродом порівняння. Як правило, електродом порівняння служить мідносульфатний електрод порівняння тривалої дії, який постійно знаходиться у корозивному середовищі (ґрунті). Таким чином, поляризація поверхні металевої споруди, яка захищається, обумовлює ефект катодного захисту. Критеріями захищеності є мінімальний і максимальний захисні поляризаційні потенціали 25.

Для захисту від корозії підземних металевих споруд застосовуються спеціальні катодні станції або перетворювачі, які є джерелами постійного струму з регульованою або фіксованою вихідною напругою. Захист споруд, які мають значну протяжність, здійснюється кількома катодними установками. В результаті їх взаємного впливу, виникає підвищення різниці потенціалів

«споруда–земля», що дає змогу збільшити захисну зону від кожної установки 25.

1.1.3. Характеристика корозійного розтріскування

Незважаючи на застосування на підземних магістральних трубопроводах комплексного протикорозійного захисту практично неможливо запобігти утворенню та розвитку різних видів уражень. Найнебезпечнішим з них є корозійне розтріскування.

Корозійне розтріскування – руйнування металу, причинене одночасною дією корозивного середовища та зовнішніх або внутрішніх розтягових статичних напружень з утворенням череззеренних або міжзеренних тріщин 27.

Корозія під напруженням – корозія металу, спричинена наявністю корозивного середовища і сталих або змінних механічних напруг [27-29]. Цей вид руйнування є одним з найбільш небезпечних видів руйнувань підземних магістральних газопроводів.

Формування корозійного розтріскування як правило зумовлене дією декількох чинників, а саме:

- наявність середовища з і специфічними корозійними властивостями [30-35];
- металургійна складова, технологія виробництва [36-40], параметри якості сталі, склад, скупчення неметалевих включень [41-43], мікроструктура [44-46].
- напружено деформаційний стан трубопроводу, зумовлений особливостями експлуатації (тиск, циклічні навантаження тощо), виробництва 47.

Схематично вплив чинників утворення та розвитку корозійного розтріскування відображено на рис. 1.3. Під час корозійного розтріскування на зовнішній поверхні утворюється колонію поздовжніх тріщин, рис 1.4. Зазвичай

корозійні тріщини орієнтовані уздовж осі трубопроводу, розташовуються перпендикулярно дії напружень від внутрішнього тиску.

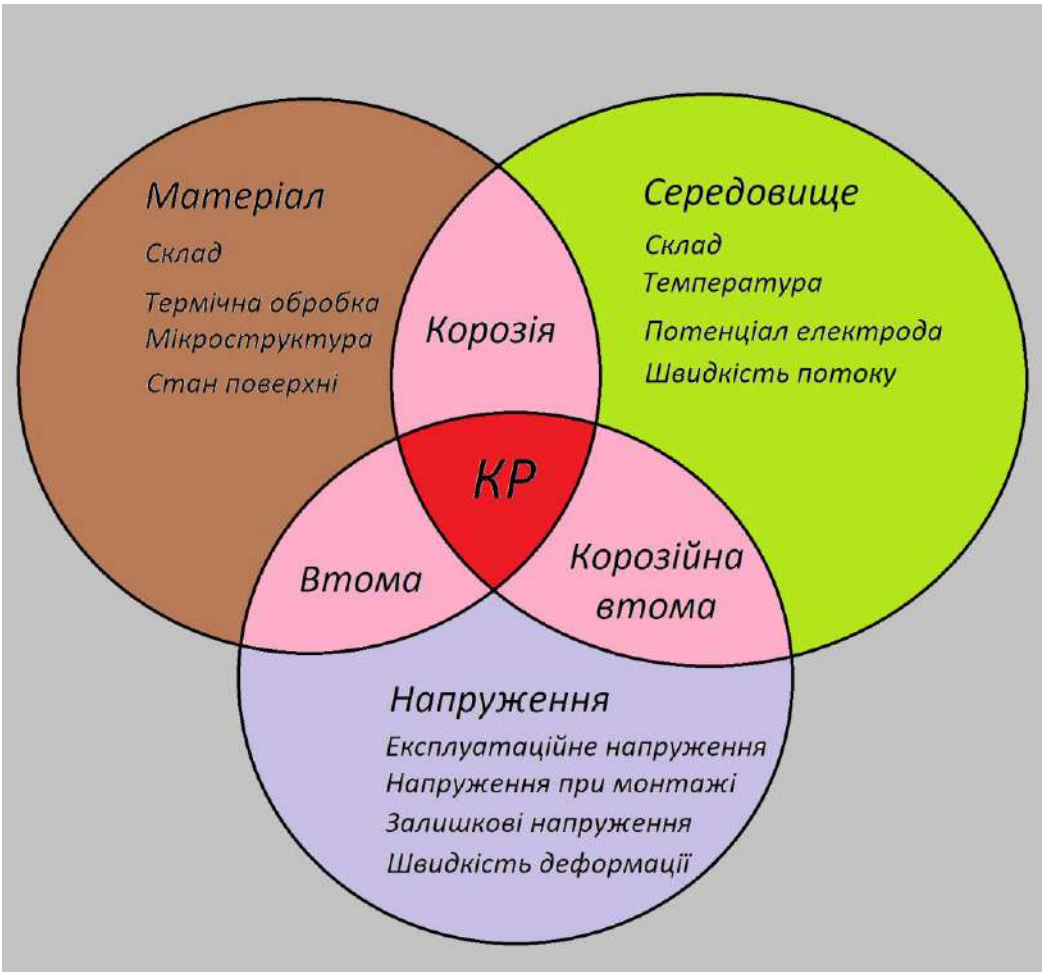


Рис. 1.3. Схематичне зображення концепції корозійного розтріскування.

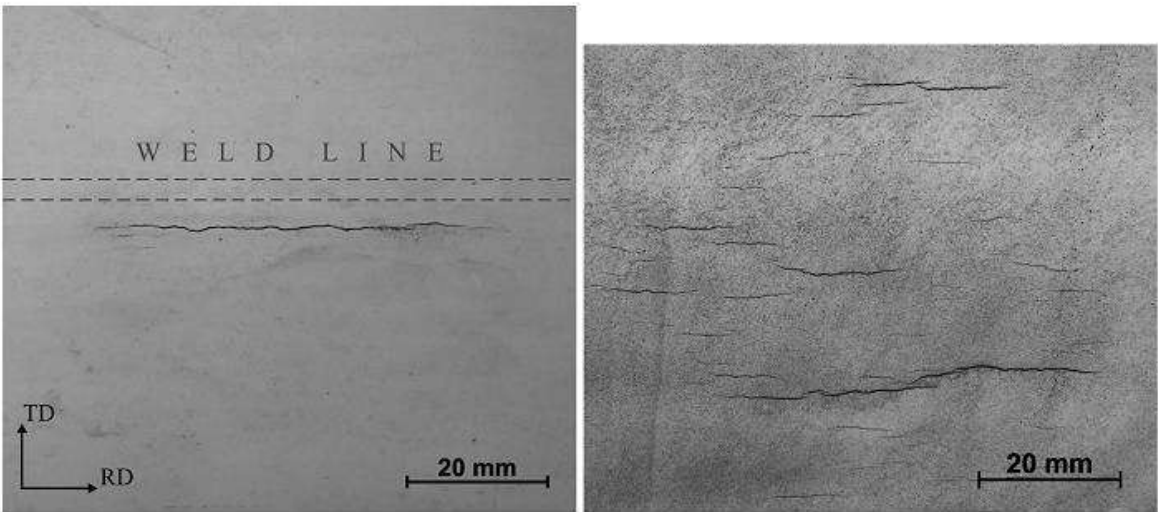


Рис. 1.4. Вигляд корозійних тріщин на поверхні газопроводу зі сталі X42 та X65

1.1.4. Типи корозійного розтріскування трубних сталей.

Виділяють два основних типи корозійного розтріскування трубних сталей: міжкристалітне розтріскування, яке розвивається в карбонат-вмісних електролітах з високими рН [49-53] і транскристалітне розтріскування в розбавлених електролітах з рН, близьким до нейтрального [54-58].

Обидва типи схожі за своїми рисами. Зазвичай корозійні тріщини виникають на зовнішній поверхні трубопроводу під захисним покриттям яке відшарувалось (зазвичай бітумне, стрічкове). В більшості випадків розташовуються біля поздовжнього зварного шву (на відстані не більше 250 мм від лінії сплавлення) в нижній частині трубопроводу.

Цикл від розвитку корозійної тріщини до моменту руйнування конструкції зазвичай моделюють, як чотиристадійний процес, рис. 1.5.

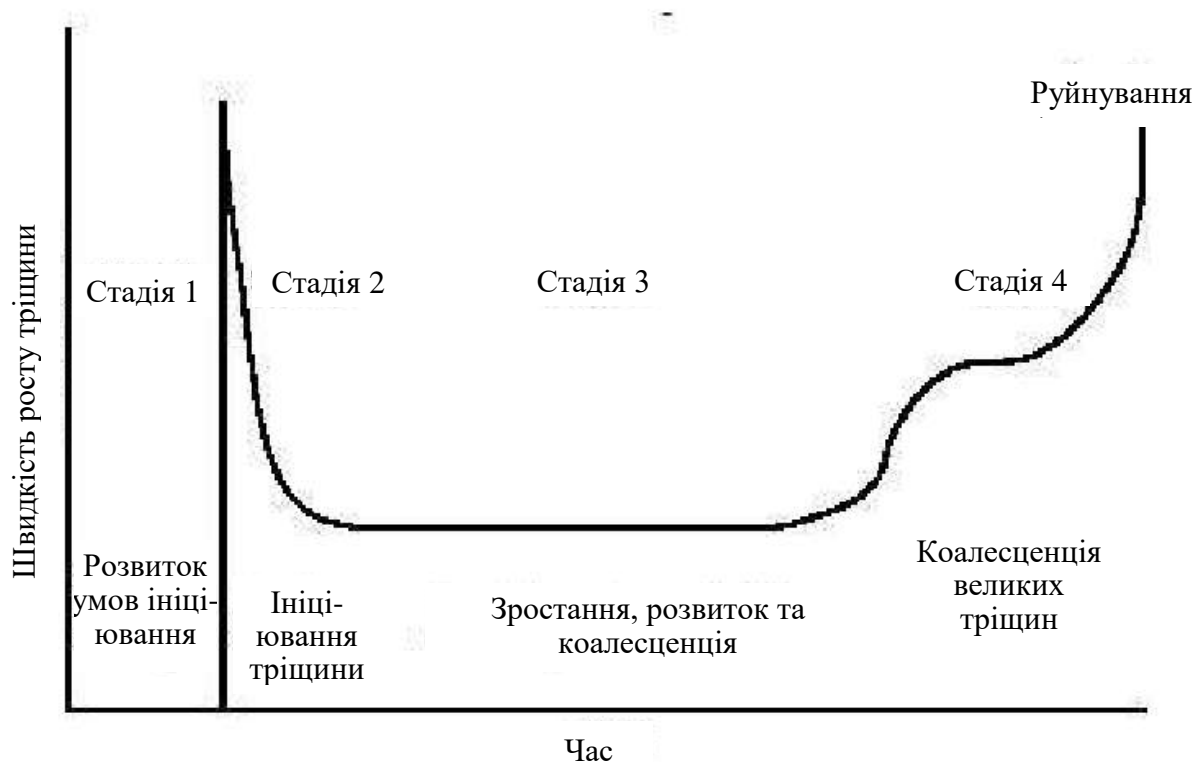


Рис. 1.5. Чотиристадійний процес розвитку корозійної тріщини [59, 60].

1.1.5. Особливості корозійного розтріскування сталей трубного сортаменту в модельних середовищах.

Як зазначалося вище, схильність до корозійного розтріскування залежить від мікроструктури, механічних впливів, корозивності середовища. У деяких випадках корозійне розтріскування може бути ініційоване воднем, який утворюється під дією катодної поляризації.

Дослідженнями сталей різних категорій міцності в різних середовищах з використанням методів деформації з малою швидкістю, електрохімічними, фізичними методами, а також дослідженням та аналізом зламів та прогнозуванням розвитку тріщини та основі теорії критичних відстаней та методів скінченних елементів 61 отримані наступні дані.

Виявлено, що поляризація імпульсним струмом сприяє розвитку локального анодного розчинення сталі X80 в нейтральному середовищі, постійним – підвищує схильність до корозійного розтріскування 62.

При циклічному навантаженні зразків зі сталі X65, покритих ґрунтувальним шаром у середовищі з вільним доступом кисню продемонстровано збільшення внеску загальної корозії та зменшення внеску локальної внаслідок масового злиття локальних корозійних осередків, що призводить до зниження тенденції переростання виразок у тріщини порівняно зі зразком, покритим ґрунтовкою, за відсутності кисню 63.

Методом поляризаційних кривих на зразках основного металу та зварного з'єднання прямошовної труби зі сталі X90 в розчині NS4 встановлено 64:

- наявність типових характеристик анодного розчинення без явища активації-пасивації;
- сприйнятливість до корозійного розтріскування, що виражається відсотком втрати границі плинності σ_v , відносного подовження, а також вища схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання порівняно з основним металом;

- існування трьох механізмів корозійного розтріскування – анодного розчинення за потенціалу корозії; змішаного – за потенціалу від -850 мВ до -1000 мВ; водневого розтріскування – за потенціалів від -1000 мВ до -1200 мВ.

Змінний струм є критичним чинником, який впливає на корозійне розтріскування сталі X70 у модельній морській воді, оскільки його наведення прискорює масообмін і генерацію O_2 in situ, а також виділення водню через нефарадеєвський і фарадеєвський процес 65. Максимальна швидкість електрохімічних реакцій досягається при частоті струму ~ 30 Гц, що пояснюється періодичним впливом частоти змінного струму на катодні та анодні процеси. Відмічено, що зі збільшенням частоти змінного струму прискорюються як реакції анодного розчинення, так і реакції виділення водню і значно підвищується схильність до корозійного розтріскування.

Дослідженнями впливу різних значень від'ємних напівхвильових густин змінного струму на поведінку та механізм корозійного розтріскування трубної сталі X80 у нейтральному розчині NS4 показано, що при густині струму $5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ відбувається локальне руйнування подвійного електричного шару, а від'ємний напівхвильовий змінний струм сприяє прискоренню катодній реакції відновлення водню 66. Сприйнятливість до корозійного розтріскування збільшується при збільшенні густини змінного струму, а його механізм стає змішаним (анодне розчинення та водневе розтріскування). Якщо густина змінного струму менше 10 A/m^2 , корозія прискорюється через вібраційний ефект, якщо не менше 30 A/m^2 – зростає схильність до корозійного розтріскування внаслідок відновлення водню. Однак, лише (1,5-2) % змінного струму підкорялися закону Фарадея, що призвело до реакції відновлення водню 67.

В розчині NS4, через який продували газову суміш $N_2 + 5 \% CO_2$, на сталі X80 тріщини можуть ініціюватися та поширюватися при постійному навантаженні. Термін зародження і поширення тріщини збільшується зі

зменшенням прикладеного навантаження, а попереднє навантаження скорочує час утворення тріщини 68.

Залежно від концентрації CO_2 та рівня катодної поляризації під відшарованим покривом можуть утворюватися локальні осередки з різним рН 69, і при прикладенні циклічного навантаження корозійне розтріскування відбувається за різними механізмами.

Під час розвитку корозійного розтріскування трубної сталі X80 в щілині з сульфатредуквальними бактеріями, що імітувала локальне середовище під відшарованим покривом у ґрунті, наявний градієнт розподілу кількості бактерій, рН і швидкості корозії сталі. Зразки, що розтягували, зазнали впливу мікробної корозії порівняно з контрольним зразком. Прикладене напруження за наявності мікробного чинника збільшує, як розвиток локальної корозії, так і корозію сталі в щілині 70.

В роботі 71 відмічено наявність синергічного ефекту циклічного навантаження та катодного захисту в ґрунтовому середовищі під відшарованим покривом на ініціювання корозійного розтріскування сталі X65. Відмічено, що збільшення тривалості випробувань та максимального напруження підвищує імовірність розвитку розтріскування в областях з високою схильністю до локального анодного розчинення.

Результати випробувань на корозійне розтріскування сталі X70 у нейтральному і кислих розчинах методами деформації з малою швидкістю, нецентрового розтягу і триточкового вигину підтвердили існування ефекту пластичності, індукованої воднем, у певному діапазоні катодних потенціалів, який знижує імовірність корозійного розтріскування внаслідок зменшення концентрації і інтенсивності напруження в місцях ініціювання тріщин 72.

Нестабільна катодна поляризація за методикою прямокутної поляризації сталі X80 під час деформації з малою швидкістю в кислому ґрунтовому розчині прискорює, як анодне розчинення, так і катодне відновлення водню, сприяючи підвищенню схильності до корозійного розтріскування порівняно з потенціостатичним режимом поляризації 73.

У кислому середовищі структури, що наявні в сталі X80, збагачені вуглецем, є катодами і руйнуються не так, як феритні зерна. У середовищі з низьким рН злиття мікротріщин викликане гальванічним ефектом, та вища швидкість розчинення феритних зерен призводять до зростання тріщин всередині зерен. У середовищі з високим рН вища середня швидкість утворення тріщини по границях зерен і пасивація феритних зерен забезпечує більшу рушійну силу для поширення тріщини вздовж границь зерен 74.

В лужному карбонат/бікарбонатному розчині схильність до корозійного розтріскування сталі X100 при потенціалі корозії низька, а при наведених катодних потенціалах – висока, внаслідок комбінованого ефекту анодного розчинення і водневого розтріскування. При потенціалах, позитивніших -950 мВ корозійне розтріскування розвивається за механізмом анодного розчинення та водневого розтріскування, при від'ємніших – домінує водневий чинник. Тріщини поширюються вздовж границь з низькою залишковою деформацією при різних катодних потенціалах, що вказує на те, що ділянки з низькою залишковою деформацією є більш активними як для розвитку анодного процесу, так і для емісії дислокацій, а область високої залишкової деформації може діяти як катодна зона 75.

Використовуючи метод потенціодинамічної поляризації, розроблено концептуальну модель для ілюстрації впливу товщини та концентрації шару карбонатно-бікарбонатного розчину на сталі X70 під відшарованим покривом, потенціалу катодного захисту та напруження на зародження і поширення тріщин. Встановлено, що пасивний стан сталі залежить від товщини шару розчину, а густина струму пасивації зменшується зі зменшенням його товщини. Зі збільшенням концентрації вплив товщини шару розчину на пасивність сталі стає неочевидною, що пояснюється сильною пасивувальною здатністю карбонат/бікарбонат-іонів. Зі зменшенням товщини шару розчину потенціал пітингоутворення зміщується у від'ємніший бік, збільшення концентрації розчину підвищує опірність сталі пітинговій корозії. Попередня катодна поляризації погіршує пасивність сталі через активацію її поверхні, що

посилюється воднем. Прикладене напруження зміщує потенціал пітингоутворення у від'ємний бік і зменшує діапазон потенціалів пасивації 76.

Потенціодинамічні поляризаційні криві, отримані на сталі X80 основного металу та зварного з'єднання є типовим характеристиками активного розчинення. Механізм утворення тріщин пов'язаний з анодним розчиненням. Основний метал має нижчу схильність до корозійного розтріскування, ніж зварні з'єднання за поляризаційного потенціалу -900 мВ (х.с.е.), та демонструють більш високу чутливість за потенціалу -1200 мВ (х.с.е.). При цьому внаслідок синергетичного впливу напруження та водню утворення тріщин обумовлено водневим розтріскуванням. Зазвичай зварне з'єднання чутливіше до корозійного розтріскування, ніж основний метал при однаковому наведеному потенціалі, а розрив відбувається в зоні термічного впливу внаслідок металургійних фазових перетворень і залишкових напружень, що виникають під час процесу зварювання 77.

Для встановлення ефективності катодного захисту щодо зниження схильності до корозійного розтріскування сталі X52 вивчено вплив поляризації від'ємніше на 100, 200 та 400 мВ потенціалу корозії на її схильність до корозійного розтріскування методом деформації з малою швидкістю (10^{-6} дюйм/сек) у ґрунтовому електроліті при кімнатній температурі. Результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії показано, що найбільша схильність сталі X52 до корозійного розтріскування отримана при найвід'ємнішому катодному потенціалі, а методом сканувальної електронної мікроскопії встановили, що злам – крихкий, має транскристалітний характер, що обумовлено дією водневого механізму 78.

Лабораторним моделюванням деградації при експлуатації трубних сталей різної міцності, сутність якого у спільній дії осьового навантаження та наводнювання, показано, що сталі 17Г1С та X60, випробувані в розчині NS4, насиченому CO_2 , за потенціалу корозії виявили схильність до корозійного розтріскування 79, що підтверджується зниженням механічних властивостей. Деградована сталь X60 показала вищу стійкість проти корозійного

розтріскування, ніж деградована сталь 17Г1С. Фрактографічні дослідження підтвердили водневу крихкість цих сталей, викликану наводнюванням.

1.2. Наводнювання сталей ферито-перлітного класу та методичні підходи до його дослідження

Проникнення водню в сталь погіршує механічні властивості конструкційних сталей.

Методи електролітичного наводнювання в лабораторних умовах. Під час дослідження кінетики процесів виділення та поглинання водню 80 на зразках сталі X100 в розчині NS4 використовували електрохімічний метод наводнювання з різними умовами, а саме:

- гальваностатичний режим поляризації струмом густиною 500 мкА/см^2 впродовж 10 годин;
- катодна поляризація за потенціалу $-0,900 \text{ В (х.с.е.)}$;
- катодна поляризація за потенціалів від $-0,850 \text{ В}$ до $-1,150 \text{ В}$ та за рівноважного потенціалу.

У всіх розглянутих нижче роботах порівняння отриманих результатів здійснюють методом деформації з повільною швидкістю і наступним оцінюванням механічних, електрохімічних і фізичних властивостей сталі, мікроструктури тощо.

Чинники наводнювання. Серед чинників, що впливають на процес наводнювання, виділяють наявність поверхневих оксидних плівок 81 та вапняних відкладень 82. Виявлено, що високотемпературні поверхневі оксидні плівки 81 забезпечують зменшення густини струму проникнення водню від $5,7 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (за відсутності оксидної плівки) до $1,2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (з високотемпературною оксидною плівкою); максимальну стійкість проти водневого проникнення навіть при товщині 1 мкм , порівняно з плівками чорніння ($3,11 \text{ мкм}$) та сірчаноокислої пасивації ($1,44 \text{ мкм}$), та дає змогу знизити індекс водневого розтріскування від 38% до 4% . Це супроводжується зміною

характеристик відповідних поверхонь руйнування – від крихких до типових з ознаками пластичного руйнування. Формування на поверхні вапняних відкладень 82 у вигляді гідроксиду кальцію в ґрунтовому середовищі сприяє підвищенню електрохімічного проникнення водню в сталь X80, а стаціонарні параметри проникнення водню зростають зі збільшенням катодної густини струму та концентрації іонів кальцію в електроліті. Зміна приповерхневої концентрації водню обумовлена синергичним ефектом густини струму та шару осаду. В результаті реакції відновлення води, підвищується ефективність поглинання водню. Це пов'язано зі здатністю гальмувати вихід газоподібного водню та сприяти адсорбції атомів водню.

Вплив мікроструктури на механічні властивості сталі X70. Схильність сталі X70 до водневого розтріскування за електрохімічного наводнювання при густині струму $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в розчині $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ г/л NH}_4\text{SCN}$ залежить від мікроструктури та текстури, утвореної під час термомеханічного оброблення (одноступеневий, ізотермічний та двоступеневий відпал за температур 720°C , 780°C і 720°C , відповідно) 83. Мікроструктура вихідного матеріалу містить голчастий бейнітний ферит з невеликою кількістю мартенситу (переважно γ - та θ -фаза). Після початкового гарячого прокатування феритна структура змінюється на крупнозернистий ферит з поодинокими включеннями мартенситу (переважно ζ -фаза) та двофазну феритно-мартенситну (відпущений мартенсит) структуру (переважно γ - та θ -фаза) зі зменшенням розміру зерна після одноступеневого та двоступеневого відпалу, відповідно. Тому для сталі у вихідному стані властива максимальна міцність при понижений пластичності, для сталі одноступеневого відпалу – зниження міцності та пластичності, а при двоступеновому відпалі – зменшення міцності та максимальна пластичність, що підвищує стійкість проти водневого розтріскування і гальмує як процес водневого розтріскування, так і початок розтріскування за цих умов. Таким чином, зменшення розміру часток відпущеного мартенситу, дрібнозерниста структура та границі розділу двофазної феритно-мартенситної мікроструктури сталі, що утворюються при

двохступеновому відпалі, суттєво підвищують стійкість сталі проти водневого розтріскування.

Вплив водню на механічну деградацію феритно-перлітної сталі X70, оцінено під час випробувань методом деформації з малою швидкістю 10^{-12} м/с 84. Електролітичне наводнювання, залежно від тривалості процесу, підвищує чутливість до водневого розтріскування і обумовлює зниження границі плинності на (3-27) % та границі міцності на (7-28) % внаслідок утворення вторинних тріщин, що розвиваються від включень MnS та Al_2O_3 . Випробуваннями на ударний згин встановлено, що електрохімічне наводнювання призводить до виникнення водневих тріщин порівняно з ненаводненими зразками 84.

Механізм водневого розтріскування. Водневе розтріскування сталей обумовлено їх здатністю до поглинання та накопичення водню. Процес проникнення водню на границі розділу «поверхня/розчин», як багаточинниковий процес, залежить від приповерхневої концентрації водню, густини струму наводнювання, коефіцієнту дифузії водню тощо та містить такі послідовні стадії 85:

- утворення атомів водню та їх адсорбція на зовнішній поверхні;
- дифузія в метал та/або його накопичення в міжзеренному просторі з наступним виходом на внутрішню поверхню.

Вплив катодної поляризації на наводнювання та водневе розтріскування високоміцної сталі X100. В умовах випробувань на розтяг з малою швидкістю деформації 86 за потенціалів від -850 мВ до -1200 мВ, чутливість трубної високоміцної сталі X100 бейнітного класу до корозійного розтріскування в карбонат/бікарбонатному розчині (0,1 моль/л $NaHCO_3$, 0,05 моль/л Na_2CO_3 , 0,1 моль/л $NaCl$) за кімнатної температури ~ 22 °C та атмосферного тиску $\sim 0,1$ МПа поступово збільшується. Підтверджено, що за рН 9,5 вплив водневого чинника у корозійному розтріскуванні зростає. Авторами 86 доведено, що у вершині тріщини та на непошкодженій поверхні за потенціалів позитивніших -950 мВ, корозійне розтріскування контролюється

анодним розчиненням. За від'ємніших за -1000 мВ потенціалів, коли відбувається катодне виділення водню, переважного впливу при корозійному розтріскуванні набуває водневе розтріскування. Дослідженнями мікроструктури доведено, що за катодної поляризації сталі X100 тріщини поширюються уздовж границь розділу з низькою залишковою деформацією, причому, верхівка тріщини є анодом, а область високої залишкової деформації – катодом, що обумовлює зростання тріщин з низькою енергією та випадкових низькокутових границь зерен (від 5° до 15°).

При продуванні суміші газів $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ через розчин NS4 поляризаційний потенціал сталі X100 зменшується у ряду повітря $> 100\% \text{ CO}_2 > 5\% \text{ CO}_2 > 100\% \text{ N}_2$, а максимальні значення становлять $-0,650$ В, $-0,710$ В, $-0,740$ В та $-0,750$ В, відповідно. Додавання NaHCO_3 знижує потенціал сталі при барботуванні будь-якого з зазначених газів. Підвищення температури розчину при продуванні CO_2 за сталого значення рН призводить до гальмування реакції виділення водню внаслідок зменшення розчинності CO_2 та карбонатів, які впливають на кінетику реакцій виділення водню. В анодному процесі для сталі характерним є активне розчинення зі швидким збільшенням густини струму корозії для всіх розчинів з максимальним її значенням для умов NS4/100 % CO_2 . За катодної поляризації при потенціалах $-1,1$ В і нижче для всіх розчинів характерний дифузійний контроль перебігу процесу зі значенням граничного дифузійного струму $\sim 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ та Тафелевським нахилом ~ 120 мВ. Така електрохімічна поведінка обумовлена здатністю CO_2 прискорювати виділення водню за рахунок реакції утворення вугільної кислоти при потенціалі корозії, коли за від'ємніших потенціалів внаслідок розряду бікарбонат-іону виділення водню домінує над іншими катодними реакціями, які відбуваються при рівноважному потенціалі. Так, коефіцієнт дифузії водню в сталі X100 в умовах вільної корозії становить $\sim 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, концентрація дифузійного водню – $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3$, за від'ємніших потенціалів та більшому парціальному тиску CO_2 – зростає до $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3$, що свідчить про переважний вплив процесу водневого розтріскування 80.

В роботах [87-90] досліджено схильність до електрохімічного наводнювання сталей сталі інших категорій міцності. Проведено порівняльний аналіз впливу на зразки труб зі сталі X52 з зовнішніми поздовжніми надрізами електрохімічно-утвореного водню на зовнішній поверхні у водному ґрунтовому електроліті та газоподібного водню під внутрішнім тиском суміші водень/природний газ (метан) у трубах 87. Запропоновано двохстадійний механізм руйнування:

- утворення мікротріщин на поверхні, ініційованих з вершини надрізу;
- долом, тобто остаточне руйнування за механізмом зсуву, яке переважно відбувається на внутрішній поверхні вздовж надрізу.

Порівняння схильності до електрохімічного наводнювання в розчині ґрунтового електроліту NS4 (pH=6,7) за катодної поляризації -1000 мВ основного металу та зварних з'єднань 88 зразків трубної сталі X52 показало, що ефективність наводнювання зон зварного з'єднання відносно низька і залежить від тривалості процесу. Після досягнення максимуму ефективність наводнювання характеризується тенденцією до монотонного зниження та стабілізації залишкової концентрації водню в металі зони термічного впливу, зварного шва та основного металу: $8,17 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, $1,06 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ та $3,96 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, відповідно. Здатність до поглинання водню зменшується в ряду: зона термічного впливу > основний метал > зварний шов. Для металу зварного шва характерна найбільша мікротвердість (HV233,2), порівняно з металом зони термічного впливу (HV200,5) та основним металом (HV183,4), що може вказувати на імовірну залежність між здатністю до поглинання водню та механічними властивостями зон зварного з'єднання.

Залежність чутливості до електрохімічного наводнювання в розчині електроліту $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ г/л тіосечовини}$ трубної сталі X80 голчастої феритно-бейнітної мікроструктури від густини струму та температури розглядали шляхом визначення підповерхневої концентрації водню та щільності ділянок уловлювання водню 89. Збільшення густини струму від 1,0 до $20,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ обумовлює суттєве зростання густини струму проникнення

водню, відповідно від $2,75$ до $6,82$ $\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$, водневої проникності від $1,99\cdot 10^{-12}$ до $5,09\cdot 10^{-12}$ $\text{моль}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ та приповерхневої концентрації водню, що дифундує, від $1,00\cdot 10^{-6}$ до $2,54\cdot 10^{-6}$ $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$. Зростання здатності до наводнювання спостерігаються за підвищення температури від 293 до 303 K , що є результатом багаточинникового стимулюючого впливу густини струму на швидкість адсорбції атомів водню на поверхні, прискорення під дією температури утворення молекулярного водню та полегшення його рухливості в кристалічній ґратці.

Проаналізовано 90 результати випробувань на розтяг після руйнування внаслідок водневого розтріскування основного металу зварних трубопроводів марки сталі X70, X80 та X100 за властивостями мікроструктури, приповерхневої концентрації водню та індексу водневого розтріскування в умовах катодної поляризації. Зі зміщенням потенціалу від -800 мВ до -1200 мВ приповерхнева концентрація водню зростає в ряду $X70 > X80 > X100$ для будь-якого заданого значення потенціалу, відповідно в 19, 11 та 18 разів та набула максимальних значень: $0,531$ $\text{мкмоль}\cdot\text{см}^{-3}$, $1,175$ $\text{мкмоль}\cdot\text{см}^{-3}$ і $1,421$ $\text{мкмоль}\cdot\text{см}^{-3}$. При цьому збільшується вклад водневого розтріскування у вершинах тріщин, порівняно з анодним розчиненням. На основі аналізу поверхні руйнування за площею поперечного перерізу зразків з тріщиною, розраховано діапазон індексу водневого розтріскування при переході з пластичного в крихкий стан для сталей: X70 – (24,35-34,68) %; X80 – (28,53-34,37) %; X100 – (34,17-46,18) %.

Додавання Mn та мікролегувальних елементів Nb, Ti та V забезпечило підвищення міцності та зменшення пластичності сталей в ряду $X70 > X80 > X100$, що пояснюється анізотропією мікроструктури. Однак, це є одним з чинників підвищення схильності до водневого розтріскування. Збільшення концентрації Mo пригнічувало утворення доєвтектоїдного фериту в сталі X80 та X100 і забезпечило, відповідно, бейнітну з невеликою кількістю фериту та бейнітну мікроструктуру на противагу феритній мікроструктурі сталі X70. Більша концентрація Nb, Ti та V в сталі X100 обумовила утворення

складних карбідів цих елементів, здатних закріплювати границі зерен та запобігати рекристалізації та росту зерен в процесі виплавлення сталі.

Таким чином, проникнення водню на границі розділу «поверхня/розчин» є багаточинниковим процесом, що прискорюється за підвищення температури та збільшення густини катодного струму; містить стадії утворення атомів водню та їх адсорбцію на зовнішній поверхні, а також дифузію всередину металу і/або накопичення його в міжзереному просторі з наступним виходом на внутрішню поверхню. Можлива конкуруюча реакція об'єднання двох адсорбованих атомів водню в молекулу з наступною її десорбцією з поверхні.

Висновки до розділу 1 та постановка завдання

1. Проведений аналіз літературних джерел показав, що захист підземних магістральних газопроводів, у тому числі газотранспортної системи України, є комплексним: за допомогою захисних полімерних покривів та електрохімічний, наведенням катодної поляризації. Але навіть такий захист не надає 100 % гарантії від утворення та розвитку різних видів уражень трубопроводів. Найнебезпечнішим з них є корозійне розтріскування.

2. На корозію сталі впливають електропровідність ґрунтового середовища, температура, вологість, щільність ґрунту, рН та корозивність електролітів, присутність H_2S , CO_2 , органічних та неорганічних кислот, мікробіологічний чинник тощо. У середовищах, близьких до нейтральних корозія відбувається з кисневою деполяризацією з переважним гальмуванням транспорту кисню до поверхні.

2. Корозійне розтріскування – руйнування металу, причинене одночасною дією корозивного середовища та зовнішніх або внутрішніх розтягових статичних напружень з утворенням череззеренних або міжзеренних тріщин.

3. Розвиток корозійного розтріскування, як правило, зумовлений дією трьох чинників, а саме: наявністю середовища зі специфічними корозійними властивостями (корозивність, потенціал, температура), металургійної складової (стан поверхні, хімічний склад сталі та мікроструктура) та напружено-деформованого стан трубопроводу (експлуатаційні напруження).

4. На зовнішній поверхні труби корозійне розтріскування представляє собою колонію поздовжніх тріщин, які орієнтовані уздовж осі трубопроводу та розташовані перпендикулярно дії напружень від внутрішнього тиску.

5. Виділяють два основних типи корозійного розтріскування трубних сталей: міжкристалітне розтріскування, яке розвивається в карбонат-вмісних електролітах з високими рН і транскристалітне розтріскування в розбавлених електролітах з рН, близьким до нейтрального. Зазвичай корозійні тріщини виникають на зовнішній поверхні трубопроводу під захисним покриттям яке

відшарувалось (зазвичай бітумне, стрічкове). В більшості випадків розташовуються біля поздовжнього зварного шву (на відстані не більше 250 мм від лінії сплавлення) в нижній частині трубопроводу.

6. У деяких випадках корозійне розтріскування може бути ініційоване воднем, який утворюється під дією катодної поляризації.

7. Наведені в літературі результати досліджень сталей фертно-перлітного класу категорій міцності X65, X70, X80, X90, X100, в різних середовищах з використанням методів деформації з малою швидкістю, електрохімічними, фізичними методами, а також дослідженням та аналізом зламів показали:

- розвитку корозійного розтріскування сприяє поляризація постійним струмом;
- існують три механізми корозійного розтріскування у розчині з рН, близьким до нейтрального: анодного розчинення; змішаного та водневого розтріскування;
- схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання порівняно з основним металом вища.

8. Одним з чинників, який сприяє розвитку корозійного розтріскування є рівень потенціалу катодного захисту. В основоположному документі щодо захисту магістральних трубопроводів від корозії ДСТУ 4219 встановлено діапазон поляризаційних потенціалів від -0,850 В до -1,150 В (відносно мідносульфатного електроду порівняння). Цей процес обумовлений тим, що внаслідок електролітичного відновлення водню під час розкладу ґрунтового електроліту, яке перебігає за катодної поляризації, можливо його проникнення в сталь, що викликає окрихчення металу та створює умови для ініціювання стрес-корозійного розтріскування. Безперечно, що потенціал катодного захисту буде по-різному впливати на схильність до корозійного розтріскування сталей різного хімічного складу, які застосовані в Україні для магістральних газонафтопроводів.

9. Згідно з накопиченим міжнародним досвідом корозійне розтріскування магістральних газопроводів може відбуватися у середовищах з високим рН

(high pH stress-corrosion cracking) та за рН, близьких до нейтрального (near neutral pH stress-corrosion cracking). Оскільки випадки корозійного розтріскування на території України зафіксовано у середовищах з рН, близьким до нейтрального, для досліджень вибрано модельний ґрунтовий електроліт NS4. Розчин такого складу застосовується у світовій практиці для дослідження корозійного розтріскування у ґрунтових середовищах з рН, близьких до нейтрального.

На основі аналізу літературних джерел визначено мету і сформульовано завдання дисертаційної роботи.

Мета роботи – визначити стійкість сталей ферито-перлітного класу, з яких побудовані магістральні газопроводи України, 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань, проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (розчині NS4), за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В відносно хлоридсрібного електроду порівняння.

Завдання досліджень

1. Удосконалити комплексну методику прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування в лабораторних умовах в частині вольтамперометричного визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків після корозійно-механічних випробувань.

2. Встановити закономірності корозійного розтріскування низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому електроліті NS4, за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В із застосуванням розробленої методики.

3. Встановити закономірності корозійного розтріскування зварного з'єднання у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації в

нормованому діапазоні захисних потенціалів на прикладі зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ із застосуванням розробленої методики.

4. Дослідити правомірність застосування коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , введеного для основного металу, для оцінювання зварних з'єднань.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили за кімнатної температури та відносній вологості повітря 75 %. Застосовували методи потенціометрії, вольтамперометрії, випробування при малій швидкості деформації, оптичної мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії.

2.1 Об'єкти досліджень

Дослідження проводили на низьколегованих сталях ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварному з'єднанні зі сталі 10Г2ФБ. Хімічний склад і механічні властивості досліджуваних сталей наведено в табл. 2.1, 2.2. За хімічним складом сталь 10Г2ФБ дещо відрізняється від 09Г2С та 17Г1С наявністю таких легувальних елементів, як ванадій та ніобій.

Таблиця 2.1.

Хімічний склад досліджуваних сталей

Характеристика зразка	C	Mn	Si	S	P	Al	Ni	Mo	Ti	V	Nb	Cr	Cu	B
09Г2С	0,08	1,65	0,68	0,034	0,019	Н.в.	0,10	Н.в.	Н.в.	0,007	Н.в.	0,10	0,27	-
17Г1С	0,16	1,32	0,47	0,023	0,016	Н.в.	0,06	Відс.	Н.в.	Відс.	Відс.	0,04	-	-
10Г2ФБ	0,096	1,71	0,208	0,009	0,007	0,035	0,03	0,03	0,015	0,06	0,052	-	-	0,002
Зварний шов з'єднання зі сталі 10Г2ФБ	0,08	1,37	0,57	0,019	0,024	0,01	0,06	0,15	0,005	0,02	0,01	-	-	-
Примітка. Н.в. – не визначали, відс. – відсутній														

Зразки для корозійно-механічних та електрохімічних досліджень виготовляли з листів зі сталі 09Г2С товщиною 10 мм, 17Г1С – 8,5 мм, 10Г2ФБ – 16,5 мм. Темплети зі сталі 10Г2ФБ розміром 15,7×200×750 мм зварювали

чотиридуговим зварюванням дротом Св-08Г1НМА діаметром 4 мм під флюсом ОР 132. Режим зварювання (живлення дуги від випрямляча ВСЖ-1600, зворотної полярності): внутрішній шов – $I=650$ А, $U=37,5$ В; зовнішній шов – $I=800$ А, $U=37-38$ В, нахил електроду 5° , кутом уперед. Швидкість зварювання 24,7 м/год. Розмір зовнішнього шва ($14 \times 27 \times 2,5$) мм, внутрішнього – $((5,5-6) \times 26 \times 3,0)$ мм, перекривання швів становило від 4 до 4,5 мм.

Таблиця 2.2.

Механічні властивості досліджуваних сталей та зварного з'єднання

Характеристика зразка	Клас міцності	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Сталь 09Г2С	K50	325	470	21
Сталь 17Г1С	K50	345-355	510	23
Сталь 10Г2ФБ	K60	440	590	20
Зварне з'єднання зі сталі 10Г2ФБ	-	504	606	22,4

Зразки для електрохімічних та корозійно-механічних досліджень виготовляли зі сталевих листа та темплету зварного з'єднання. Оскільки корозійне розтріскування під час експлуатації підземних магістральних газопроводів відбувається з зовнішньої поверхні, яка знаходиться в умовах катодного захисту, зразки зварного з'єднання зішлифовували мінімально з боку облицювального (зовнішнього) шва.

2.2. Робочий розчин

Електрохімічні та корозійно-механічні дослідження проводили у модельному ґрунтовому електроліті NS4 складу, г/л: $0,122 \text{ KCl} + 0,483 \text{ NaHCO}_3 + 0,181 \text{ CaCl}_2 + 0,131 \text{ MgSO}_4$ 91. Розчини для досліджень готували на дистильованій воді за допомогою реактивів класифікації «ч.д.а.». Наважки зважували на вазі лабораторній рівноплечій ВЛР-200г.

2.3. Електрохімічні дослідження

Перед електрохімічними та корозійно-механічними дослідженнями поверхню зразків зачищали шліфувальним папером різної зернистості, знежирювали оксидом магнію, промивали проточною, потім дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером.

Для вимірювань потенціалів та поляризаційних кривих на зразках зварних з'єднань трубної сталі застосовували притискну комірку, ескіз якої наведено на рис. 2.1.

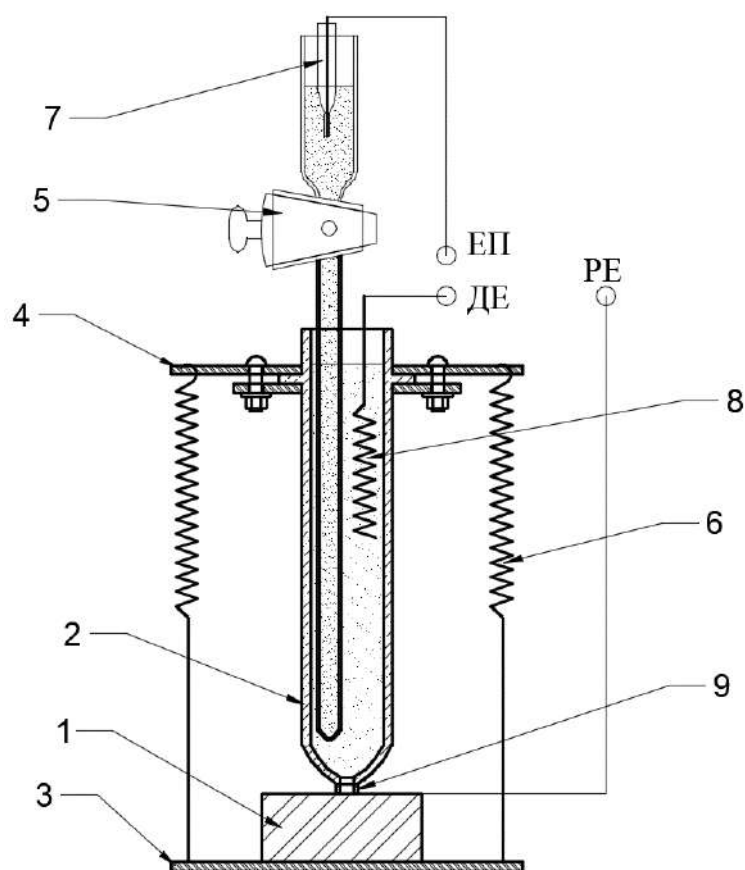


Рис. 2.1. Схема притискної комірки для електрохімічних досліджень: 1 – дослідний зразок (робочий електрод); 2 – електрохімічна комірка з інертного матеріалу; 3 – станина; 4 – тримач; 5 – капіляр Луггіна; 6 – притискні пружини; 7 – електрод порівняння; 8 – допоміжний електрод з платини; 9 – гумовий ущільнювач.

Потенціали сталей вимірювали відносно хлоридсрібного електроду порівняння (х.с.е.) впродовж 1 години за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1. Анодні та катодні поляризаційні криві знімали на основному металі та зварному шві зразка зварного з'єднання з наступним визначенням поляризаційних характеристик. Застосовували потенціодинамічний режим та швидкість розгортки потенціалу 10^{-3} В/с. Під час дослідження механізму корозійного розтріскування поляризаційні криві знімали зі швидкістю розгорнення потенціалу 0,5 мВ/с та 100 мВ/с.

Робочими електродами слугували зразки трубних сталей і зварного з'єднання, допоміжним – платиновий. Анодні криві вимірювали від потенціалу корозії до потенціалу, позитивнішого за потенціал виділення кисню з водних розчинів, катодні – від потенціалу корозії до потенціалу, від'ємнішого за потенціалу відновлення водню.

Результати досліджень представляли в напівлогарифмічних координатах « $\lg i - E$ », де i – густина струму на одиницю площі поверхні зразка, E – потенціал.

2.4. Дослідження при малій швидкості деформації

Метод ґрунтується на деформуванні зразків з малою швидкістю, 10^{-6} с $^{-1}$, на розривній машині АИМА-5-1 в умовах впливу корозивного середовища та наведеного потенціалу катодної поляризації. Застосовували плоскі зразки, ескіз зразка наведено на рис. 2.2. Електроди порівняння та допоміжний застосовували такі самі, як в електрохімічних дослідженнях.

Під час проведення випробувань в середовищі зразок закріплювали у комірці та витримували 1 годину до встановлення потенціалу корозії. За допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 на зразок подавали потенціали в діапазоні від потенціалу корозії до -1,2 В. Дослідження проводили за періодичного змочування на установці, ескіз якої наведено на рис. 2.3.

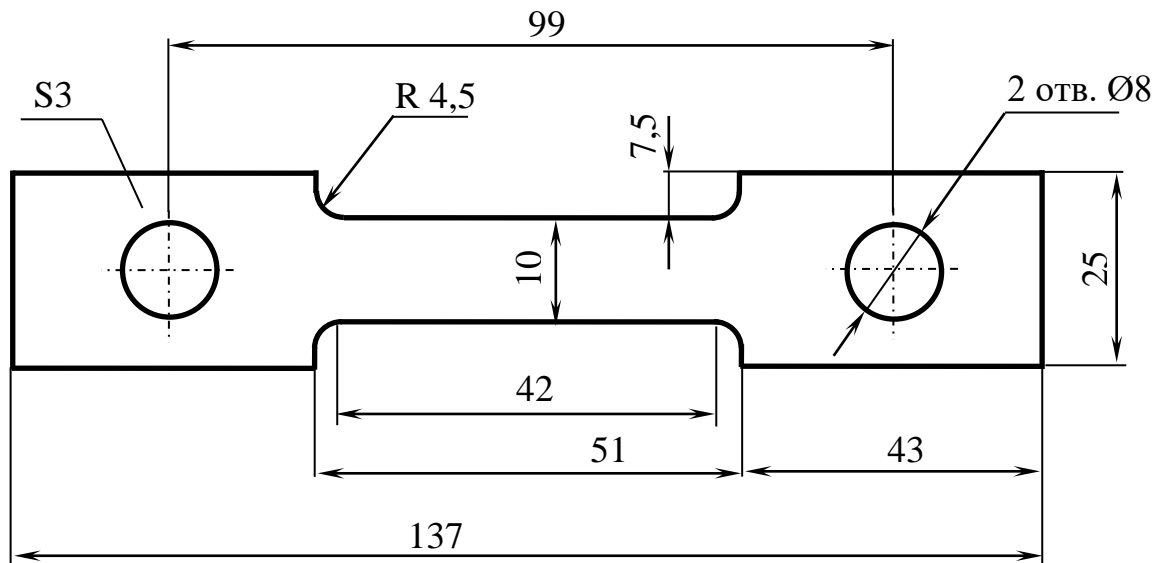


Рис. 2.2. Ескіз зразка для корозійно-механічних випробувань при малій швидкості деформації. Розміри надані в міліметрах.

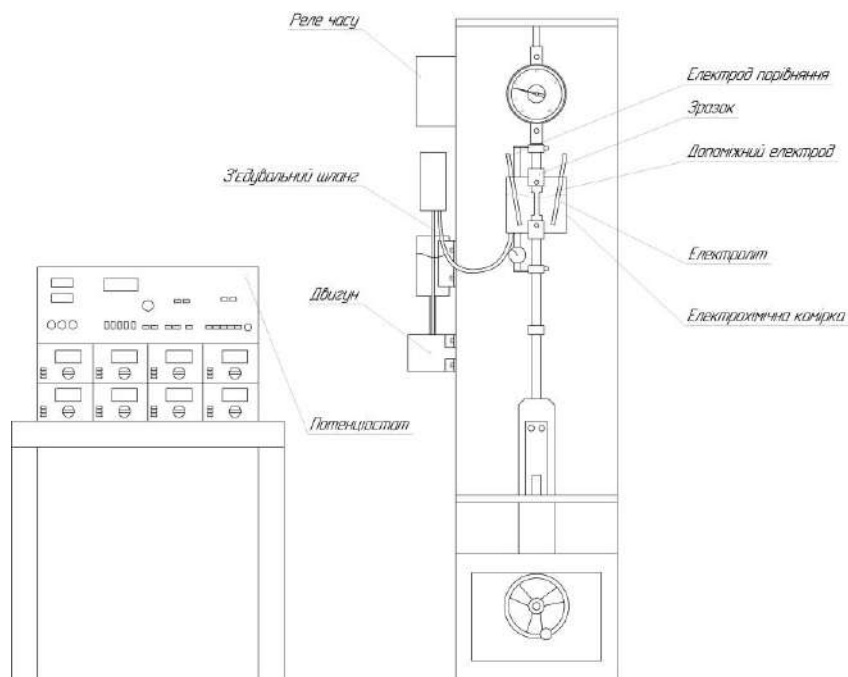


Рис. 2.3. Ескіз лабораторного стану для випробувань трубних сталей з малою швидкістю деформації за періодичного змочування випробувальним розчином.

В процесі випробувань контролювали величину заданих напружень, МПа, відносне подовження зразка ϵ , %, час до руйнування зразка $\tau_{\text{руйн}}$, год.

2.5. Дослідження електролітичного наводнювання сталей

Для досліджень застосовано лабораторну установку, що містить двохкамерну електрохімічну комірку та 2 джерела поляризації з різними заземленнями. Електрохімічна комірка, фото якої представлено на рис. 2.4 має дві роздільні камери, виготовлені з інертного матеріалу: окиснювальну (анодну) та камеру наводнювання (катодну). В кожній камері розташовані допоміжний електрод і електрод порівняння.

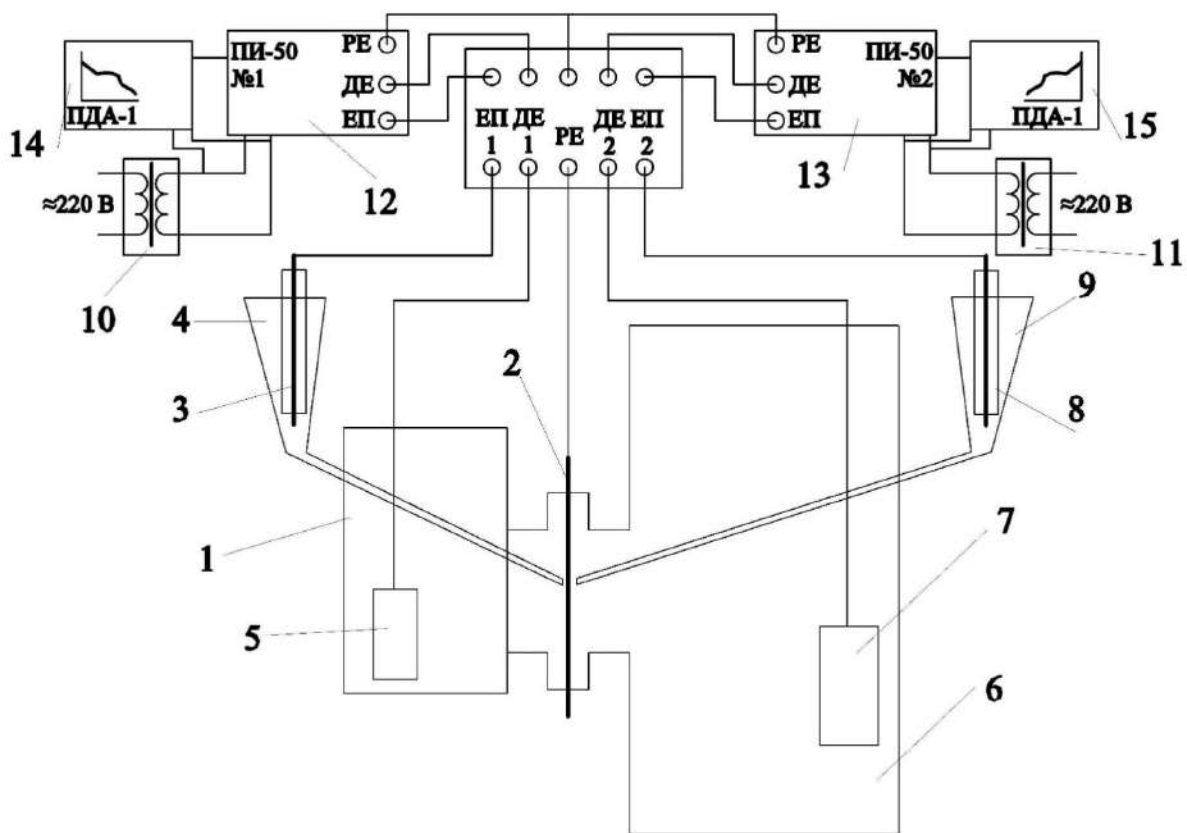


Рис. 2.4. Схема установки для дослідження процесу наводнювання сталей:

- 1 – окислювальна камера; 2 – робочий електрод (сталевий зразок);
- 3 – хлоридсрібний електрод порівняння №1; 4 – капіляр Лугіна №1;
- 5 – допоміжний електрод №1; 6 – камера відновлення; 7 – допоміжний електрод №2;
- 8 – хлоридсрібний електрод №2; 9 – капіляр Лугіна №2; 10 – розділовий трансформатор №1; 11 – розділовий трансформатор №2; 12 – потенціостат ПИ-50.1 №1; 13 – потенціостат ПИ-50.1 №2; 14 – реєструвальний пристрій ПДА-1 №1; 15 – реєструвальний пристрій ПДА-1 №2.

Робочий електрод – зразок, виготовлений зі сталі, що досліджується, розміщували між двома камерами. Кожний комплект з трьох електродів (робочий, допоміжний та електрод порівняння) приєднується до двох потенціостатів, що працюють незалежно один від одного.

В камері окислення на робочий електрод задавали анодний потенціал, після досягнення його сталого значення в камеру наводнювання вводили досліджуваний розчин і задавали катодний потенціал в діапазоні від -0,750 В до -1,200 В з кроком 0,05 В. Контролювали весь струм окиснення, включаючи фоновий струм, який, як правило, дорівнював струму поляризації, до стабілізації його значень. Також фіксували час затримки виходу водню зі зразка τ_a , або, іншими словами, час насичення зразка воднем. В анодній камері використовували розчин 0,1 М NaOH, в катодній – модельний ґрунтовий електроліт. Тривалість наводнювання дорівнювала 60 хв.

Згідно з ГОСТ 9.915 92 за формулою (2.1) обчислювали концентрацію водню, що проникає через сталевий зразок:

$$C_0 = \frac{I_{\text{ст}} \cdot L}{D_{\text{H}_2} FS} \quad (2.1)$$

$I_{\text{ст}}$ – сила струму при стаціонарному режимі проникнення водню, А;

S – площа досліджуваного зразка, м^2 (0,00096 м^2);

F – постійна Фарадея, 96485 Кл/моль;

D_{H} – коефіцієнт дифузії водню, рівний $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$;

C_0 – концентрація водню, що проникає в метал, моль/ м^3 ;

L – товщина зразка, м.

$$I_{\text{ст}} = I_{\text{H}} - I_{\text{ф}} \quad (2.2)$$

I_{H} – сила струму, обумовленого проникненням водню, А;

$I_{\text{ф}}$ – сила фонового струму, що відповідає струму пасивації зразка, А.

2.6. Метод масометрії

Масометричний метод застосовували для визначення швидкості корозії сталі в досліджуваному середовищі, за втратою маси зразків згідно з ГОСТ 9.908 93.

Після знежирення зразки витримували в тепловій камері MLW 117-0200 за температури (105-110) °С до постійної маси, зважували на аналітичній вазі ВЛР-200 г 2 класу точності, за допомогою штангенциркуля електронного визначали їх площу. Після випробувань в корозивному середовищі зразки промивали проточною водогінною водою, видаляли продукти корозії за допомогою гумки, ополіскували дистильованою водою та просушували фільтрувальним папером. Потім витримували в тепловій камері MLW 117-0200 за температури (105-110) °С до постійної маси та зважували.

Швидкість втрати маси зразків, v_m , визначали за зміною маси зразка та тривалості досліджень за формулою:

$$v_m = \frac{\Delta m}{S\tau} \quad (2.4)$$

де $\Delta m = m_1 - m_2$ – корозійні втрати зразка, г;

m_1 – маса зразка до випробувань, г;

m_2 – маса зразка після корозійних випробувань, г;

S – площа поверхні зразка, m^2 ;

τ – тривалість досліджень, години.

Швидкість проникнення корозії, $v_{кор}$, за умови рівномірної корозії визначали за формулою:

$$v_{кор} = 8,76 \cdot \frac{v_m}{\rho}, \quad (2.5)$$

де v_m – швидкість корозії, $г/(м^2 \cdot год)$;

ρ – густина металу, $г/см^3$;

8,76 – коефіцієнт пропорційності.

Густина сталі становить $7,8 \text{ г/см}^3$, що враховували при обчисленні.

2.7. Дослідження швидкості залишкової корозії сталі

Для досліджень виготовлено установку, рис. 2.5.



Рис. 2.5. Фото лабораторного станду для оцінювання швидкості залишкової корозії трубних сталей при катодному захисті.

Установка складається з електрохімічної комірки (стакан з хімічно стійкого скла об'ємом 1 л), в якому розміщується касета з робочими електродами з трубної сталі та допоміжними електродами (паладієва сітка). За допомогою струмовідводів електроди приєднуються до шестиканального потенціостатичного пристрою з живленням від мережі 220 В або від акумулятора з напругою 12 В. Для контролю потенціалу робочих електродів застосовується хлоридсрібний електрод порівняння та цифровий вольтметр або потенціостат ПИ-50.1.1.

Поляризацію робочих електродів проводили упродовж 168 годин (такий час був визначеним оптимальним за результатами проведених досліджень, оскільки саме за досягнення 168 годин швидкість залишкової корозії набувала

сталого значення). Після закінчення випробувань установку розбирали, електроди промивали, висушували, видаляли продукти корозії. Швидкість корозії визначали методом масометрії згідно з 2.6.

2.8. Металографічні та фрактографічні дослідження

Метод оптичної мікроскопії застосовували для дослідження мікроструктури сталей та зварних з'єднань. Шліфи виготовляли за стандартною методикою із застосуванням алмазних паст різної дисперсності. Для виявлення мікроструктури зразки піддавали травленню в ніталі (розчин 4 % нітратної кислоти в етиловому спирті). Металографічні дослідження проводили на мікроскопі NEOPHOT 21 при збільшенні $\times 500$. Цифрове зображення мікроструктури зразків отримували за допомогою фотокамери Olympus C 5050. Розмір зерна визначали згідно з 94.

Для дослідження поверхні зразків після розриву використовували метод сканувальної електронної мікроскопії. Дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі JSM 840 (JEOL, Японія). Вивчення поверхні розриву зразків після корозійно-механічних випробувань проводили в режимі вторинних і зворотнорозсіяних електронів при прискорюючій напрузі 20 кВ і струмі електронного пучка (10^{-7} - 10^{-10}) А при різних збільшеннях (від $\times 12$ до $\times 500$).

РОЗДІЛ 3

УДОСКОНАЛЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ МЕТОДИКИ ПРИСКОРЕНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТО-ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ

Дослідження корозійного розтріскування трубних сталей при катодному захисті та оцінювання схильності до корозійного розтріскування є багатобічним та включає комплекс методів: корозійно-механічних, електрохімічних, фрактографічних, металографічних та графічно-аналітичних.

Базовим є метод деформації зразків з повільною швидкістю у корозивному середовищі з наступним визначенням площі поперечного перерізу та оцінюванням схильності до корозійного розтріскування за коефіцієнтом K_s , який застосовується в ІЕЗ ім. Є.О. Патона [95, 96]

$$K_s = \frac{\Psi_n}{\Psi_p} = \frac{S_0 - S_1^n}{S_0 - S_1^p} \quad (3.1)$$

де S_0 – площа перерізу зразків до випробувань, мм^2 ;

S_1^n – площа перерізу зразків в місці руйнування після випробувань на повітрі, мм^2 ;

S_1^p – площа перерізу зразків в місці руйнування після випробувань у розчині, мм^2 .

де Ψ_n і Ψ_p – відносне звуження зразків, відповідно, на повітрі та у розчині.

Залежно від характеру руйнування виділено два граничних випадки.

1. Якщо $S_1^p \rightarrow S_1^n$, то $\Psi_p \rightarrow \Psi_n$ і $K_s \rightarrow 1$ – руйнування в'язке.

2. Якщо $S_1^p \rightarrow S_0$, то $\Psi_p \rightarrow 0$ і $K_s \rightarrow \infty$ – руйнування крихке.

Таким чином, чисельні значення коефіцієнту K_s можуть змінюватися в діапазоні від 1 до нескінченності. За різних значень K_s відрізняється

морфологія поверхні руйнування, зокрема у приповерхневій області, що також є ознакою руйнування, яка надає інформацію про механізм процесу.

Для оцінювання деградації показників механічних властивостей під час корозійно-механічних випробувань, крім коефіцієнта схильності до корозійного розтріскування, розраховували коефіцієнти втрати властивостей F_x : відносного подовження F_δ та границі міцності F_{σ_B} відносно аналогічних показників на повітрі:

$$F_\delta = \left(1 - \frac{\delta_p}{\delta_n}\right) \times 100\% \quad (3.2)$$

$$F_{\sigma_B} = \left(1 - \frac{\sigma_B^p}{\sigma_B^n}\right) \times 100\% \quad (3.3)$$

де δ_n , σ_B^n – відносне подовження та границя міцності зразків під час випробувань на повітрі;

δ_p , σ_B^p – відносне подовження та границя міцності зразків під час випробувань у розчині.

Застосовану раніше методику у цій роботі удосконалено, а саме: доповнено методиками вольтамперометричного визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування сталі, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у біляповерхневому шарі на поверхні зламу.

Метод вольтамперометрії. За літературними даними [97-100] під час розвитку корозійного розтріскування сталі кінчик тріщини завжди залишається свіжоутвореним, що призводить до нестабільного електрохімічного стану. Навпаки, стінки тріщин покриті шарами продуктів корозії, що є наслідком електрохімічної реакції у квазістабільному стані. Різниця в електрохімічному стані у вершині тріщини та стінці тріщини визначає вплив водню та анодного розчинення на процес корозійного розтріскування.

Електрохімічні процеси у вершині тріщини та на поверхні, що зазнає катодної поляризації, по-різному впливають на механізм ініціювання та

зростання тріщини під час розвитку корозійного розтріскування. При розвитку корозійного розтріскування поверхня свіжого металу знаходиться у нестабільному поляризаційному стані. Коли генерується нова вершина тріщини, електроліт негайно потрапляє в тріщину, і наведений потенціал починає заряджати електричний подвійний шар та катодно поляризувати поверхню. Вважають, що катодна поляризація у вершині тріщини є недостатньою, а поверхня поза тріщиною повністю знаходиться у стані рівномірної поляризації при наведенні катодного потенціалу.

В роботі 101 запропоновано теоретичну модель, згідно з якою стан у вершині тріщини при розповсюдженні корозійного розтріскування можна змодельовати на свіжозачищеній поверхні металу в корозивному середовищі шляхом порівняння поляризаційних кривих, знятих з малою та високою швидкістю розгортки потенціалу.

Поляризаційна крива з високою швидкістю сканування потенціалу відображає електрохімічні особливості на вершині тріщини, тоді як крива поляризації з повільною швидкістю сканування – електрохімічний стан сталі на поверхні, де тріщина відсутня (наприклад, рівна поверхня або береги тріщини). Відповідно до вищезазначеної теорії, для вивчення механізму корозійного розтріскування можна використовувати та аналізувати потенціодинамічні поляризаційні криві в розчині NS4 зі швидкою (до 50 мВ/с) та повільною (0,5 мВ/с) швидкістю сканування потенціалу. Зазвичай потенціал корозії поляризаційної кривої при повільному скануванні потенціалу позитивніший, ніж при швидкому скануванні, що вказує на те, що у вершині тріщини існує більша ймовірність протікання електрохімічної реакції, ніж на ділянці сталевій поверхні, що розташована на відстані від вершини тріщини через різницю поляризації.

Відпрацьовано методичний підхід до дослідження схильності трубних сталей до корозійного розтріскування у середовищі з рН, близьким до нейтрального, тобто у розчині NS4 102. Для досліджуваних сталей зняті поляризаційні криві та визначено потенціал при нульовому струмі, рис. 3.1.

Отже, для сталі 10Г2ФБ потенціал при нульовому струмі при низькій швидкості сканування 0,5 мВ/с, наближається до -0,750 В. При збільшенні швидкості сканування потенціалу до 100 мВ/с потенціал при нульовому струмі зміщується до від'ємніших значень, -1,05 В.

В діапазоні потенціалів позитивніше потенціалу при нульовому струмі при низькій швидкості сканування $E_{i=0}^1$ (діапазон 1) розташовані дві анодні гілки поляризаційних кривих, отриманих з малою та високою швидкістю розгортки потенціалу. Це означає, що віддалена від вершини тріщини ділянка та кінчик тріщини, знаходиться в умовах анодної поляризації. Густина струму анодного розчинення кривої швидкого сканування потенціалу (яка характеризує стан вершини тріщини) більша, ніж кривої повільного сканування потенціалу (яка характеризує стан поверхні на відділенні від тріщини). Результати демонструють, що механізмом корозійного розтріскування при потенціалі позитивніше $E_{i=0}^1$ є анодне розчинення (АР).

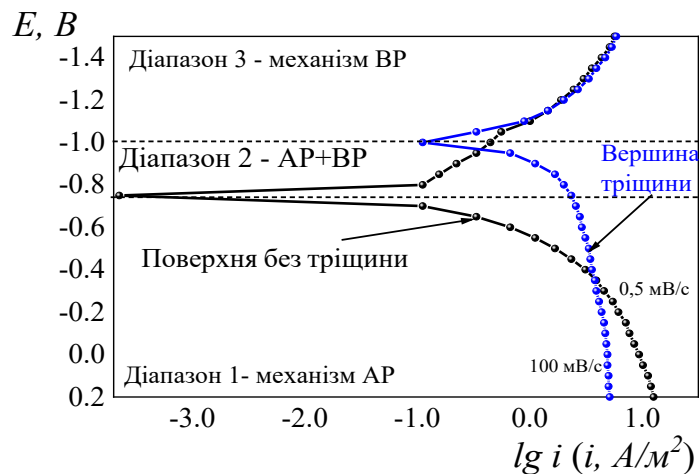


Рис. 3.1. Потенціодинамічні поляризаційні криві сталі 10Г2ФБ у розчині NS4, зняті зі швидкістю сканування потенціалу: 1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с.

Для діапазону потенціалів від $E_{i=0}^1$ до $E_{i=0}^2$ (діапазон 2) крива повільного сканування потенціалу розташована в катодному діапазоні, а крива швидкого сканування – в анодному. Це означає, що вершина тріщини знаходиться в

умовах анодної поляризації, а інша поверхня – при катодній поляризації, тобто корозійне розтріскування відбувається за змішаним механізмом анодного розчинення та водневого розтріскування (ВР). При потенціалах від’ємніших $E_{i=0}^2$ В (діапазон 3) обидві криві знаходяться в катодному діапазоні, що свідчить про водневий механізм корозійного розтріскування. Залежно від захисного потенціалу, механізмом, що превалює, може бути або анодне розчинення, або водневе розтріскування.

Обговорення теоретичної моделі механізму корозійного розтріскування. Для описання впливу анодного розчинення та водневого розтріскування під час корозійного розтріскування сталевих трубопроводів у ґрунтовому середовищі використовували запропоновану авторами 103 кількісну модель, яка базується на нестационарній електрохімічній теорії у вершині тріщини. Згідно з моделлю введено функція $\frac{i_f - i_s}{i_s}$, яка пов’язана із сприйнятливістю трубої сталі до корозійного розтріскування, де i_f та i_s – густина струму, визначена з поляризаційних кривих швидкої та повільної швидкості сканування потенціалу 103.

У межах діапазону потенціалів АР $i_f > 0$, $i_s > 0$ корозійне розтріскування можна проілюструвати різницею між i_f та i_s через співвідношення $\frac{i_f - i_s}{i_s}$. Якщо $i_f > i_s$, тобто $\frac{i_f - i_s}{i_s} > 0$, під час розповсюдження корозійного розтріскування імовірний розвиток локальної корозії. У той же час i_f характеризує ініціювання та рух верхівки тріщини.

Залежність між сприйнятливістю до корозійного розтріскування та струмом поляризації, яка охоплює можливі електрохімічні стани, можна визначити таким чином:

$$S_{\psi} = \begin{cases} k_a \times i_f \times \frac{i_f - i_s}{i_s} + S_{i_f=i_s} & i_f > i_s > 0 \\ k_{BP} \times |i_s| + k_{AP} \times i_f \times \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + S_{ac} & i_f > 0, i_s < 0 \\ k_c \times |i_d| + S_c & i_f < 0, i_s < 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

$$S_{\psi} = \begin{cases} k_{BP} \times |i_s| + k_{AP} \times i_f \times \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + S_{ac} & i_f > 0, i_s < 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

$$\begin{cases} k_c \times |i_d| + S_c & i_f < 0, i_s < 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

де S_{ψ} – коефіцієнт сприйнятливості сталі до корозійного розтріскування (%), в якому ураховано зменшення поперечного перерізу; k_a – константа, яка пов’язана з густиною матеріалу, середовища та струму; $S_{i_f=i_s}$ – номінальний коефіцієнт сприйнятливості до корозійного розтріскування за умови $i_f = i_s$. Відповідно до рівняння (3.4), висока густина струму i_f вказує на швидкий розвиток вершини тріщини. Отже, великі значення $\frac{i_f - i_s}{i_s}$ свідчать про велику різницю в швидкості корозії між поверхнею, що не розтріскується, і вершиною тріщини, що призводить до швидкого розповсюдження корозійного розтріскування.

У діапазоні потенціалів змішаного механізму АР та ВР $i_f > 0$, $i_s < 0$, і схильність до корозійного розтріскування можна вважати функцією i_f (внесок АР) і i_s (внесок ВР), яку можна виразити формулою (3.5), де k_{BP} – коефіцієнт наводнювання, який є константою, що залежить від матеріалу, середовища та густини струму; k_{AP} – коефіцієнт анодного розчинення; S_{ac} – це чинник, який описує взаємозв’язок внеску АР та ВР; $|i_s|$ представляє роль катодного відновлення водню. Високе $|i_s|$ вказує на вирішальний вплив ВО і на найбільшу сприйнятливість до корозійного розтріскування. $i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right|$ вказує на вплив АР в вершині тріщини та зв’язано з високою швидкістю поширення корозійного розтріскування.

Якщо i_s знижується до значень, менших $i_{кор}$, перша частина у рівнянні (3.5) наближається до нуля. Рівняння (3.5) трансформується в рівняння (3.4). Коли потенціал достатньо низький, тобто i_f наближається до нуля, рівняння (3.5) трансформується у рівняння (3.6), яке описує вплив водневого розтріскування, де k_c – коефіцієнт водневого розтріскування, є постійним та залежить від властивостей матеріалу, середовища та густини струму; S_c – коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування, який вказує на вплив водневого чинника.

Розглянутий підхід застосовано для прискореного методу визначення механізму корозійного розтріскування досліджуваних трубних сталей.

Методика оцінювання частки крихкої складової у біляповерхневому шарі. Дослідження поверхні зразків після випробувань методом деформації з малою швидкістю показало наявність крихких ділянок під дією середовища та поляризації 104. З попередніх досліджень також відомо, що при наведенні катодної поляризації у розчині NS4 водень проникає через сталевий зразок товщиною 1 мм. Тому для оцінювання вибрано шар товщиною не більше 1 мм – 50 мкм. За допомогою програми MIPAR Image Analysis (США PRODUCT KEY: bffa5c2d-1005-449c-bc0f-d92cd0da295f) визначали та оцінювали кількість ямок різних розмірів та будували гістограму їх розподілу по поверхні, рис. 3.2, а. З аналізу поверхонь руйнування, можна відзначити, що грубші ямки розташовані ближче до поверхні зразка, яка контактувала з розчином. Тому кількість і розмір ямок визначали у шарі товщиною 50 мкм при 500-кратному збільшенні, рис. 3.2, б. Запропоновано оцінювати частку крихкої та в'язкої складової саме в цьому шарі, що буде відображати вплив середовища. За допомогою програми MIPAR побудовано гістограму розподілу ямок за розмірами. Логічно припустити, що розмір ямок визначає характер руйнування: ямки більшого розміру характеризують крихкий характер руйнування, навпаки дрібні ямки – в'язке руйнування. За відповідною площею на гістограмі запропоновано оцінити частку крихкого руйнування зразка.

Порядок проведення випробувань згідно з удосконаленою методикою наведено на рис. 3.3. Він містить такі етапи:

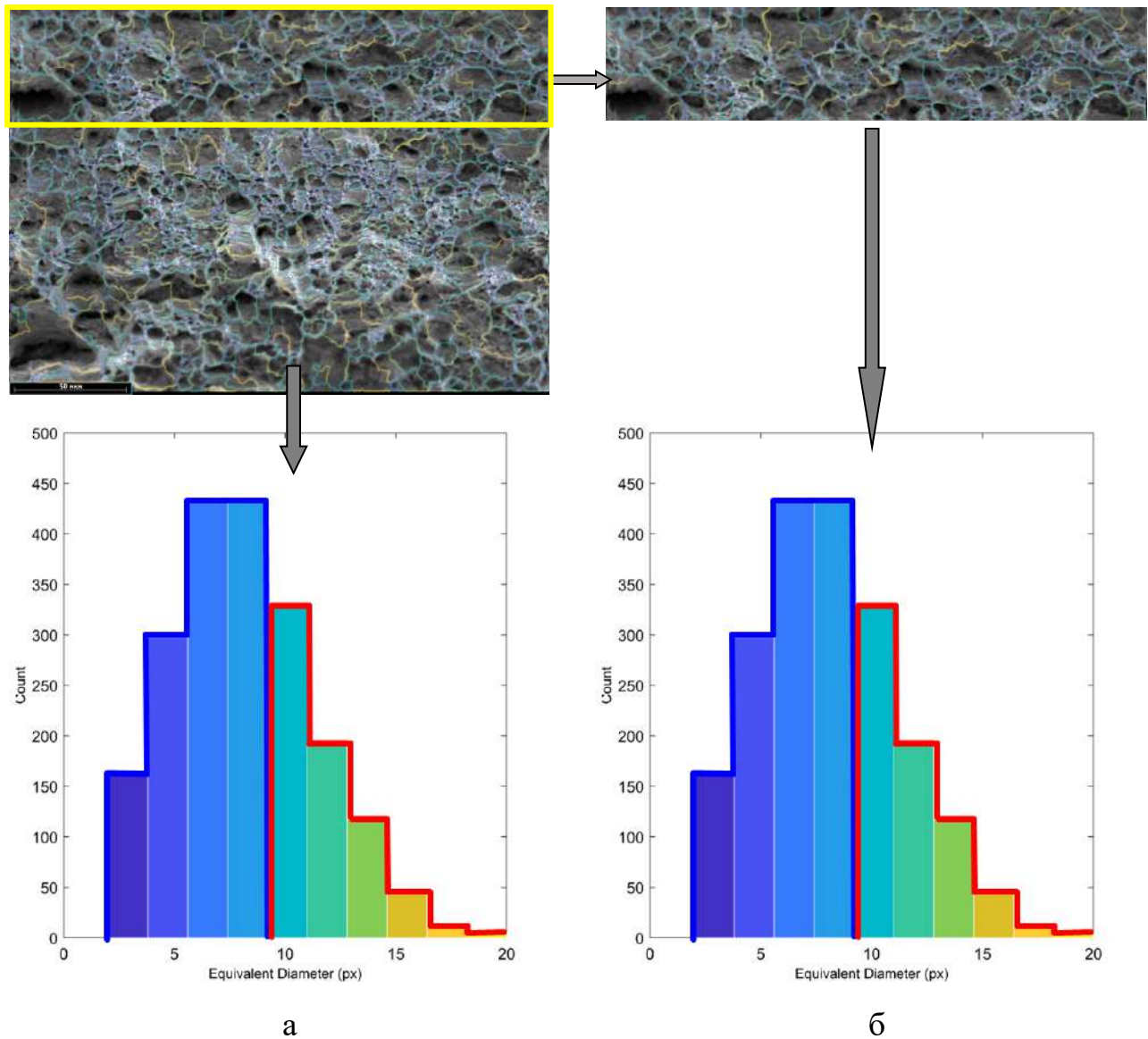


Рис. 3.2. Фрактограми поверхні руйнування сталі 09Г2С після корозійно-механічних випробувань методом деформації з малою швидкістю та гістограми розподілу ямок.

- визначення методом вольтамперметрії діапазону потенціалів, в якому відбувається зміна механізму корозійного розтріскування сталі;

- проведення корозійно-механічних випробувань зразків на повітрі та у розчині NS4 за різних потенціалів катодної поляризації, визначення комплексу показників та коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування;



Рис. 3.3. Блок-схема методики проведення досліджень корозійного розтріскування трубних сталей в умовах катодного захисту за удосконаленою методикою.

- фрактографічні дослідження зруйнованих зразків, за оцінювання частку крихкої та в'язкої складової в зламах;
- дослідження електролітичного наводнювання сталей згідно з методикою, що наведена в 2.5;
- дослідження швидкості залишкової корозії сталі за катодної поляризації згідно з методикою, що наведена в 2.7;
- оцінювання схильності сталі до корозійного розтріскування за комплексом визначених показників.

Висновки до розділу 3

1. Удосконалено комплексну методику прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування, яку доповнено методом вольтамперометрії з низькою та високою швидкістю сканування потенціалів для визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування сталі, дослідженням швидкості залишкової корозії сталі за катодної поляризації та оцінюванням частки крихкої складової у біляповерхневому шарі.

2. Удосконалена методика дає змогу визначити діапазони потенціалів, в яких змінюється механізм корозійного розтріскування низьколегованих сталей ферито-перлітного класу та розширити перелік показників для оцінювання характеру руйнування.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ФЕРИТО-ПЕРЛІТНОГО КЛАСУ 09Г2С ТА 17Г1С ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ У МОДЕЛЬНОМУ ҐРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ NS4 ЗА КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

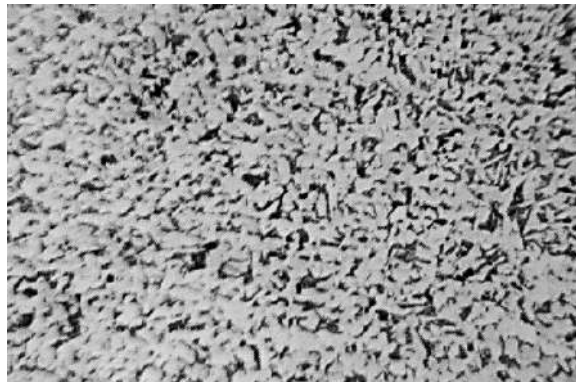
Магістральні газопроводи побудовані зі сталей ферито-перлітного класу різної категорії міцності. Але вимоги нормативних документів щодо рівня захисних потенціалів однакові. Беручи до уваги результати випробувань [105-107], де було продемонстровано, що за інших однакових умов схильність до корозійного розтріскування сталей X70 та X80 за максимального захисного потенціалу $-1,050$ В відрізняється, проведено дослідження стійкості низьколегованих сталей 09Г2С та 17Г1С ферито-перлітного класу до корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації, за результатами яких можна буде зробити висновки щодо їх схильності до корозійного розтріскування.

4.1. Дослідження закономірностей корозійного розтріскування сталі 09Г2С за катодної поляризації в модельному ґрунтовому електроліті NS4

4.1.1. Мікроструктура сталі 09Г2С.

Сталь 09Г2С є маловуглецевою кремній-марганцевистою сталлю ферито-перлітного класу. Структура сталі складається із феритних та перлітних зерен у відношенні 70 та 30 %, відповідно (рис. 4.1, а). Середній діаметр зерен фериту ($0,037 - 0,044$) мкм згідно з ДСТУ 8972 [94]. Частина перліту розташована у вигляді стрічок. Твердість металу становить приблизно 160-170 HV₅. Неметалевими включеннями, в основному, є крихкі силікати та дрібні круглі

оксида, рис. 4.1, б. Зустрічаються порожнини, імовірно, від шлакових включень, рис. 4.1, в.



а



б



в

Рис. 4.1. Структура та неметалеві включення у сталі 09Г2С: а – $\times 100$; б – $\times 125$; в – $\times 100$.

4.1.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 09Г2С методом вольтамперометрії.

Згідно з методикою, розробленою в розділі 3, проведено дослідження та визначено діапазони зміни механізму корозійного розтріскування сталі 09Г2С. Поляризаційні криві сталі 09Г2С представлені на рис. 4.2, а. Потенціали при нульовому струмі дорівнюють: $E_{i=0}^1 = -0,850$ В та $E_{i=0}^2 = 1,0$ В. Згідно з теорією, за цих потенціалів різниця швидкості корозії між вершиною тріщини та іншою поверхнею найбільша та починається швидкий розвиток корозійної тріщини. Розраховано співвідношення $\frac{i_f - i_s}{i_s}$, рис. 4.2, б, яке вказує на внесок анодного розчинення в механізм корозійного розтріскування для сталі 09Г2С залежно від потенціалу поляризації. Діапазон потенціалів змішаного механізму для сталі 09Г2С становить 0,15 В.

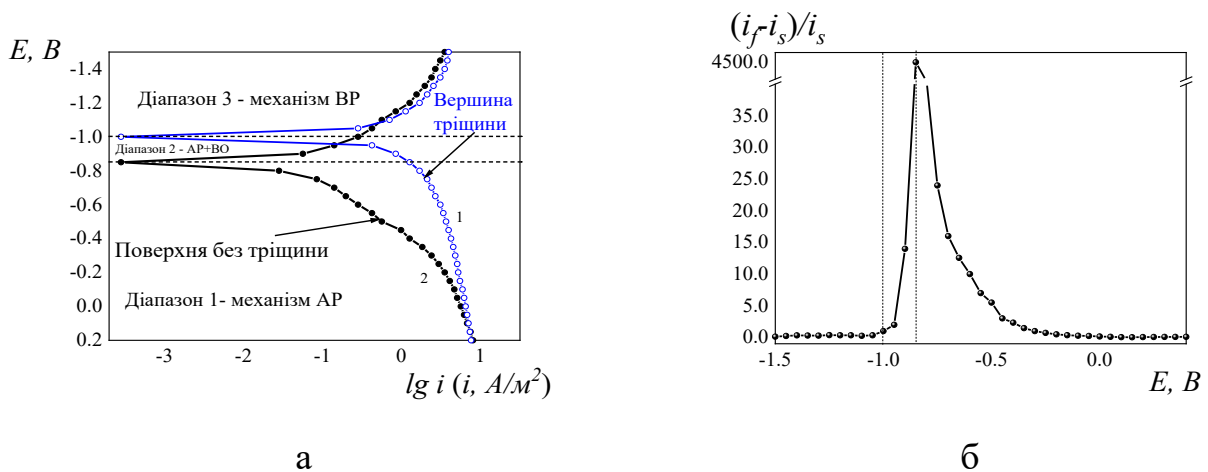


Рис. 4.2. Поляризаційні криві (а) сталі 09Г2С у модельному ґрунтовому електроліті NS4, отримані з різною швидкістю сканування потенціалу та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б): 1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с.

Закономірності корозійного розтріскування сталі 09Г2С та його механізм досліджували згідно з удосконаленою методикою, описаною у розділі 3.

4.1.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 09Г2С.

Діаграми руйнування сталі 09Г2С на повітрі та у розчині за різних потенціалів катодної поляризації наведено на рис. 4.3, на рис. 4.4 представлені фотографії області руйнування зразків за різних умов. З аналізу кривих руйнування видно, що під дією корозивного середовища процес розриву зразків у розчині відбувається швидше, ніж на повітрі. Наведення катодної поляризації ще більше прискорює процес руйнування та змінює його характер, рис. 4.3.

Після випробувань на повітрі зразок має ознаки в'язкого руйнування: характерне утягування біля місця розриву, утворення ділянок, які зазнали пластичної деформації, рис. 4.4. Під час випробувань у розчині за потенціалу корозії спостерігали зменшення часу руйнування приблизно на 8 % та зменшення максимального навантаження – на 13,5 % (табл. 4.1, рис. 4.3, крива 2). Відносне подовження також зменшилося на 6,9 % порівняно із відносним подовженням зразка на повітрі, рис. 4.3. В морфології зламу превалує в'язкий (ямковий) характер, рис. 4.5, б.

Таблиця 4.1

Механічні властивості сталі 09Г2С на повітрі та корозійно-механічні – в модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів поляризації

Умови випробувань, потенціал, В	$\tau_{\text{руйн}}$, год	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	S, мм ²	ψ , %	K_S	F_{σ_B} , %	F_δ , %	Характеристика морфології зламу
Повітря	56	454	585	36,4	14,26	52,5	-	0	0	Переважає в'язкий
-0,542*	51,5	353	506	33,9	14,58	51,4	1,02	13,5	6,9	Переважає в'язкий
-0,750	47	307	447	35,2	16,37	45,4	1,15	23,6	3,3	Переважає в'язкий

інець табл. 4.1.

Умови ви- пробувань, потенціал, В	$\tau_{руйн},$ год	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\sigma_B,$ МПа	$\delta, \%$	$S, \text{мм}^2$	$\psi, \%$	K_S	$F_{\sigma_B}, \%$	$F_{\delta}, \%$	Характеристика морфології зламу
-0,800	53	310	492	34,5	14,28	52,4	1,01	15,9	5,2	Переважно в'язкий
-0,850	52	294	439	34,4	14,91	50,3	1,05	25,0	5,5	Переважно в'язкий
- 0,900	47	310	458	31,3	14,74	50,87	1,03	21,7	14,0	Переважно в'язкий
-1,000	53	300	469	34,0	15,15	49,5	1,06	19,8	6,6	В'язкий з ознаками крихкого
-1,050	47	307	457	35,0	17,80	40,67	1,25	21,9	3,9	Переважно крихкий
- 1,100	45	313	503	33,2	19,99	33,37	1,40	14,0	8,8	Переважно крихкий
- 1,150	41	313	451	35,2	19,76	34,13	1,39	22,9	3,3	Переважно крихкий
- 1,200	48	294	436	31,0	17,31	42,3	1,21	25,5	14,8	Переважно крихкий
* Потенціал корозії.										

За мінімального захисного потенціалу -0,75 В максимальне навантаження зменшилося сильніше, рис. 4.3 (крива 3), спостерігалось зменшення границі міцності на 23,8 %, рис. 4.6. Відносне подовження зменшилось приблизно на 3,3 %, рис. 4.6 (крива 2), що також свідчило про втрату металом в'язких властивостей. Навколо області розриву зразка зберігаються ознаки в'язкого руйнування, яке супроводжувалося пластичною деформацією, рис. 4.4.

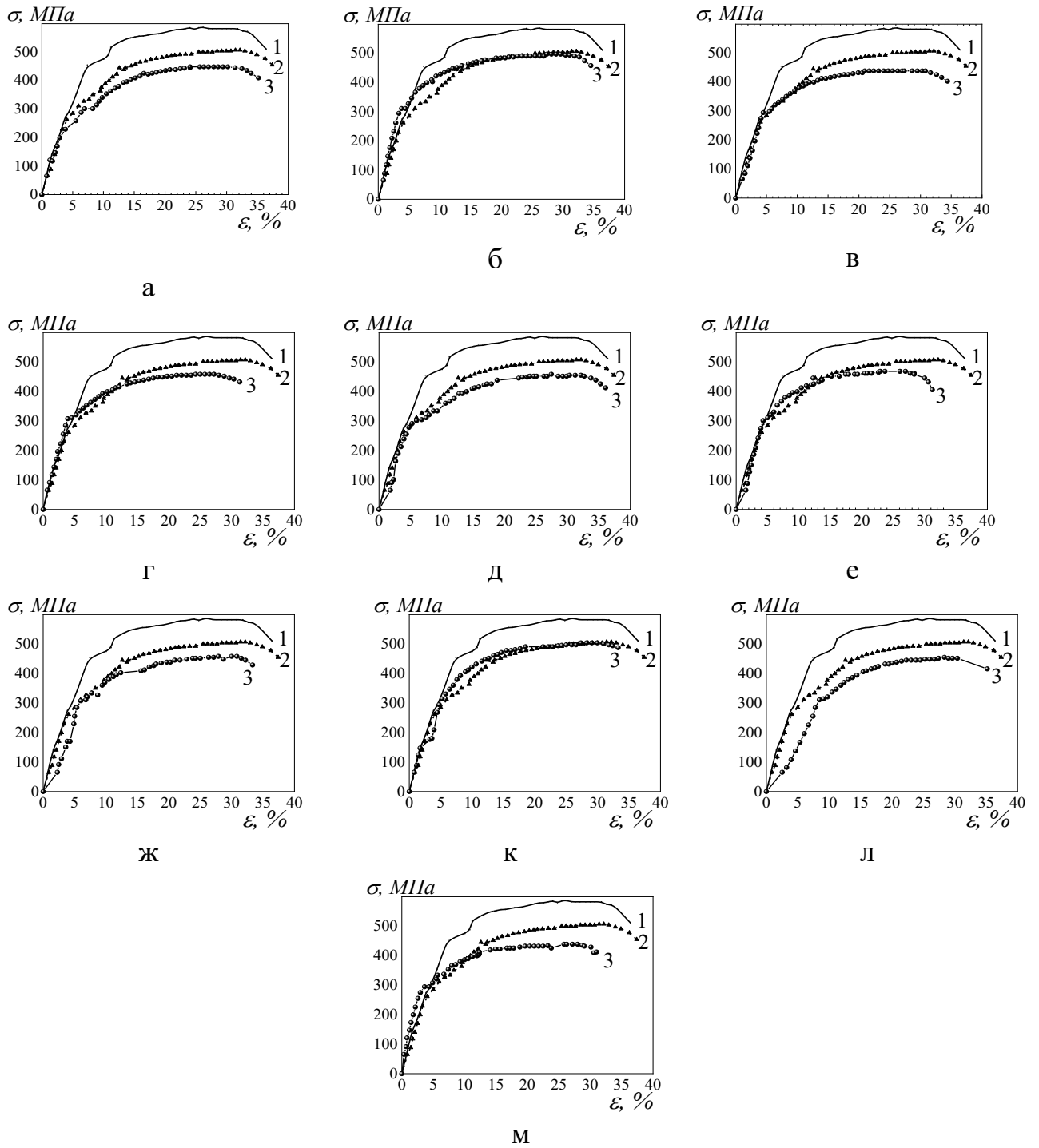


Рис. 4.3. Діаграми руйнування зразків зі сталі 09Г2С після механічних випробувань на повітрі (1), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (2), за потенціалу поляризації (3): а – -0,750 В; б – -0,800 В; в – -0,850 В; г – -0,900 В; д – -0,950 В; е – -1,000 В; ж – -1,050 В; к – -1,100 В; л – -1,150 В; м – -1,200 В.



Рис. 4.4. Вигляд області руйнування зразків зі сталі 09Г2С після механічних випробувань на повітрі та корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електrolіті NS4 за різних потенціалів.

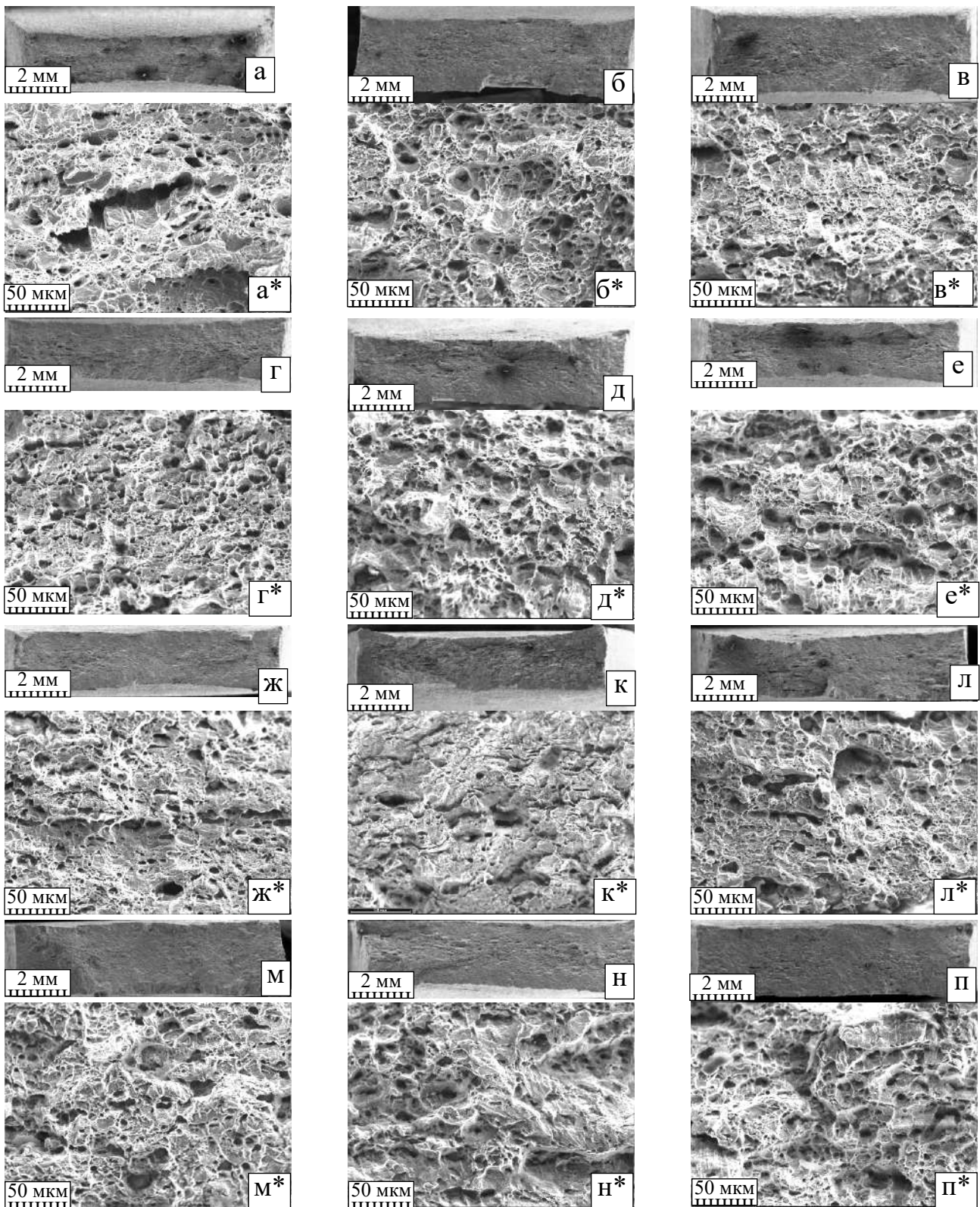


Рис. 4.5. Фрактограми поверхонь руйнування зразків зі сталі 09Г2С після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* -0,800 В; д, д* -0,850 В; е, е* -0,900 В; ж, ж* -0,950 В; к, к* -1,000 В; л, л* -1,050 В; м, м* -1,100 В; н, н* -1,150 В; п, п* - $E_{\text{пол}} = 1,200$ В. $\times 12$ (верхнє фото), $\times 500$ (нижнє фото, *)

Однак, лінія розриву більш складна ніж на повітрі та у розчині без наведення потенціалу (має форму ламаної), проходить паралельно лінії розриву та по краях зразка утворилися вторинні тріщини. В морфології зламу превалює в'язкий (ямковий) характер, рис. 4.5, (фото в). Відносне звужування збільшується від 2,2 % (за потенціалу корозії) до 14,8 % за потенціалу -0,75 В, рис. 4.6 (крива 3).

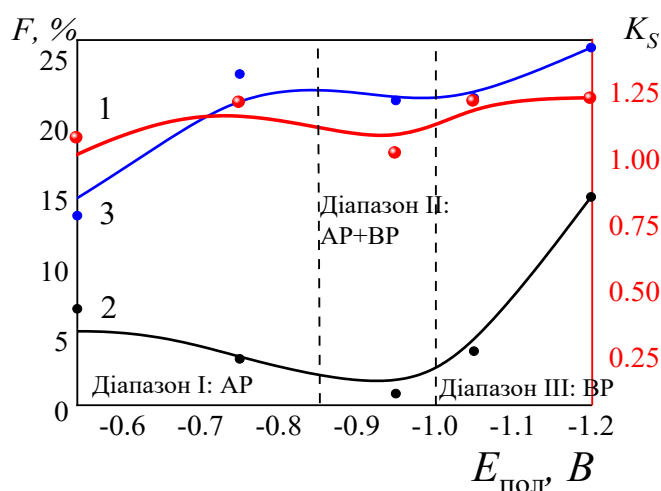


Рис. 4.6. Зміна коефіцієнтів втрати властивостей зразків зі сталі 09Г2С залежно від потенціалу після корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування; 2 – коефіцієнт зміни границі міцності; 3 – коефіцієнт зміни відносного подовження.

В діапазоні потенціалів I, позитивніших, ніж -0,850 В, рис. 4.2, згідно з теоретичною моделлю корозійного розтріскування, як вершина, так і стінка тріщини знаходяться у стані анодного розчинення. Це вказує на розтріскування за механізмом анодного розчинення і корелює із в'язкою морфологією зламу. Отже в діапазоні потенціалів позитивніше -0,850 В, відмічали деградацію показників, як міцністних, так і пластичних, порівняно із повітрям, та в'язкий злам.

В діапазоні III, за потенціалів від'ємніших -1,000 В, відновлення водню, як на стінці, так і у вершині тріщини стає превалюючою реакцією. За

потенціалу з цього діапазону, наприклад $-1,050$ В, границя міцності практично не змінюється порівняно зі значеннями за потенціалів $-0,750$ В та $-0,950$ В, та становить $22,7\%$, рис. 4.6 (крива 1), але інтенсивніше зменшується відносно подовження порівняно із повітрям – приблизно на $7,9\%$, рис. 4.6 (крива 2) та досить різко зменшується відносно звужування $24,7\%$, рис. 4.6 (крива 3).

Це вказує на розвиток крихкого руйнування. Ознаки в'язкого руйнування біля лінії розриву менш виражені, частка пластичної деформації зразка помітно менша, рис. 4.4. Лінія розриву – складна ламана, збільшується кількість і довжина вторинних тріщин поряд з лінією розриву та по краях зразка. Частка ямкового зламу, глибина та кількість ямок також зменшується, рис. 4.5. Спостерігається збільшення частки сколів, що узгоджується із зменшенням показників пластичності.

Під час катодної поляризації за різних потенціалів утворюються катодні та анодні ділянки в діапазоні тріщині, коли поверхня поляризується катодно, а у вершині тріщини потенціал більш позитивний. Це є причиною відмінностей параметрів, отриманих в дослідженні. Таким чином, в діапазоні потенціалів, де діє механізм водневого розтріскування, відмічено більш різке зменшення показників відносного подовження і відносного звужування.

Таким чином, за потенціалів змішаного механізму відмічається немонотонна зміна параметрів руйнування, що корелює зі змішаною морфологією руйнування.

Згідно з удосконаленою методикою побудовано гістограми розподілу ямок у приповерхневому шарі (рис. 4.7) та розраховано частку крихкої складової у зламах зразків, досліджуваних за різних умов (табл. 4.2).

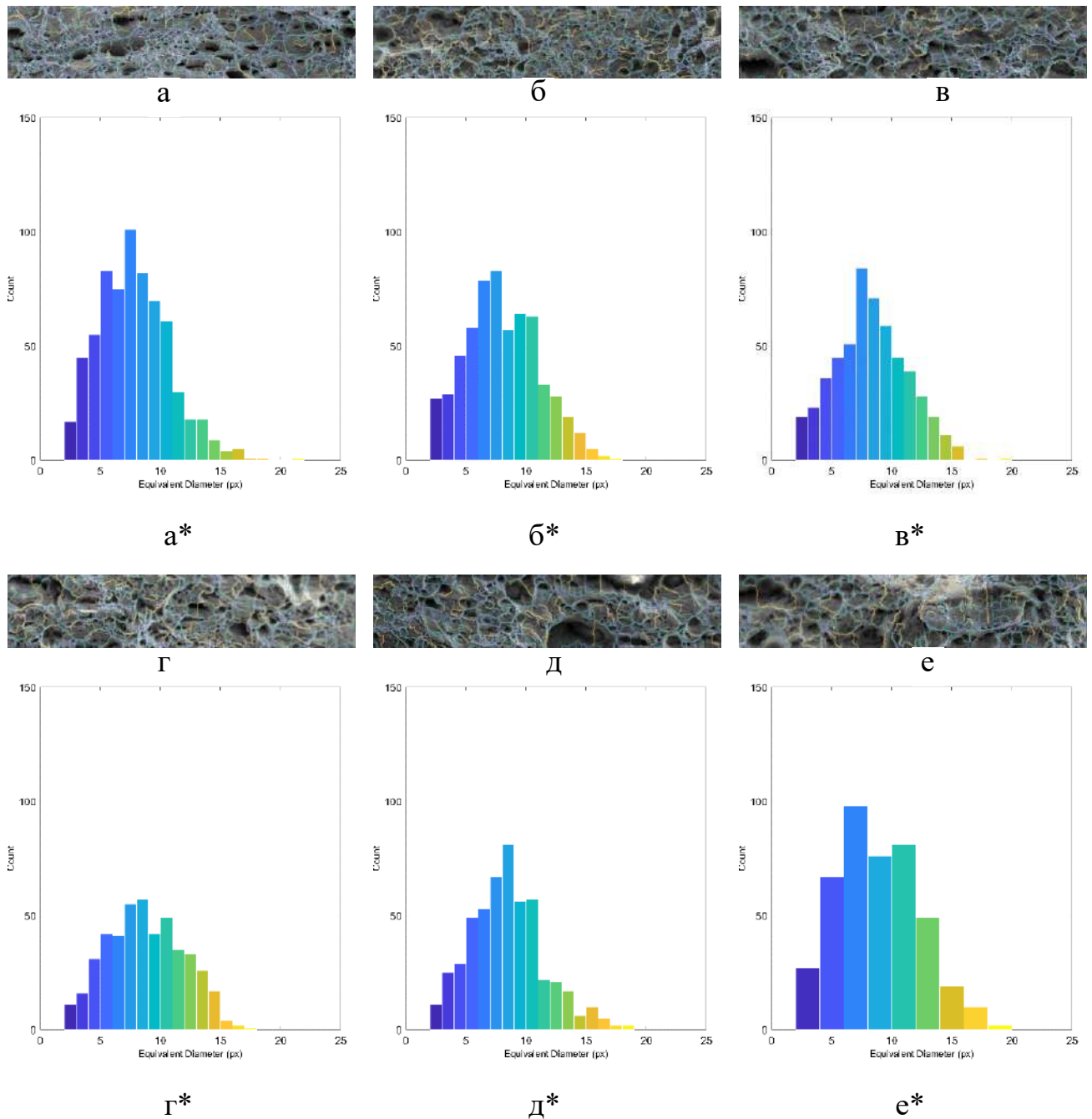


Рис. 4.7. Характер зламу у приповерхневому шарі (верхній рисунок) та гістограми розподілу ямок на поверхні зламів зразків зі сталі 09Г2С (нижній рисунок, *) після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* – -0,950 В; д, д* – -1,050 В; е, е* – -1,200 В.

Таблиця 4.2

Частка крихкої та в'язкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 09Г2С залежно від потенціалу

№ з/п	Умови випробувань, потенціал, В	Сумарна площа гістограми, умовні одиниці	Частка в'язкого руйнування, %	Частка крихкого руйнування, %
1	Повітря	665	55,6	44,4
2	-0,542*	604	52,6	47,4
3	-0,750	537	47,5	52,5
4	-0,950	461	57,0	43,0
5	-1,050	499	60,1	39,9
6	-1,200	838	44,4	55,6
* Потенціал корозії.				

Аналізуючи, як змінюється частка крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 09Г2С залежно від потенціалу, можна стверджувати, що існує тенденція до її збільшення зі зміщенням потенціалу від мінімального захисного -0,750 В до максимального -1,050 В та більш від'ємних.

4.1.4. Дослідження схильності сталі 09Г2С до наводнювання.

На рис. 4.8 представлена анодна поляризаційна крива, отримана у розчині 0,1 М NaOH на сталі 09Г2С, з якої визначали потенціал пасивації для дослідження наводнювання за різних потенціалів. Потенціал пасивації вибирали рівним 0,4 В.

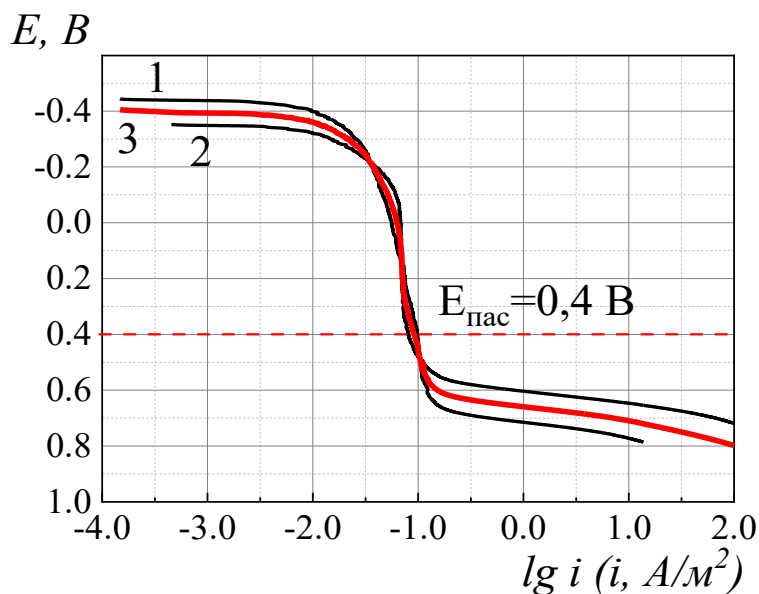


Рис. 4.8. Анодні поляризаційні криві, виміряні на сталі 09Г2С в розчині 0,1 М NaOH (1, 2), усереднена крива (3) та потенціал пасивації сталі в камері окиснення.

Криві зміни струму в камері наводнювання наведено на рис. 4.9. Як видно з аналізу експериментальних даних (рис. 4.9, а-в), в діапазоні потенціалів від -0,750 В до -0,900 В на зразку з боку окислювальної камери значення фонових струмів впродовж всього часу вимірювань продовжувало зменшуватися. Це свідчило про те, що водень через зразок за таких потенціалів не проникає.

За потенціалу поляризації -0,950 В (рис. 4.9, г), спостерігали підвищення стаціонарного струму наводнювання до 0,0016 мА від фонового значення, що може бути обумовлено початком проникнення водню. Але цей процес був не тривалим, і через 60 хвилин знов відбулося зниження струму нижче фонового. Обчислена концентрація водню, що проникав через зразок зі сталі 09Г2С в камеру окиснення, складала 0,011 моль/м³. Час затримки виходу водню через зразок за потенціалу -0,950 В становив 13 хв.

За потенціалу поляризації -1,000 В (рис. 4.9, д) стаціонарний струм наводнювання підвищився до 0,0029 мА, розрахована концентрація водню, що проник до камери окиснення складала 0,020 моль/м³.

За потенціалів катодної поляризації -1,050 В, -1,100 В, -1,150 В та -1,200 В (рис. 4.9, д-к), стаціонарні струми наводнювання зростали, відповідно, до 0,0023 мА, 0,0031 мА, 0,0035 мА та 0,0058 мА. Зросла й концентрація водню, що проникав через зразок, до 0,017 моль/м³, 0,022 моль/м³, 0,024 моль/м³ та 0,040 моль/м³, відповідно. Час затримки виходу водню зменшувався та становив: за потенціалу -1,050 В – 32 хв, за потенціалу -1,100 В – 7 хв, за потенціалів -1,150 В й -1,20 В до 5 хв.

Електрохімічні характеристики процесу електролітичного наводнювання сталі 09Г2С наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Електрохімічні характеристики процесу електролітичного наводнювання сталі 09Г2С за різних потенціалів катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4. Потенціал пасивації в камері окиснення 0,400 В

$E_{\text{пол}}, \text{В}$	$E_{\text{кор}}^a, \text{В}$	$I_b, \text{А}$	$I_{\text{Н}}^{\text{max}}, \text{А}$	$I_{\text{ст}}, \text{А}$	$L, \text{м}$	$C_0, \text{моль/м}^3$
-0,750	-0,7399	$17,4 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,800	-0,737	$23,3 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,850	-0,735	$22,8 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,900	-0,74	$21,8 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,950	-0,785	$10,8 \cdot 10^{-6}$	$12,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,00099	0,011
-1,000	-0,78	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$13,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,00096	0,020
-1,050	-0,775	$18,0 \cdot 10^{-6}$	$20,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,017
-1,100	-0,771	$16,4 \cdot 10^{-6}$	$19,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,00098	0,022
-1,150	-0,771	$18,2 \cdot 10^{-6}$	$21,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,00096	0,024
-1,200	-0,748	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,00095	0,040

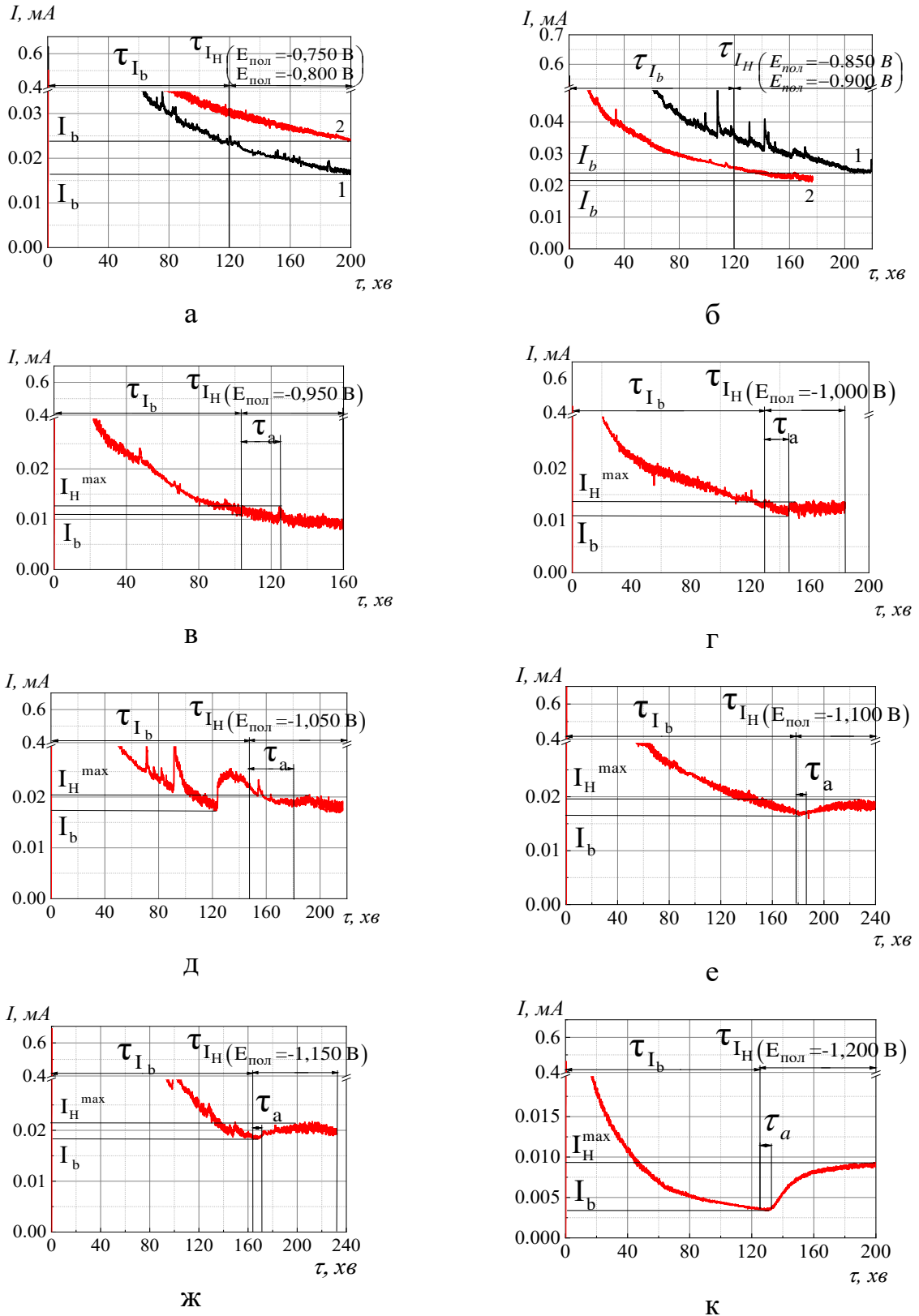


Рис. 4.9. Зміна струму на зразку зі сталі 09Г2С в окислювальній камері за потенціалів поляризації в камері наводнювання у модельному ґрунтовому електроліті NS4: а – -0,750 В (1), -0,800 В (2); б – -0,850 В (1), -0,900 В (2); в – -0,950 В; г – -1,000 В; д – -1,050 В; е – -1,100 В; ж – -1,150 В; к – -1,200 В.

З експериментальних результатів визначили, що залежність концентрації водню, який проникає в сталь 09Г2С при катодній поляризації, від потенціалу катодної поляризації нелінійна, табл. 4.3. Проникнення водню починається при потенціалі $-0,950$ В, в діапазоні потенціалів від $-0,950$ В до $-1,100$ В спостерігається тенденція до прискорення його проникнення в сталь, і найбільш інтенсивне наводнювання відзначається в діапазоні потенціалів від'ємніших $-1,100$ В.

4.1.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 09Г2С.

Згідно з ДСТУ 4219 108 технічно достатній захисний ефект вважається досягнутим при швидкості корозії металу трубопроводу менше ніж $0,01$ мм/рік [108, 109].

Однак, іноді значення захисних потенціалів можуть бути недостатніми, щоб забезпечити задовільний захист трубопроводу або не виправдано високими, що залежить від властивостей ґрунту 110 на ділянці. Світовий досвід показує, що навіть якщо вищезазначені показники знаходяться у межах нормованих стандартами значень, важко повністю запобігти розвитку корозійного процесу, зокрема корозійного розтріскування. Проведення досліджень в цьому напрямку і отримання нових даних дозволить точніше урахувати вплив комплексу чинників, що викликають корозійне розтріскування сталей магістральних газопроводів при застосованому катодному захисті.

Одним з найважливіших показників стану електрохімічного захисту є швидкість залишкової корозії. Цей показник залежить від корозивності середовища та поляризаційного потенціалу. Швидкість залишкової корозії враховується при оцінюванні імовірності корозійного розтріскування згідно з методикою визначення потенційно стрес-корозійно небезпечних ділянок магістральних газопроводів 111.

Дослідили цей показник для різних сталей трубного сортаменту у модельному ґрунтовому електроліті NS4.

Дослідження проводили за кімнатної температури у розчині модельного ґрунтового електроліту NS4 за потенціалів -0,750 В, -0,950 В та -1,050 В. В попередніх дослідженнях встановили, що за катодного захисту швидкість залишкової корозії різко зменшується впродовж першого тижня (168 годин), і при подальшому витримуванні у розчині залишається практично постійною впродовж місяця (720 годин). Тому тривалість досліджень обрали рівною 168 годин 112. Результати оцінювання швидкості залишкової корозії сталі 09Г2С, наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Результати визначення швидкості залишкової корозії сталі 09Г2С

№ з/п	Потенціал, В	Швидкість корозії $v_{к.з.}$	
		(г·м ²)/год	мм/рік
1	-0,542*	0,04089	0,0449
2	-0,750	0,00289	0,0032
3	-0,950	0,00150	0,0017
4	-1,050	0,00071	0,00078
* Потенціал корозії.			

Як видно з наведених даних, за мінімального захисного потенціалу -0,750 В швидкість корозії цієї сталі становить 0,0032 мм/рік, тобто технічно достатній захисний ефект досягнутий. Подальше збільшення захисного потенціалу суттєво не змінює швидкість залишкової корозії, табл. 4.4.

4.1.6. Зв'язок між схильністю сталі 09Г2С до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання.

Узагальнюючи результати досліджень, викладених вище, можна зробити такі висновки. Для сталі 09Г2С у модельному ґрунтовому електроліті NS4 технічно достатній захисний ефект досягається за мінімального захисного потенціалу $-0,750$ В (рис. 4.10, крива 1), тобто при зміщенні потенціалу катодної поляризації до від'ємніших значень відбуватиметься відновлення водню на поверхні сталі (рис. 4.10, крива 2), який за певних умов здатний проникати в сталь та сприяти її крихкому руйнуванню.

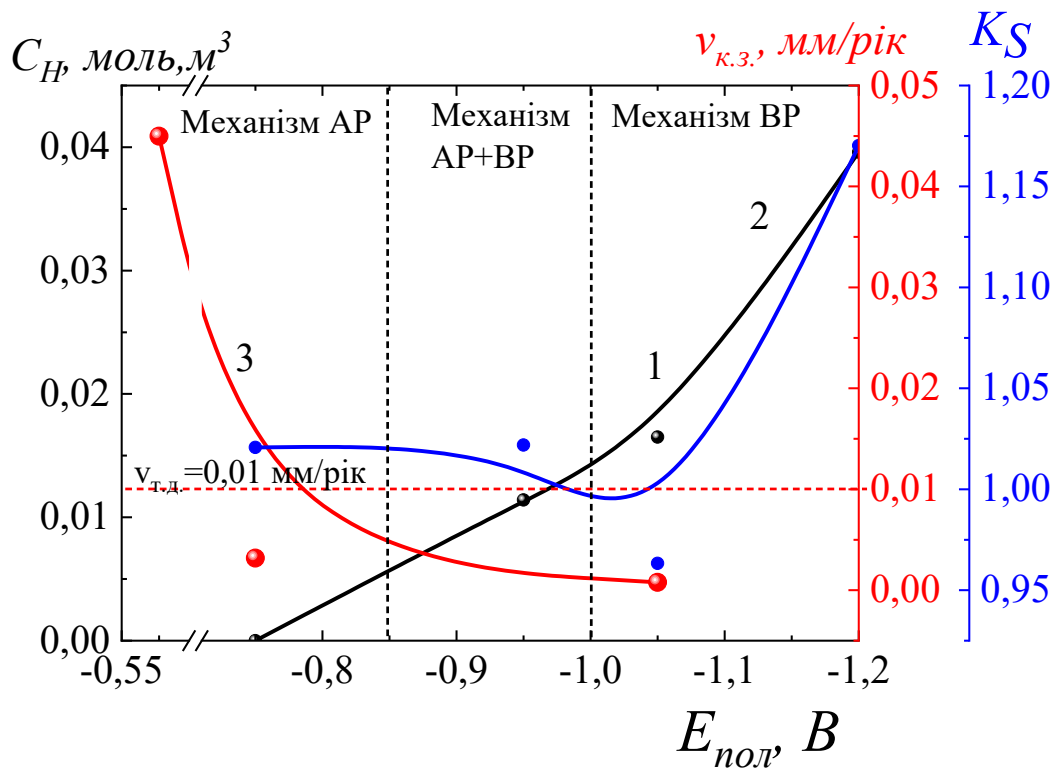


Рис. 4.10. Залежність показників, що впливають на корозійне розтріскування сталі 09Г2С від потенціалу катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – концентрація водню, що проникає через сталевий зразок; 2 – схильність до корозійного розтріскування; 3 – швидкість залишкової корозії.

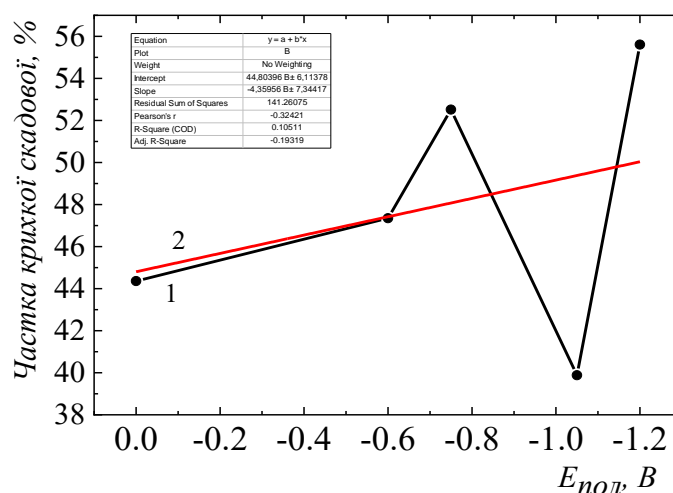


Рис. 4.11. Зміна частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 09Г2С залежно від потенціалу: 1 – експериментальні дані; 2 – лінійна екстраполяція.

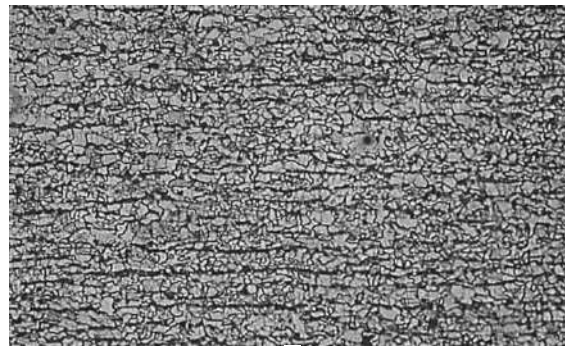
За результатами електрохімічних, корозійно-механічних та фрактографічних досліджень встановлено, що в діапазоні потенціалів дії змішаного механізму (від -0,850 В до -1,00 В) для сталі 09Г2С у розчині NS4 схильність до корозійного розтріскування та до наводнювання змінюються немонотонно: проникнення водню збільшується, рис. 4.10 (крива 2), схильність до корозійного розтріскування зростає незначно порівняно зі схильністю, що спостерігається для діапазону потенціалів позитивніше -0,85 В, та залишається майже постійною, рис. 4.10 (крива 2). В діапазоні потенціалів (від'ємніше -1,00 В), в якій інтенсивно зростає концентрація водню, що проникає через сталь 09Г2С у розчині NS4, відзначено різке зростання схильності до корозійного розтріскування, рис. 4.10 (крива 1).

Зростання частки крихкого руйнування в зламах зразків при випробуваннях за катодної поляризації підтверджено аналізом морфології зруйнованих зразків у біляповерхневому шарі.

4.2. Дослідження закономірностей корозійного розтріскування сталі 17Г1С за катодної поляризації в модельному ґрунтовому електроліті NS4

4.2.1. Мікроструктура сталі 17Г1С.

Структура сталі 17Г1С є сумішшю дрібнозернистого фериту і перліту з феритним зерном діаметром (0,11-0,15) мкм згідно з ДСТУ 8972 94. Сталь характеризується значною смугастістю – балом 4-5 за шкалою 3 ДСТУ 8974 113 (рис. 4.12). Забрудненість основного металу зустрічається локально в окремих зонах – шлаковими включеннями, дрібними глобулярними оксидами, витягнутими оксидами (рис. 4.12).



а



б

Рис. 4.12. Мікроструктура (а) та неметалеві включення (б) у сталі 17Г1С:

а – $\times 200$; б – $\times 200$.

4.2.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 17Г1С методом вольтамперометрії.

Як і у попередньому пункті 4.2.1, для сталі 17Г1С досліджені діапазони визначення зміни механізму корозійного розтріскування, рис. 4.13.

З поляризаційних кривих сталі 17Г1С (рис. 4.13, а) визначено потенціали при нульовому струмі, які дорівнюють: $E_{i=0}^1 = -0,800$ В та $E_{i=0}^2 = -0,980$ В.

Розраховано також співвідношення $\frac{i_f - i_s}{i_s}$, яке вказує на внесок анодного розчинення в механізм корозійного розтріскування для сталей залежно від потенціалу поляризації, рис. 4.13, б.

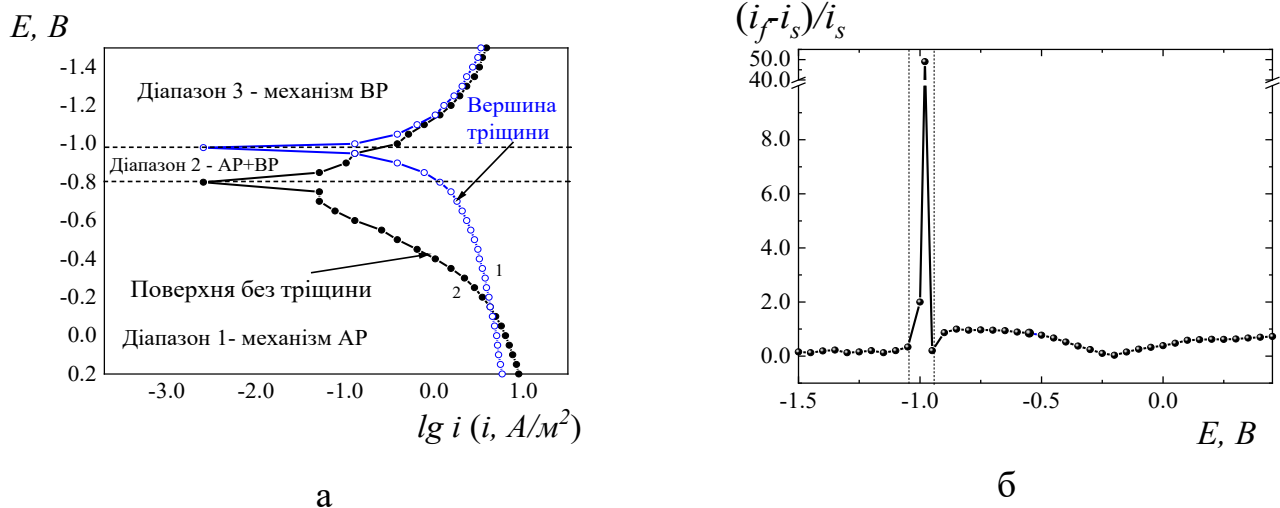


Рис. 4.13. Поляризаційні криві (а) сталі 17Г1С у модельному ґрунтовому електроліті NS4, отримані зі швидкістю сканування потенціалу: 1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б).

Діапазон потенціалів змішаного механізму для сталі 17Г1С становить 0,18 В.

4.2.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 17Г1С.

Закономірності руйнування сталі 17Г1С вивчали на повітрі та у розчині за різних потенціалів катодної поляризації (рис. 4.14). Вигляд зразків після руйнування представлено на рис. 4.15.

Загальною схожою закономірністю руйнування цієї сталі та 09Г2С відмічено прискорення процесу руйнування під впливом корозивного середовища без наведення потенціалу, рис. 4.14. Закономірно, що наведення катодної поляризації сприяє зміні характеру руйнування, рис. 4.15.

Руйнування на повітрі відбувалося в'язко, біля місця розриву видно характерне утягування з ділянками пластичної деформації, рис. 4.14. Час до розриву зразків становив 46 години, відносне подовження 38 %, відносне звуження – 57 %, табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Механічні властивості сталі 17Г1С на повітрі та корозійно-механічні – в модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів поляризації

Умови, потенціал E , В	$\tau_{\text{руйн}}$, год	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	S , мм ²	ψ , %	K_s	F_δ , %	F_{σ_B} , %	Характеристика морфології зламу
Повітря	46	355	473	38	12,9	57	-	-	-	Переважно в'язкий
-0,721*	45	370	483	30	12,4	52	1,1	21	-0,8	Переважно в'язкий
- 0,750	45	356	454	31	14,5	51,6	1,1	18,4	4	Переважно в'язкий
- 0,800	49	372	483	32	15,3	49	1,16	15,8	-2,1	Переважно в'язкий
- 0,850	42	392	503	34	15,1	50	1,14	10,5	-6,3	Переважно в'язкий

Кінець табл. 4.5

Умови, потен- ціал E, В	$\tau_{руйн},$ год	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\sigma_B,$ МПа	$\delta, \%$	$S, \text{мм}^2$	$\psi, \%$	K_s	$F_\delta, \%$	$F_{\sigma_B}, \%$	Характеристика морфології зламу
- 0,900	46	369	483	30	16,4	45	1,27	21	-2,1	Переважно в'язкий
- 0,950	59	375	490	40	16,4	45	1,27	-5,2	-3,5	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,000	45	366	477	29	19,2	36	1,58	23,7	-0,84	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,050	49	350	464	33	16,2	47	1,21	13,1	1,9	Переважно крихкий
- 1,100	39	379	487	25	22,8	24	2,37	34,2	-2,9	Переважно крихкий
- 1,150	32	366	464	21	24,3	49	3	44,7	1,9	Переважно крихкий
- 1,20	48	379	483	28	26,2	13	4,38	26,3	-2,1	Переважно крихкий
* Потенціал корозії.										

Під час руйнування сталі 17Г1С у розчині за потенціалу корозії час руйнування майже не змінився і дорівнював 45 годин, спостерігали зменшення відносного подовження на 21 % порівняно із відносним подовженням зразка на повітрі, рис. 4.14, та відносного звуження до 52 %. Значення коефіцієнту схильності до КРН становить 1,1. Характер злам в'язкий (ямковий), рис. 4.16, б.

За мінімального захисного потенціалу -0,750 В час руйнування був такий самий, як при руйнуванні за потенціалу корозії, 45 годин, відносно подовження

зменшилось приблизно на 18,4 %, відносно звуження до 51,6 %, рис. 4.14 (крива 2), що вказує на зниження пластичності металу. Ознаки в'язкого руйнування (утягування) навколо області розриву зразка зберігаються, рис. 4.15. Характер зламу залишається в'язким, рис. 4.16, фото в. Значення коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування дорівнювало 1,1.

За максимального захисного потенціалу -1,050 В час руйнування практично не змінився і становив 45 годин, відносно подовження зменшилось приблизно на 13,1 %, відносно звуження до 47 %, рис. 4.14 (крива 2). Ознаки в'язкого руйнування (утягування) навколо області розриву зразка зберігаються, але рельєф лінії розриву ускладняється, з'являється зигзагоподібна ділянка, рис. 4.15.

В зламі наявні ознаки крихкого руйнування, плоскі ділянки та розшарування поряд з в'язким характером руйнування більшої частини поверхні, рис. 4.16, фото л. Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування зростає до 1,21 (рис.4.17).

За потенціалу більшого за максимальний захисний, -1,200 В час руйнування дорівнював 48 годин, відносно подовження зменшилось приблизно на 26,1 %, відносно звуження зменшилось до 13 %, рис. 4.14 (крива 2). Ознаки в'язкого руйнування (утягування) навколо області розриву зразка зберігаються, але лінія розриву має складну зигзагоподібну форму, рис. 4.15. В зламі виявлено більшу частку плоских ділянок руйнування, ямки мають меншу глибину та діаметр, рис. 4.16, фото к. Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування зростає до 4,38.

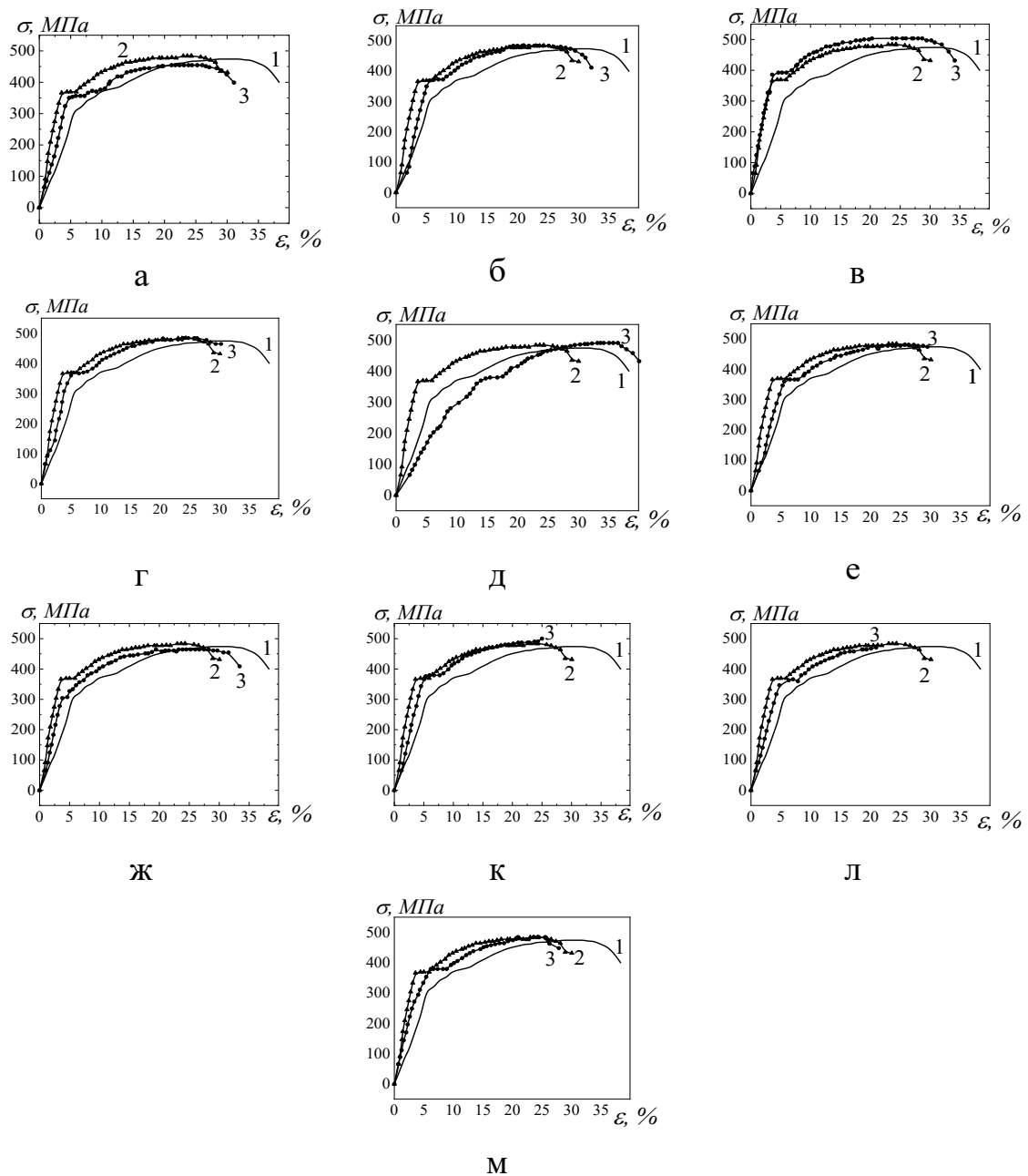


Рис. 4.14. Діаграми руйнування зразків зі сталі 17Г1С після механічних випробувань на повітрі (1), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (2), за потенціалу поляризації (3): а – -0,750 В; б – -0,800 В; в – -0,850 В; г – -0,900 В; д – -0,950 В; е – -1,000 В; ж – -1,050 В; к – -1,100 В; л – -1,150 В; м – -1,200 В.



Рис. 4.15. Вигляд області руйнування зразків зі сталі 17Г1С після механічних випробувань на повітрі та корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів.

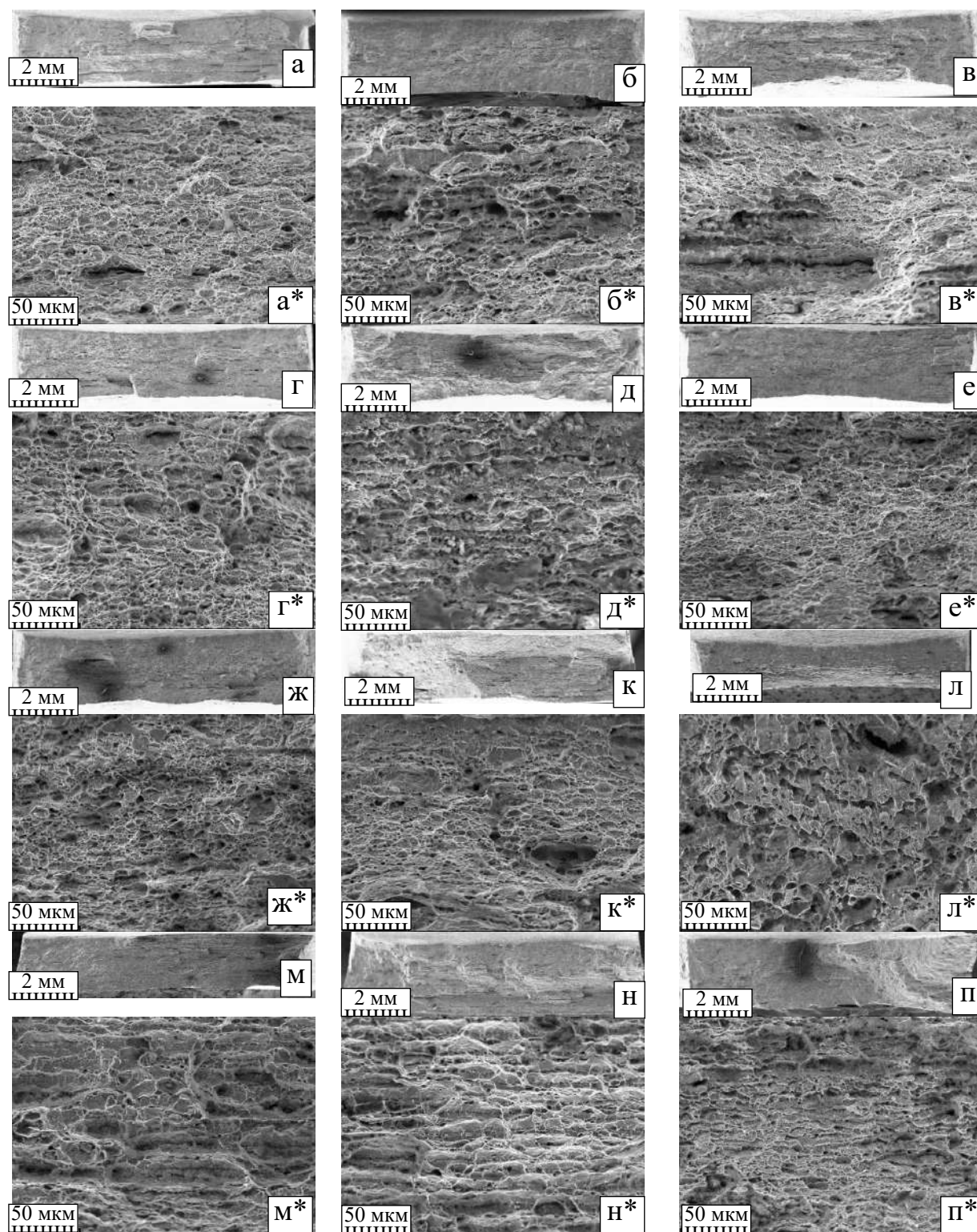


Рис. 4.16. Фрактограми поверхонь руйнування зразків зі сталі 17Г1С після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* -0,800 В; д, д* -0,850 В; е, е* -0,900 В; ж, ж* -0,950 В; к, к* -1,000 В; л, л* -1,050 В; м, м* -1,100 В; н, н* -1,150 В; п, п* - $E_{\text{пол}} = 1,200$ В. $\times 12$ (верхнє фото), $\times 500$ (нижнє фото, *).

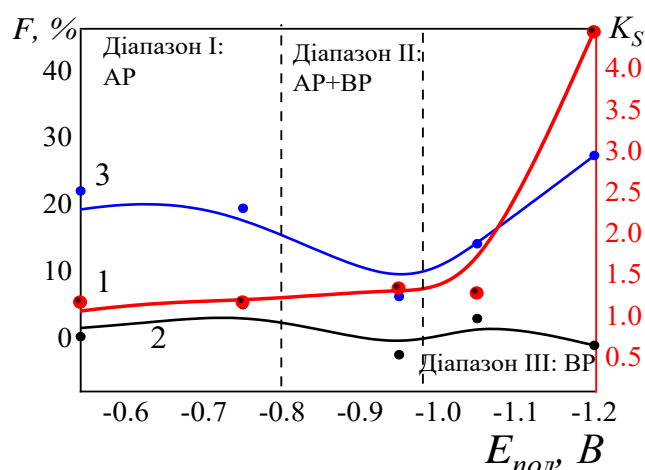


Рис. 4.17. Зміна коефіцієнтів втрати властивостей зразків зі сталі 17Г1С залежно від потенціалу після корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування; 2 – границя міцності; 3 – відносне подовження.

Значення границі міцності у ряду «повітря» $\rightarrow E_{кор} \rightarrow E_{пол} = -0,750 V \rightarrow E_{пол} = -1,050 V$ відхиляються на (2-4) %: $473 \rightarrow 483 \rightarrow 454 \rightarrow 477$ МПа (рис.4.17).

Таким чином, наведення потенціалу найбільш сильно впливає на показник відносного звуження зразків; в меншому ступені знижується відносне подовження, що в цілому вказує на окрихчення металу під дією корозивного середовища та потенціалу. Міцнісні характеристики залишаються майже на тому самому рівні.

Гістограми розподілу ямок у приповерхневому шарі сталі 17Г1С наведено на рис. 4.18, з яких розраховано частку крихкого руйнування зразків, досліджуваних за різних умов табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Частка крихкої та в'язкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 17Г1С залежно від потенціалу

№ з/п	Умови випробувань, потенціал, В	Сумарна площа гістограми, умовні одиниці	Частка в'язкого руйнування, %	Частка крихкого руйнування, %
1	Повітря	696	53,9	46,1
2	-0,721*	577	51,6	48,4
3	-0,750	595	50,9	49,1
4	-0,950	659	62,7	37,3
5	-1,050	517	47,8	52,2
6	-1,200	1014	52,7	47,3
*Потенціал корозії.				

Отже, з аналізу даних табл. 4.6 встановлено, що частка крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 17Г1С зростає від 48,1 % за мінімального захисного потенціалу -0,75 В до 52,2 % за максимального захисного потенціалу -1,050 В. Аналізуючи цю залежність, рис. 4.18, можна стверджувати, що в діапазоні досліджених потенціалів існує тенденція до збільшення частки крихкого руйнування зі зміщенням потенціалу від мінімального захисного -0,750 В до від'ємніших значень.

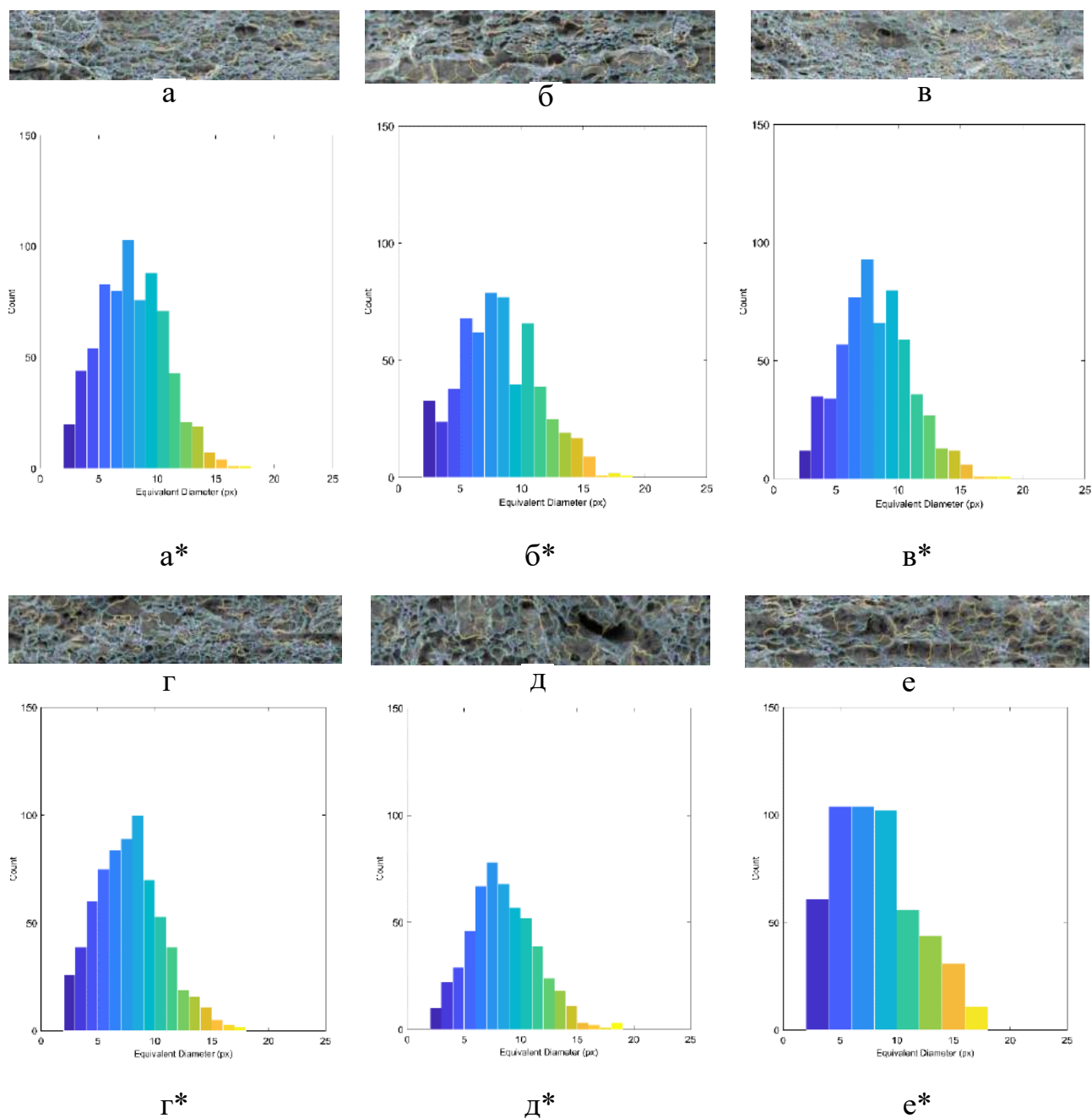


Рис. 4.18. Характер зламу у приповерхневому шарі (верхній рисунок) та гістограми розподілу ямок на поверхні зламів зразків зі сталі 17Г1С (нижній рисунок, *) після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* – -0,950 В; д, д* – -1,050 В; е, е* – -1,200 В.

4.2.4. Дослідження схильності сталі 17Г1С до наводнювання.

Потенціал пасивації на зразку в анодній камері підтримували рівним 0,400 В, оскільки саме за такого потенціалу спостерігалася стійка пасивація сталі 17Г1С, рис. 4.18.

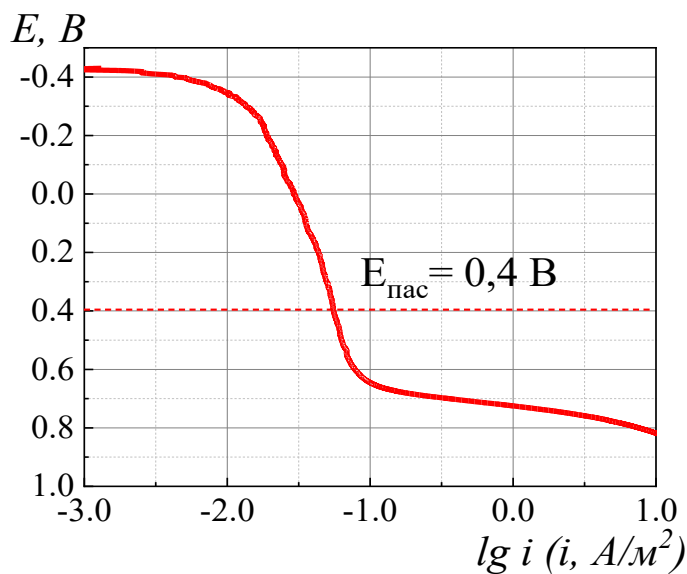


Рис. 4.18. Усереднена анодна поляризаційна крива сталі 17Г1С в розчині 0,1 М NaOH та потенціал пасивації сталі в камері окиснення.

За потенціалів катодної поляризації потенціалів від -0,750 В до -0,900 В в окислювальній камері підвищення струму на зразку зі сталі 17Г1С не спостерігали, що вказувало на відсутність дифузії водню, рис. 4.19, а, б. Зростання струму почалося за потенціалів -0,950 В та вище, (рис. 4.19, в-к). Стаціонарний струм наводнювання за потенціалів -0,950 В \rightarrow -1,00 В \rightarrow -1,050 В \rightarrow -1,100 В \rightarrow -1,150 В \rightarrow -1,200 В зростав до 0,0008 мА \rightarrow 0,0017 мА \rightarrow 0,0012 мА \rightarrow 0,0031 мА \rightarrow 0,0020 мА \rightarrow 0,0053 мА, табл. 4.8.

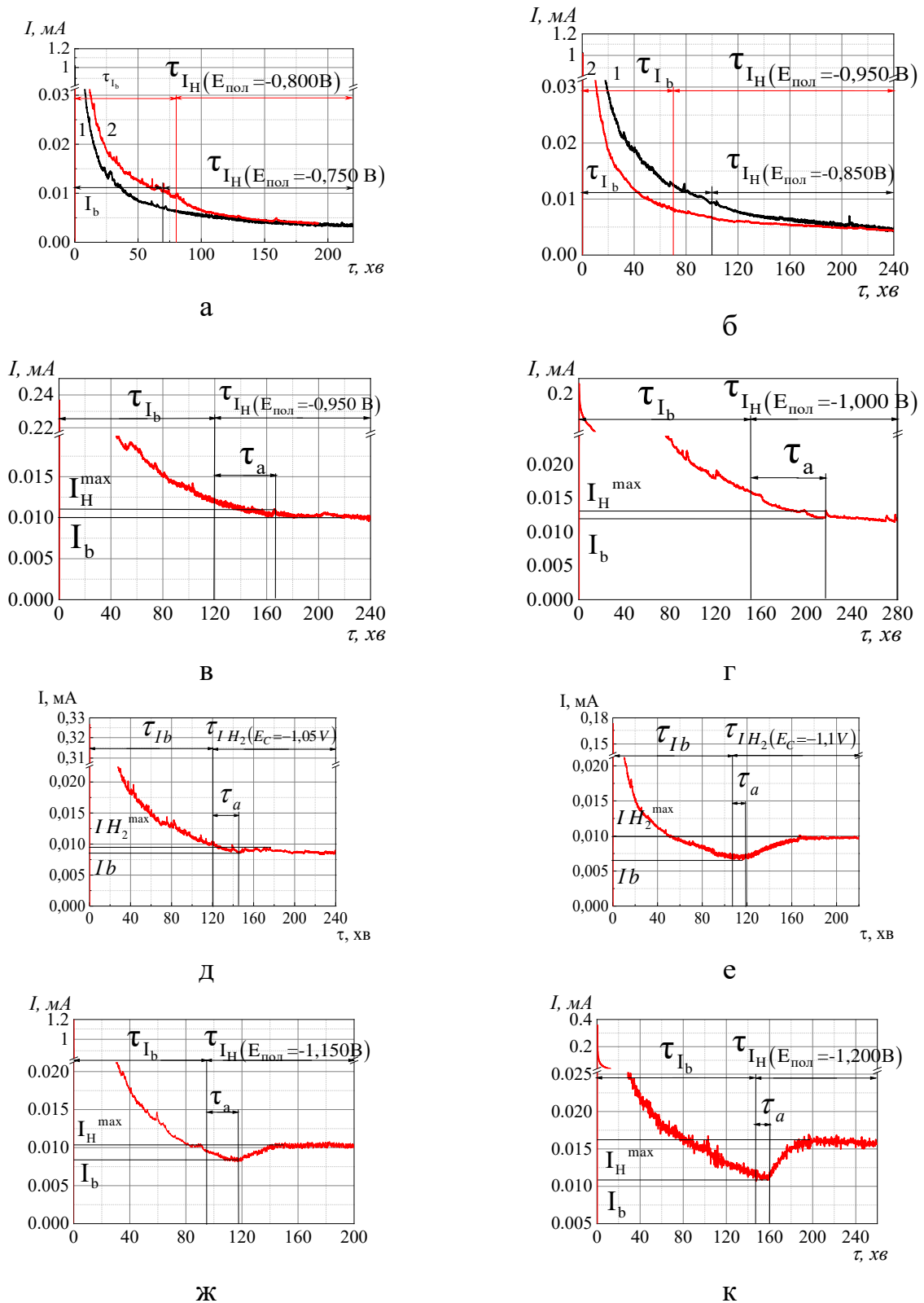


Рис. 4.19. Зміна струму на зразку зі сталі 17Г1С в окислювальній камері за потенціалів поляризації в камері наводнювання у модельному ґрунтовому електроліті NS4: а – -0,750 В (1), -0,800 В (2); б – -0,850 В (1), -0,900 В (2); в – -0,950 В; г – -1,000 В; д – -1,050 В; е – -1,100 В; ж – -1,150 В; к – -1,200 В.

Відповідно зростала й концентрація водню, $0,006 \text{ моль/м}^3 \rightarrow 0,012 \text{ моль/м}^3 \rightarrow 0,009 \text{ моль/м}^3 \rightarrow 0,0229 \text{ моль/м}^3 \rightarrow 0,014 \text{ моль/м}^3 \rightarrow 0,326 \text{ моль/м}^3$, рис. 4.19. Слід відзначити, що час затримки виходу водню за потенціалів $-0,950 \text{ В} \rightarrow -1,000 \text{ В} \rightarrow -1,050 \text{ В} \rightarrow -1,100 \text{ В} \rightarrow -1,150 \text{ В} \rightarrow -1,200 \text{ В}$ змінювався немонотонно та становив $47 \text{ хв} \rightarrow 67 \text{ хв} \rightarrow 25 \text{ хв} \rightarrow 14 \text{ хв} \rightarrow 22 \text{ хв}$.

Електрохімічні характеристики процесу електролітичного наводнювання сталі 17Г1С наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Електрохімічні характеристики процесу наводнювання сталі 17Г1С за різних потенціалів катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4.

Потенціал пасивації в камері окиснення $0,400 \text{ В}$

$E_{\text{пол}}, \text{В}$	$E_{\text{кор}}^a, \text{В}$	$I_b, \text{А}$	$I_{\text{H}_2}^{\text{max}}, \text{А}$	$I_{\text{ст}}, \text{А}$	$L, \text{м}$	$C_0, \text{моль/м}^3$
-0,750	-0,71	$3,4 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,800	-0,725	$3,8 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,850	-0,696	$4,4 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,900	-0,687	$4,4 \cdot 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,950	-0,785	$10,1 \cdot 10^{-6}$	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	0,00098	0,006
-1,000	-0,736	$11,4 \cdot 10^{-6}$	$13,1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,00096	0,012
-1,050	-0,788	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,009
-1,100	-0,898	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$9,96 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,00098	0,022
-1,150	-0,75	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$10,4 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,014
-1,200	-0,90	$10,9 \cdot 10^{-6}$	$16,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,00096	0,326

Як і для сталі 09Г2С, залежність концентрації водню, який проникає через сталевий зразок 17Г1С від потенціалу катодної поляризації також нелінійна, рис. 4.19. Проникнення водню через сталь 17Г1С починається при потенціалі $-0,950 \text{ В}$ і зростає стрибкоподібно в області потенціалів від $-0,950 \text{ В}$ до $-1,050 \text{ В}$, а далі монотонно до $-1,2 \text{ В}$.

4.2.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 17Г1С.

Результати оцінювання швидкості залишкової корозії сталі 17Г1С наведено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Результати оцінювання швидкості залишкової корозії сталі 17Г1С у модельному ґрунтовому електроліті NS4

№ з/п	Потенціал, В	Швидкість корозії	
		$v_{к.з.}, (г \cdot м^2)/год$	$v_{к.з.}, мм/рік$
1	-0,721	0,0249	0,0274
2	-0,750	0,0049	0,0054
3	-0,950	0,0017	0,0019
4	-1,050	0,00066	0,0007
* Потенціал корозії.			

Як видно з аналізу експериментальних даних, у розчині NS4 швидкість корозії сталі 17Г1С дорівнює 0,0054 мм/рік та 0,0047 мм/рік, що вказує на встановлення технічно достатнього захисного ефекту за потенціалу поляризації -0,750 В (швидкість корозії сталі менше 0,01 мм/рік), рис. 4.20.

4.2.6. Аналізування зв'язку між схильністю сталі 17Г1С до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання.

Для сталі 17Г1С у розчині NS4 встановлено, що в області дії змішаного механізму корозійного розтріскування (від -0,800 В до -0,9800 В) зростає концентрація водню, здатного зворотно проникати крізь сталевий зразок, рис. 4.20 (крива 2).

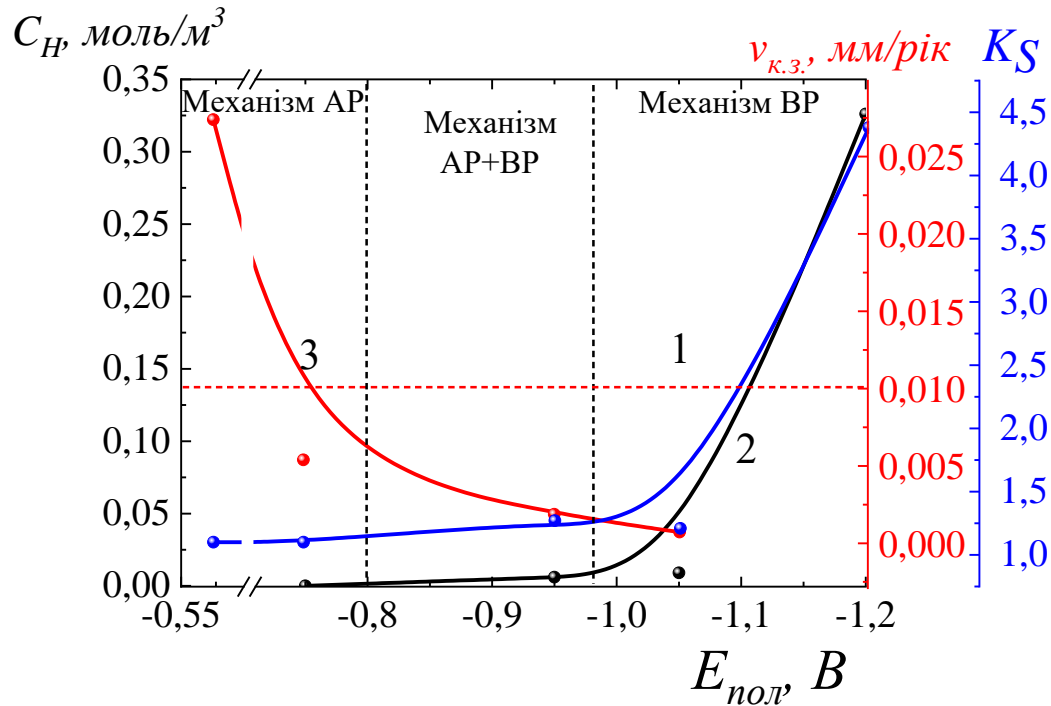


Рис. 4.20. Залежність показників, що впливають на корозійне розтріскування сталі 17Г1С від потенціалу катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – концентрація водню, що проникає через сталевий зразок; 2 – схильність до корозійного розтріскування; 3 – швидкість залишкової корозії.

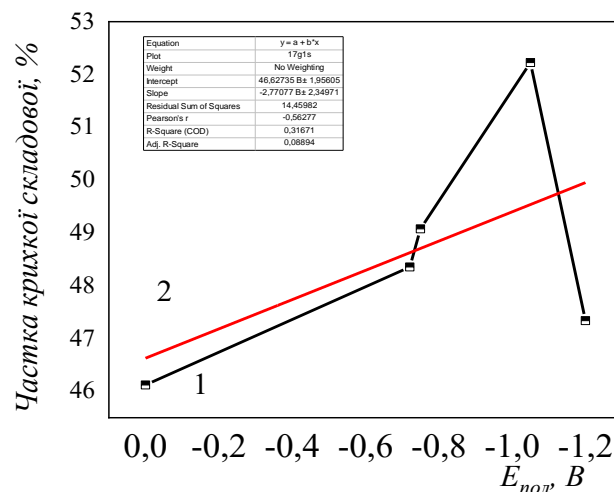


Рис. 4.21. Зміна частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 17Г1С залежно від потенціалу: 1 – експериментальні дані; 2 – лінійна екстраполяція.

В цій області потенціалів зростає й схильність до корозійного розтріскування сталі 17Г1С, рис. 4.20 (крива №3). Різке зростання концентрації водню, та відповідне зростання схильності до корозійного розтріскування відзначено для потенціалів від'ємніше $-0,980$ В, рис. 4.20.

Висновки до розділу 4

1. За результатами комплексу електрохімічних, корозійно-механічних та фрактографічних досліджень встановлено та експериментально підтверджено існування трьох областей потенціалів, в яких корозійне розтріскування низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С та 17Г2С у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації відбувається за різними механізмами: локального анодного розчинення, водневого розтріскування та змішаним механізмом.

2. Досліджено процес корозійного розтріскування сталі 09Г2С в діапазоні потенціалів від потенціалу корозії до $-1,2$ В та встановлені закономірності цього процесу. За потенціалів, позитивніших $-0,850$ В, діє механізм локального анодного розчинення: в цій області не відбувається наводнювання (концентрація водню, що проникає в сталь дорівнює 0), значення коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S знаходиться в межах від 1,02 до 1,05, в морфології зламу зруйнованих зразків превалює в'язкий характер (у співвідношенні в'язкий:крихкий, як 54:46 %). В діапазоні потенціалів від $-0,850$ В до $-1,000$ В корозія від напруження відбувається, як за механізмом локального анодного розчинення, так і водневого розтріскування: K_S змінюється від 1,02 до 1,11, концентрація водню від 0,011 до 0,020 моль/м³, в морфології руйнування наявна як в'язка, так і крихка складові у співвідношенні 52:48. За потенціалів від'ємніших $-1,000$ В превалює механізм водневого розтріскування: зростає концентрація водню, що проникає в сталь, до 0,040 моль/м³ та схильність до корозійного розтріскування, оцінена за коефіцієнтом K_S – від 1,06 до 1,40, та спостерігається тенденція до збільшення частки сколів та крихких ділянок на поверхні руйнування до 55 %, що узгоджується із зниженням пластичності.

3. Експериментально визначені та встановлені закономірності процесу корозійного розтріскування сталі 17Г1С у розчині NS4 в діапазоні потенціалів

від потенціалу корозії до $-1,2$ В та встановлені закономірності цього процесу. Встановлено, що за потенціалів позитивніших $-0,800$ В, корозійне розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення: при цих потенціалах проникнення водню в сталь не відбувається, значення коефіцієнту K_S змінюються від $1,1$ до $1,16$, в морфології зламу зруйнованих зразків превалює в'язкий характер (його частка дорівнює приблизно 53%). В діапазоні потенціалів від $-0,800$ В до $-0,980$ В розтріскування відбувається за змішаним механізмом (локального анодного розчинення та водневого розтріскування), на що вказує зростання концентрації водню від $0,06$ до $0,012$ моль/м³, коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S від $1,16$ до $1,58$, та утворенням ділянок крихкого руйнування на поверхні зламів (співвідношення частки в'язкий:крихкий – $59:41\%$). За потенціалів від'ємніших $-0,980$ В превалює водневе розтріскування що підтверджується збільшенням концентрації водню до $0,326$ моль/м³, коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S від $1,56$ до $4,38$ та частки крихкої складової поверхні руйнування до 52% . В області потенціалів позитивніших $-0,8$ В корозійне розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення; при цих потенціалах проникнення водню в сталь не відбувається, значення коефіцієнту K_S змінюються від $1,1$ до $1,16$, поверхні руйнування в'язка з превалюванням ямкового характеру. В області потенціалів від $-0,800$ В до $-0,980$ В розтріскування відбувається за механізмами локального анодного розчинення та водневого розтріскування, на що вказує зростання концентрації водню, здатного зворотньо проникати крізь сталевий зразок, коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , який зростає від $1,16$ до $1,58$, та утворенням ділянок крихкого руйнування на поверхні зламів. В області потенціалів від'ємніше $-0,980$ В превалює водневе розтріскування: інтенсивно зростають концентрація водню, що проникає в сталь, коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування K_S збільшується від $1,56$ до $4,38$, що корелює із зростанням частки крихких ділянок на поверхні руйнування.

4. Дослідженнями впливу потенціалу катодної поляризації на швидкість залишкової корозії низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С та 17Г1С у модельному ґрунтовому електроліті NS4 в діапазоні потенціалів поляризації від -0,750 В до -1,050 В встановлено, що за мінімального захисного потенціалу -0,750 В швидкість корозії цих сталей становить 0,0032 мм/рік та 0,0054 мм/рік, відповідно. Це підтверджує досягнення технічно достатнього захисного ефекту (швидкість корозії менше 0,01 мм/рік) за мінімального захисного потенціалу.

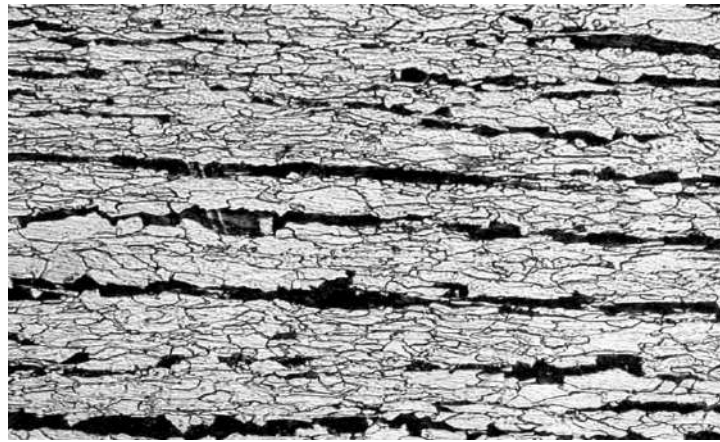
РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ СТАЛІ 10Г2ФБ, ЛЕГОВАНОЇ ВАНАДІЄМ ТА НІОБІЄМ, ТА ЇЇ ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ, ПРОТИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ У МОДЕЛЬНОМУ ҐРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ NS4 ЗА КАТОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

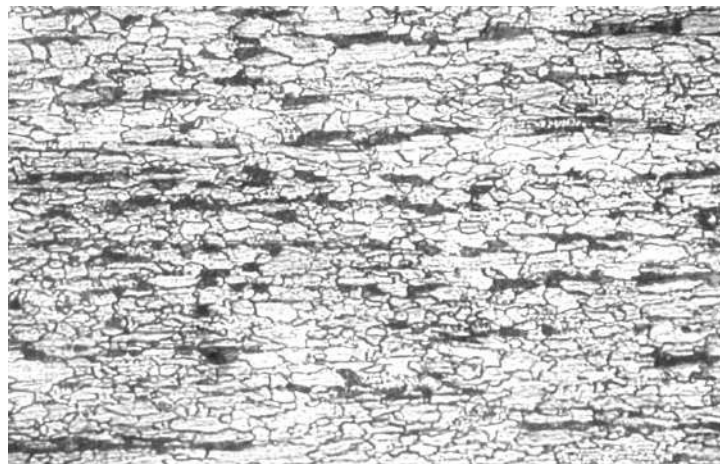
5.1. Мікроструктура сталі 10Г2ФБ та зварного з'єднання

Мікроструктура низьколегованої сталі 10Г2ФБ – дисперсна ферито-перлітна суміш з подовженням зерен в напрямку прокату. Спостерігається притаманна для сталі контрольованої прокатки незначна структурна неоднорідність в різних по товщині листа ділянках (в біляповерхневих шарах в порівнянні з іншими зонами феритне зерно більш видовжене вздовж прокату). Характерна мікроструктура сталі наведена на рис. 5.1 (фото а, б). Розмір феритного зерна (0,0078-0,011) мкм згідно з ДСТУ 8972; смугастість металу – (3-4) балу, ряд Б згідно з ДСТУ 8974 113. Твердість металу знаходиться в межах (180-190) HV. Структурні характеристики металу є типовими для сталі контрольованої прокатки, мікролегованої ванадієм і ніобієм.

Неметалеві включення представлені, переважно, дрібними глобулярними оксидами і оксисульфідами. Спостерігається невелика кількість оксидів стрічкових і силікатів крихких у вигляді стрічок, розташованих вздовж текстури прокату рис. 5.2 (фото а, б). Забрудненість неметалевими включеннями незначна і за максимальним балом згідно з ДСТУ ISO 4967 114 становить (1,5-2) бали. Спостерігається дещо більша кількість складних глобулярних включень великого розміру (не більше 5 мкм), рис. 5.2 (фото в).



а



б

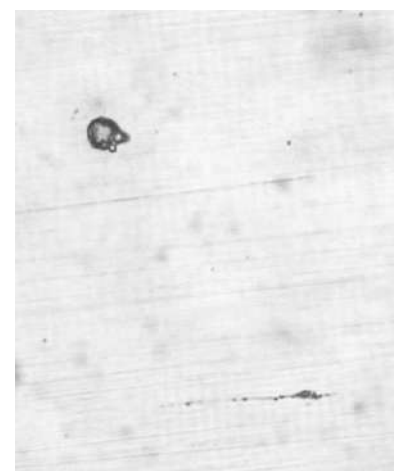
Рис. 5.1. Мікроструктура сталі 10Г2ФБ ($\times 400$): а – біля поверхні; б – посередині по товщині листа.



а



б



в

Рис. 5.2. Неметалеві включення в сталі 10Г2ФБ ($\times 500$).

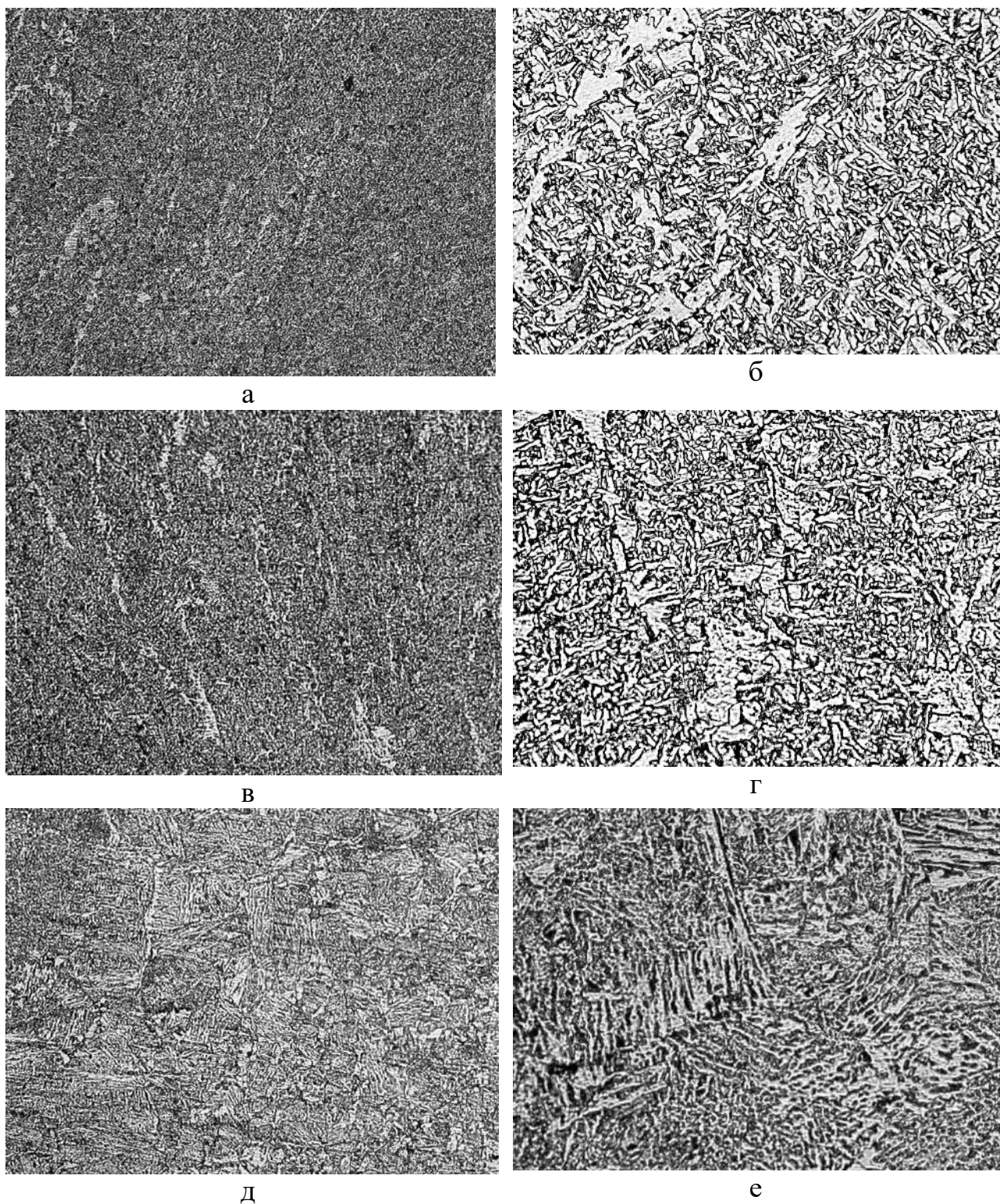


Рис. 5.3. Мікроструктура металу зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ:
а – зовнішній шов, $\times 100$; б – зовнішній шов, $\times 400$; в – внутрішній шов, $\times 100$;
г – внутрішній шов, $\times 400$; д – зона крупного зерна, $\times 100$; е – зона крупного
зерна $\times 320$.

Мікроструктура металу внутрішнього і зовнішнього поздовжніх швів зварних з'єднань досліджуваної труби є дисперсним голчастим феритом з виділеннями міжзеренного доєвтектоїдного фериту у вигляді тонких суцільних прошарків, окремих зерен та одиничних грубих конгломератів так званого масивного доєвтектоїдного фериту (рис. 5.3, а-г). Частка доєвтектоїдного зернограничного полігонального фериту в металі швів труби – не перевищує 6 %.

В зоні термічного впливу зовнішніх і внутрішніх швів зварних з'єднань труби зі сталі 10Г2ФБ на ділянці крупного зерна спостерігається структура бейнітного типу (ферит з виділеннями другої фази, переважно пластинчатої морфології) та утворенням формувань полігонального доєвтектоїдного фериту на границях аустенітних зерен (рис. 5.3, д, е). На ділянці крупного зерна металу зони термічного впливу та на ділянці прилеглої до лінії сплавлення діаметр зерен становить 0,088 мкм згідно з 94.

5.2. Дослідження механізму корозійного розтріскування сталі 10Г2ФБ методом вольтамперометрії.

Згідно з розробленою в розділі 3 методикою з поляризаційних кривих, наведених на рис. 5.4, визначали області, в яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування сталі 10Г2ФБ.

Встановили, що потенціали при нульовому струмі, дорівнюють: $E_{i=0}^1 = -0,750$ В та $E_{i=0}^2 = -1,050$ В. Отже, в діапазоні потенціалів, більш позитивних ніж $E_{i=0}^1 = -0,750$ В корозійне розтріскування перебігає за механізмом анодного розчинення. В діапазоні потенціалів від'ємніших $E_{i=0}^2 = -1,050$ В корозійне розтріскування перебігає за механізмом водневого розтріскування. В діапазоні потенціалів від $E_{i=0}^1$ до $E_{i=0}^2$ корозійне розтріскування сталі 10Г2ФБ перебігає за змішаним механізмом – анодного розчинення та водневого розтріскування.

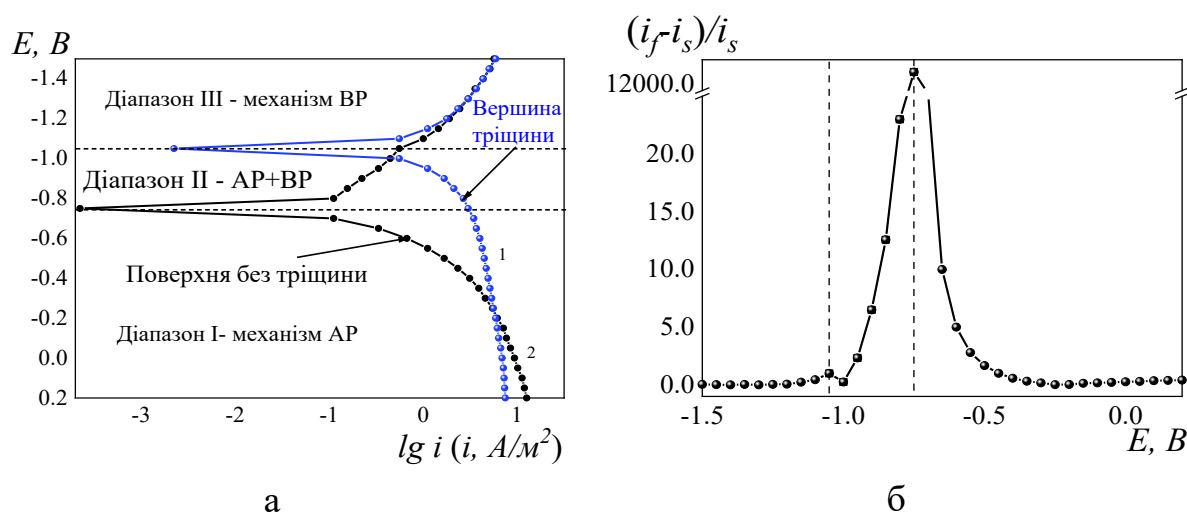


Рис. 5.4. Поляризаційні криві (а) сталі 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому електроліті NS4, отримані з різною швидкістю сканування потенціалу та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б): 1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с.

Розраховано співвідношення $\frac{i_f - i_s}{i_s}$, рис. 5.4, б, яке вказує на внесок анодного розчинення в механізм корозійного розтріскування для сталі залежно від потенціалу поляризації і визначено, що діапазон потенціалів змішаного механізму для сталі 10Г2ФБ становить 0,300 В.

5.3. Корозійно-механічні дослідження сталі 10Г2ФБ.

Як і для сталей 09Г2С та 17Г1С після руйнування на повітрі ознаки в'язкого руйнування зразків зі сталі 10Г2ФБ зберігаються, рис. 5.5: видно характерне утягування біля місця розриву та наявність ділянок, що зазнали пластичної деформації, рис. 5.6. Час руйнування становив 43 години, відносне подовження 28 %, відносне звуження – 53,1 %. Границя міцності дорівнювала 512 МПа, відносне подовження 28,0 % (табл. 5.1).

Руйнування зразків на повітрі відбувалося в'язко, рис. 5.6, лінія розриву плавна, хвиляста з характерним утягуванням біля місця розриву та утворенням ділянок, які зазнали пластичної деформації, рис. 5.6. Границя міцності дорівнювала 512 МПа, відносне подовження 28,0 %. Морфологія зламу в'язка (ямкового характеру), розмір ямок, в основному не перевищує 50 мкм рис. 5.7 (фото а).

Таблиця 5.1

Механічні властивості сталі 10Г2ФБ на повітрі та корозійно-механічні – в модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів поляризації

Умови ви- пробувань, потенціал, В	$\tau_{руйн},$ год	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\sigma_B,$ МПа	$\delta, \%$	$S,$ мм ²	$\Psi, \%$	K_S	$F_{\sigma_B}, \%$	$F_{\delta}, \%$	Характерис- тика морфо- логії зламу
Повітря	43	417	512	28,0	14,08	53,1	-	-	-	В'язкий
-0,680*	43,5	433	502	27,0	15,2	49,3	1,07	2,0	3,7	Переважно в'язкий
- 0,750	44	433	510	28,5	15,4	48,7	1,09	0,4	1,8	Переважно в'язкий
- 0,800	41	415	504	25,7	15,6	48	1,11	1,6	8,2	Переважно в'язкий
- 0,850	44.2	461	552	29,2	15,9	47	1,13	7,8	4,3	В'язкий з ознаками крихкого
- 0,900	41	447	526	26,7	15,6	48	1,11	2,7	4,8	В'язкий з ознаками крихкого

Кінець табл. 5.1.

Умови ви- пробувань, потенціал, В	$\tau_{руйн},$ год	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\sigma_B,$ МПа	$\delta, \%$	$S, \text{мм}^2$	$\Psi, \%$	K_S	$F_{\sigma_B}, \%$	$F_{\delta}, \%$	Характерис- тика морфо- логії зламу
- 0,950	42	432	507	29,0	15,6	48	1,11	1,0	3,4	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,000	39	424	512	27,0	15,7	47,7	1,11	0	3,7	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,050	40	440	517	25,6	15,9	47	1,13	1,0	8,8	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,100	40	455	531	28,9	17,1	43	1,23	3,7	3,2	Переважно крихкий
- 1,150	40	440	513	25,6	17,2	42,7	1,24	0,2	8,6	Переважно крихкий
- 1,200	39	421	510	24,8	17,4	42	1,26	0,4	11,5	Переважно крихкий
* Потенціал корозії.										

Після руйнування зразків у розчині за потенціалу корозії, рис. 5.6, спостерігали незначне зменшення максимального навантаження приблизно на 2 %, рис. 5.5 (крива 2) та відносного подовження на 3,7 % порівняно із цими показниками на повітрі. Превалює в'язкий (ямковий) характер зламу, але ямки крупніше, ніж під час руйнування на повітрі, рис. 5.7 (фото б). Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування дорівнює 1,07, рис. 5.8 (крива 3).

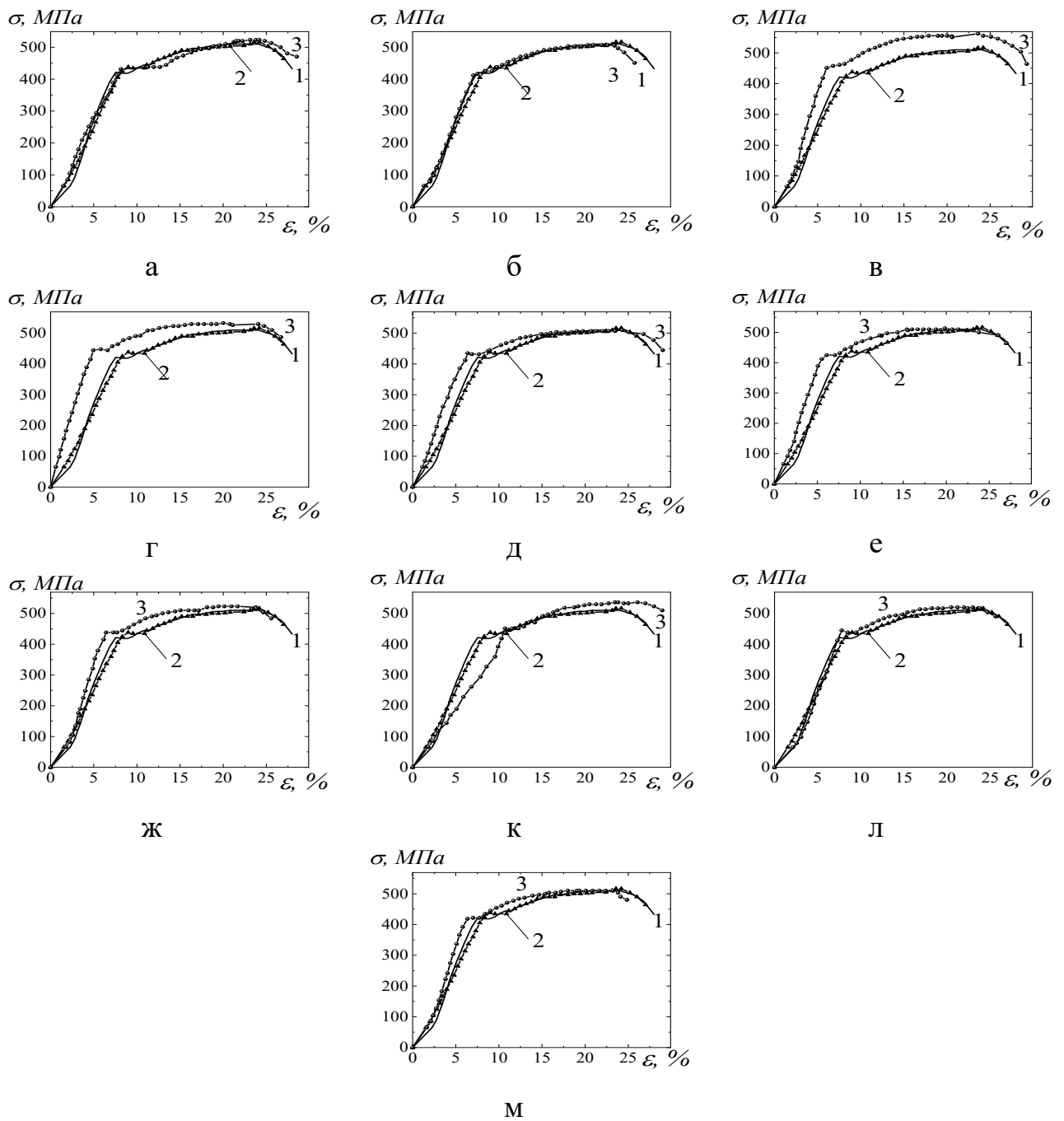


Рис. 5.5. Діаграми руйнування зразків зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі (1), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (2), за потенціалу поляризації (3): а – -0,750 В; б – -0,800 В; в – -0,850 В; г – -0,900 В; д – -0,950 В; е – -1,000 В; ж – -1,050 В; к – -1,100 В; л – -1,150 В; м – -1,200 В.



Рис. 5.6. Вигляд області руйнування зразків зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі та корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів.

За мінімального захисного потенціалу $-0,750$ В руйнування також відбувалося переважно в'язко, лінія розриву хвиляста, але складніша ніж на повітрі та у розчині без наведення потенціалу, хвилі мають більшу амплітуду, їх кількість більша, рис. 5.6. Показники зниження границі міцності та відносного подовження становлять $0,4$ % та $1,8$ %, відповідно, коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування $1,09$, рис. 5.7 (крива 3).

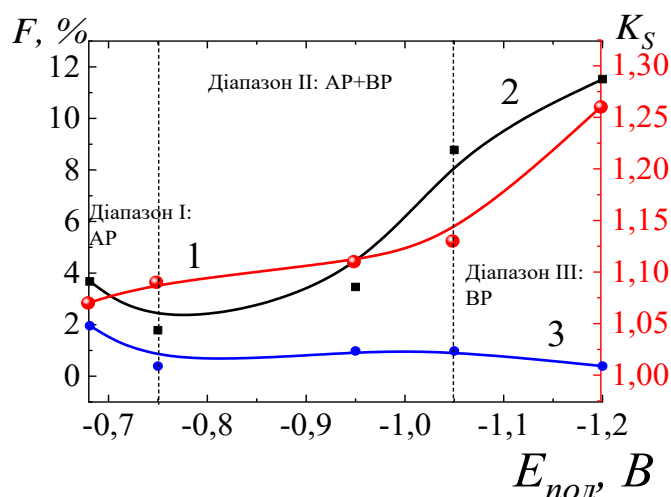


Рис. 5.7. Зміна коефіцієнтів втрати властивостей зразків зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу після корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – границя міцності; 2 – відносне подовження; 3 – коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування.

Характер руйнування, як і раніше, в'язкий, але візуально видно укрупнення розміру ямок та зменшення їх глибини, рис. 5.8 (фото в).

За потенціалів від $-0,8$ В до $-1,0$ В спостерігається тенденція до зменшення частки в'язкого руйнування та зростання частки крихкого, на що вказує зміна вигляду лінії розриву, яка набуває форми складної ламаної зі сходинками розриву, рис. 5.6, збільшення коефіцієнту K_s до $(1,11-1,13)$, табл. 5.1 та рис. 5.7 (крива 3). В морфології зламів відмічається укрупнення ямок та зменшення їх глибини, поява плоских ділянок руйнування рис. 5.8 (фото г-к).

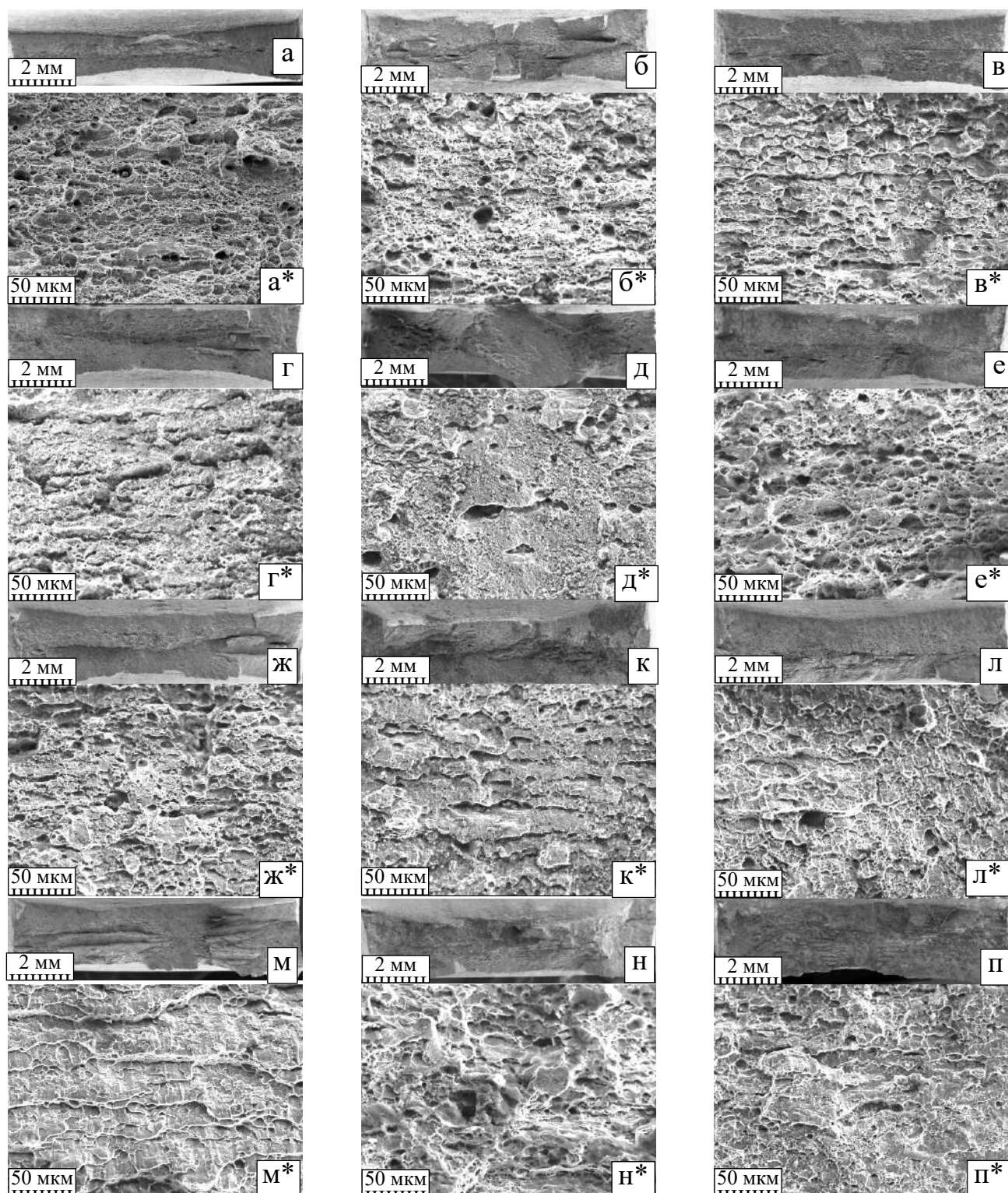


Рис. 5.8. Фрактограми поверхонь руйнування зразків зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* -0,800 В; д, д* -0,850 В; е, е* - -0,900 В; ж, ж* -0,950 В; к, к* -1,000 В; л, л* -1,050 В; м, м* -1,100 В; н, н* -1,150 В; п, п* - $E_{\text{пол}} = 1,200$ В. $\times 12$ (верхнє фото), $\times 500$ (нижнє фото, *)

За максимального захисного потенціалу $-1,050$ В в руйнуванні переважає крихкий характер, звуження зразка помітно менше, табл. 5.1, лінія розриву складна ламана, видні сходишки розриву та вторинні тріщини, рис. 5.6. Показники зниження границі міцності та відносного подовження становлять $1,0$ % та $8,8$ %, відповідно, коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування $1,13$, рис. 5.7 (крива 3). На поверхні руйнування превалюють майже плоскі ділянки руйнування більшої площі довжиною від 10 до 30 мкм, ніж на зразках, зруйнованих при менш від'ємних потенціалах, рис. 5.8 (фото ж).

За потенціалів від $-1,100$ В до $-1,200$ В відмічається тенденція до зростання частки крихкого руйнування, що корелює із зменшенням відносного звуження. Лінія розриву – складна східчаста ламана, рис. 5.5. Показники зниження межі міцності та відносного подовження змінюються неоднозначно, коефіцієнт K_S продовжує зростати до $(1,23-1,26)$, табл. 5.1 та рис. 5.7 (крива 3). На поверхні руйнування збільшується кількість плоских ділянок руйнування та їх площа, зменшується частка ямок та їх глибина, рис. 5.8 (фото к-м).

Таким чином, за потенціалів в області змішаного механізму, для сталі 10Г2ФБ він знаходиться в області від $-0,750$ В до $-1,050$ В відмічається немонотонна зміна параметрів руйнування, що корелює зі змішаною морфологією руйнування. Згідно з удосконаленою методикою побудовано гістограми розподілу ямок у приповерхневому шарі цієї сталі, рис. 5.9, та розраховано частку крихкого руйнування зразків, досліджуваних за різних умов (табл. 5.2).

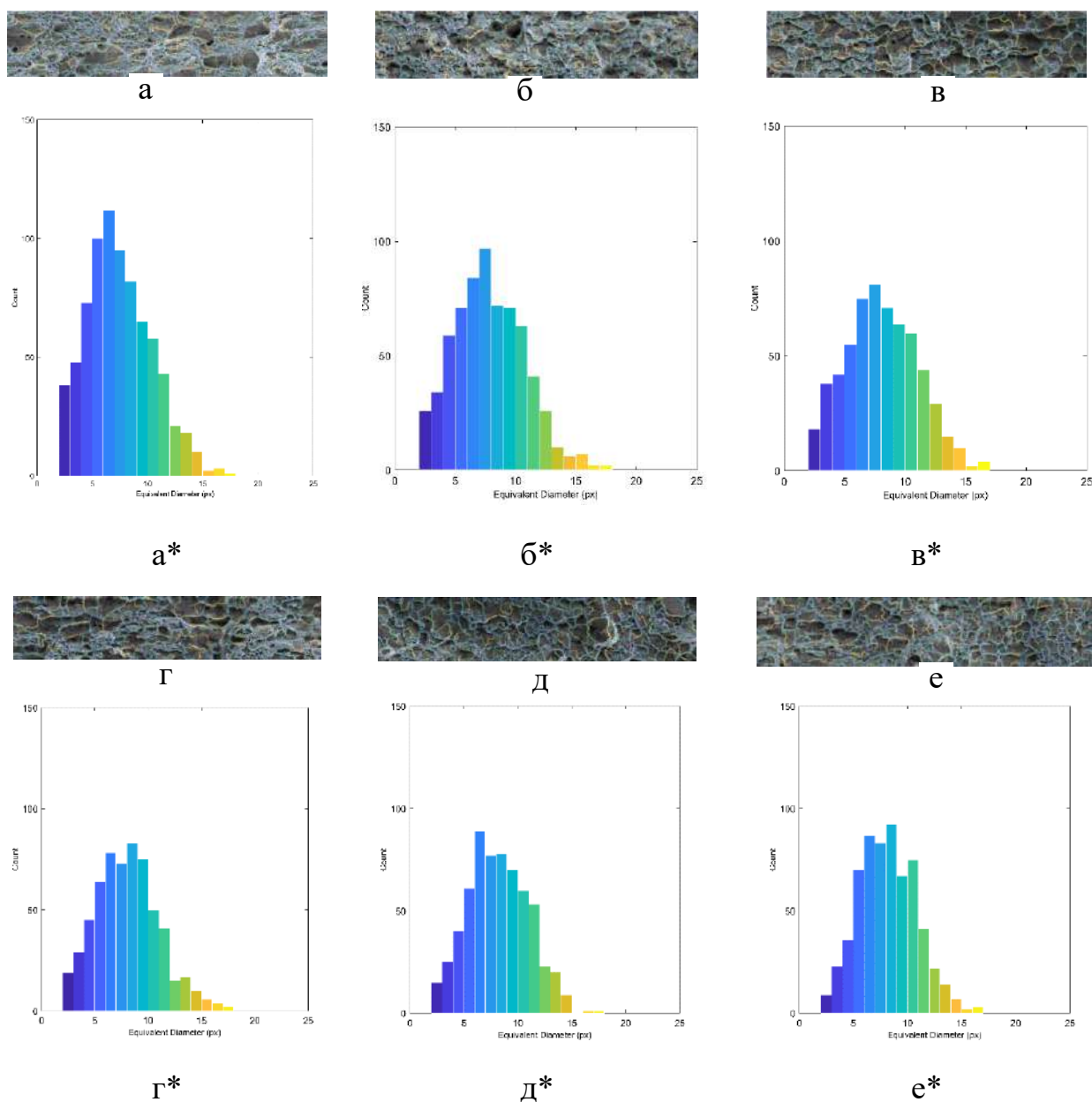


Рис. 5.9. Характер зламу у приповерхневому шарі (верхній рисунок) та гістограми розподілу ямок на поверхні зламів зразків зі сталі 10Г2ФБ (нижній рисунок, *) після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,750 В; г, г* – -0,950 В; д, д* – -1,050 В; е, е* – -1,200 В.

Таблиця 5.2

Частка крихкої та вязкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу

№ з/п	Умови випробувань, потенціал, В	Сумарна площа гістограм, умовні одиниці	Частка в'язкого руйнування, %	Частка крихкого руйнування, %
1	Повітря	711	52,2	47,8
2	-0,681*	668	53,9	46,1
3	-0,750	547	48,4	51,6
4	-0,950	610	62,3	37,7
5	-1,050	590	37,3	62,7
6	-1,200	622	62,7	37,3
* Потенціал корозії.				

5.4. Дослідження схильності сталі 10Г2ФБ до наводнювання

Обычно именно этот раствор фигурирует Потенціал стійкої пасивації сталі 10Г2ФБ визначали з поляризаційної кривої, виміряної на зразку в камері окиснення, і встановлювали рівним -0,250 В, рис. 5.10.

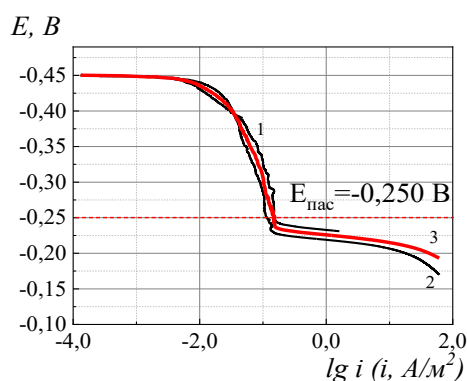


Рис. 5.10. Анодні поляризаційні криві, виміряні на сталі 10Г2ФБ в розчині 0,1 М NaOH (1, 2), усереднена крива (3) та потенціал пасивації сталі в камері окиснення.

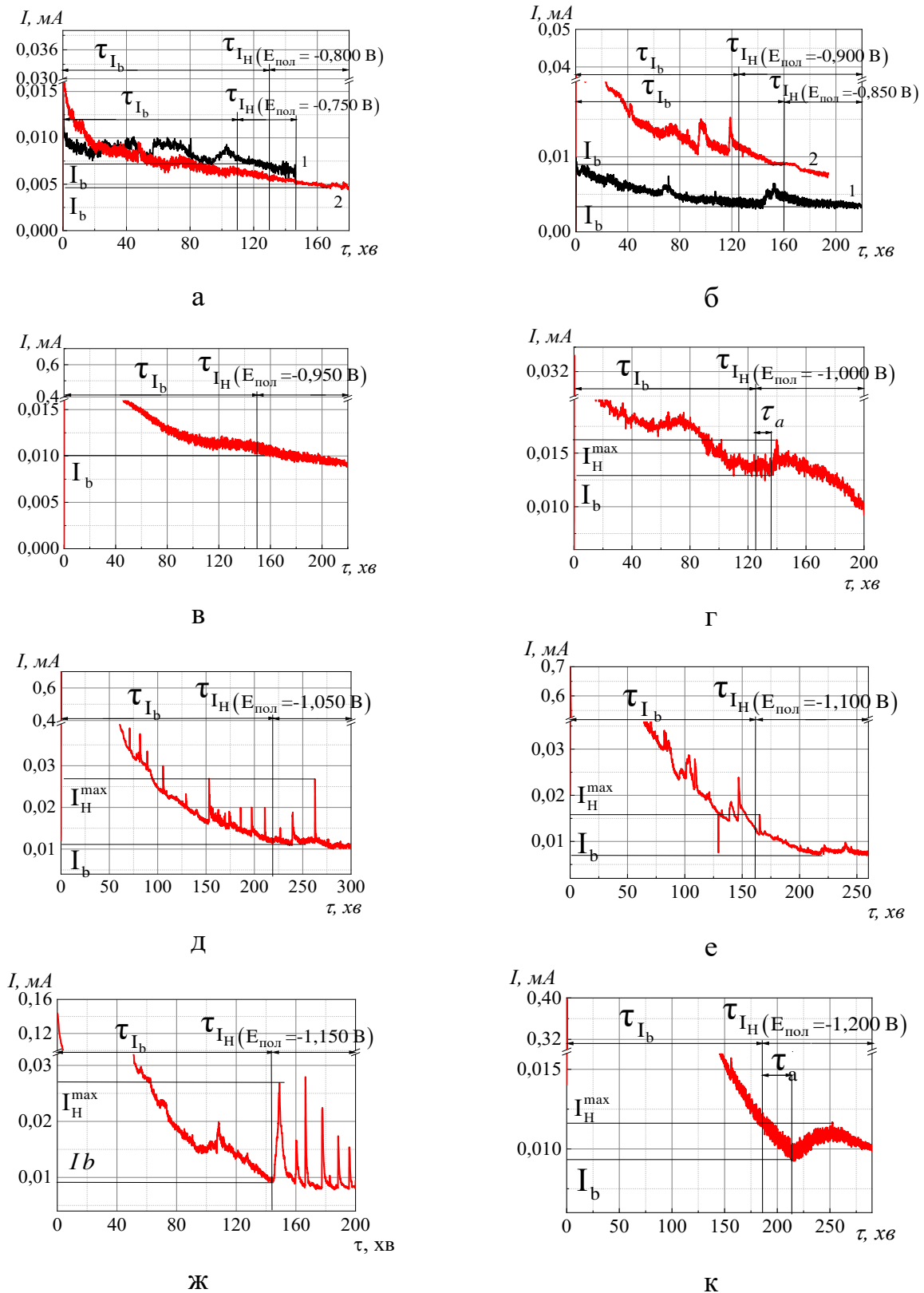


Рис. 5.11. Зміна струму на зразку зі сталі 10Г2ФБ в окислювальній камері за потенціалів поляризації в камері наводнювання у модельному ґрунтовому електроліті NS4: а – $-0,750$ В (1), $-0,800$ В (2); б – $-0,850$ В (1), $-0,900$ В (2); в – $-0,950$ В; г – $-1,000$ В; д – $-1,050$ В; е – $-1,100$ В; ж – $-1,150$ В; к – $-1,200$ В.

Результати визначення проникності водню за різних потенціалів наведено нижче. За потенціалів від -0,750 В до -0,950 В на зразку зі сталі 10Г2ФБ в камері окислення струм не зростає, рис. 5.11, а-в, що вказувало на відсутність наводнювання. Підвищення струму почалося за потенціалу -1,000 В (рис. 5.11, г). Стаціонарний струм наводнювання становив 0,0033 мА, концентрація водню на окислювальній стороні дорівнювала 0,0023 моль/м³ (табл. 5.3), час затримки виходу водню – 10 хв.

Таблиця 5.3

Електрохімічні характеристики процесу наводнювання сталі 10Г2ФБ за різних потенціалів катодної поляризації в модельному ґрунтовому електроліті NS4.

Потенціал пасивації в камері окиснення -0,25 В

$E_{\text{пол}}, \text{В}$	$E_{\text{кор}}^a, \text{В}$	$I_b, \text{А}$	$I_{\text{H}_2}^{\text{max}}, \text{А}$	$I_{\text{ст}}, \text{А}$	$L, \text{м}$	$C_0, \text{моль/м}^3$
-0,750	-0,695	$7,3 \times 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,800	-0,72	$4,7 \times 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,850	-0,737	$3,4 \times 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,900	-0,73	$9,1 \times 10^{-6}$	-	-	0,001	-
-0,950	-0,76	$10,0 \times 10^{-6}$	-	-	0,00099	-
-1,000	-0,774	$12,9 \times 10^{-6}$	$16,2 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,00096	0,023
-1,050	-0,861	$10,9 \times 10^{-6}$	$18,8 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,057
			$26,8 \cdot 10^{-6}$	$16,0 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,114
-1,100	-0,839	$6,9 \times 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,00098	0,021

Кінець табл. 5.3

$E_{пол}, В$	$E_{кор}^a, В$	$I_b, А$	$I_{H_2}^{max}, А$	$I_{ст}, А$	$L, м$	$C_0,$ моль/м ³
-1,150	-0,903	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$27,0 \cdot 10^{-6}$	$17,8 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,128
			$16,4 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,052
			$27,9 \cdot 10^{-6}$	$18,7 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,134
			$22,2 \cdot 10^{-6}$	$13,0 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,093
			$17,3 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,058
			$15,4 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,045
-1,200	-0,837	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$11,7 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,018

За потенціалів катодної поляризації -1,050 В та -1,100 В (рис. 5.11, д, е), при встановленні фонового значення струму спостерігались стрибкоподібні підвищення струму, імовірно нестационарним режимом проникнення водню, які складали 0,0079 мА та 0,0160 мА для потенціалу -1,050 В та 0,003 мА для потенціалу -1,100 В, відповідно. Концентрації водню на зразку в камері окислювання, яка відповідала цим струмам становила 0,057 моль/м³ та 0,114 моль/м³ для потенціалу -1,050 В та 0,021 моль/м³ для -1,100 В.

За потенціалу -1,150 В (рис. 5.11, ж), на амперограмі спостерігали декілька стрибкоподібних підвищень сили струму, які перевищували його фонове значення, відповідно, на 0,0178 мА, 0,0072 мА, 0,0187 мА, 0,0130 мА, 0,0081 мА та 0,0062 мА, що відповідало обчисленій концентрації водню на зрвку в камері окислювання 0,128 моль/м³, 0,052 моль/м³, 0,134 моль/м³, 0,093 моль/м³, 0,058 моль/м³ та 0,045 моль/м³.

За максимального потенціалу катодної поляризації -1,20 В на амперограмі спостерігали зростання струму на 0,0025 мА відносно фонового значення упродовж ≈ 30 хв з подальшим зниженням. Концентрація водню за максимального струму на окислювальній стороні зразка становила 0,018 моль/м³, час затримки виходу водню дорівнював 25 хв.

Нелінійний характер залежності концентрації водню, який проникає через сталь 10Г2ФБ зберігається, як і для маловуглецевих сталей, рис. 5.11. Проникнення водню через сталь 10Г2ФБ починається при потенціалі -1,000 В і далі змінюється стрибками за потенціалів від -1,050 В до -1,200 В. Такий характер зміни проникнення потребує додаткових досліджень.

5.5. Дослідження впливу захисного потенціалу на швидкість залишкової корозії сталі 10Г2ФБ.

Результати оцінювання швидкості залишкової корозії сталі 10Г2ФБ наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Результати оцінювання залишкової швидкості корозії сталі 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому електроліті NS4

№ з/п	Потенціал, В	Швидкість корозії $v_{к.з.}$	
		(г·м ²)/год	мм/рік
1	0,681*	0,04089	0,0449
2	-0,750	0,00289	0,0032
3	-0,950	0,00150	0,0017
4	-1,050	0,00071	0,00078
* Потенціал корозії.			

Аналіз експериментальних даних показує, що швидкість корозії сталі 10Г2ФБ за потенціалу -0750 В дорівнює 0,0055 мм/рік у розчині NS4, що підтверджує досягнення технічно достатнього захисного ефекту при мінімальному захисному потенціалі, рис. 5.12 (крива 3).

5.6. Зв'язок між схильністю сталі 10Г2ФБ до корозійного розтріскування та схильністю до наводнювання

При потенціалах позитивніших $-0,750$ В проникнення водню в сталь 10Г2ФБ у розчині NS4 не спостерігається, рис. 5.12 (крива 1), схильність до корозійного розтріскування не перевищує 1,1, рис. 5.12 (крива 2).

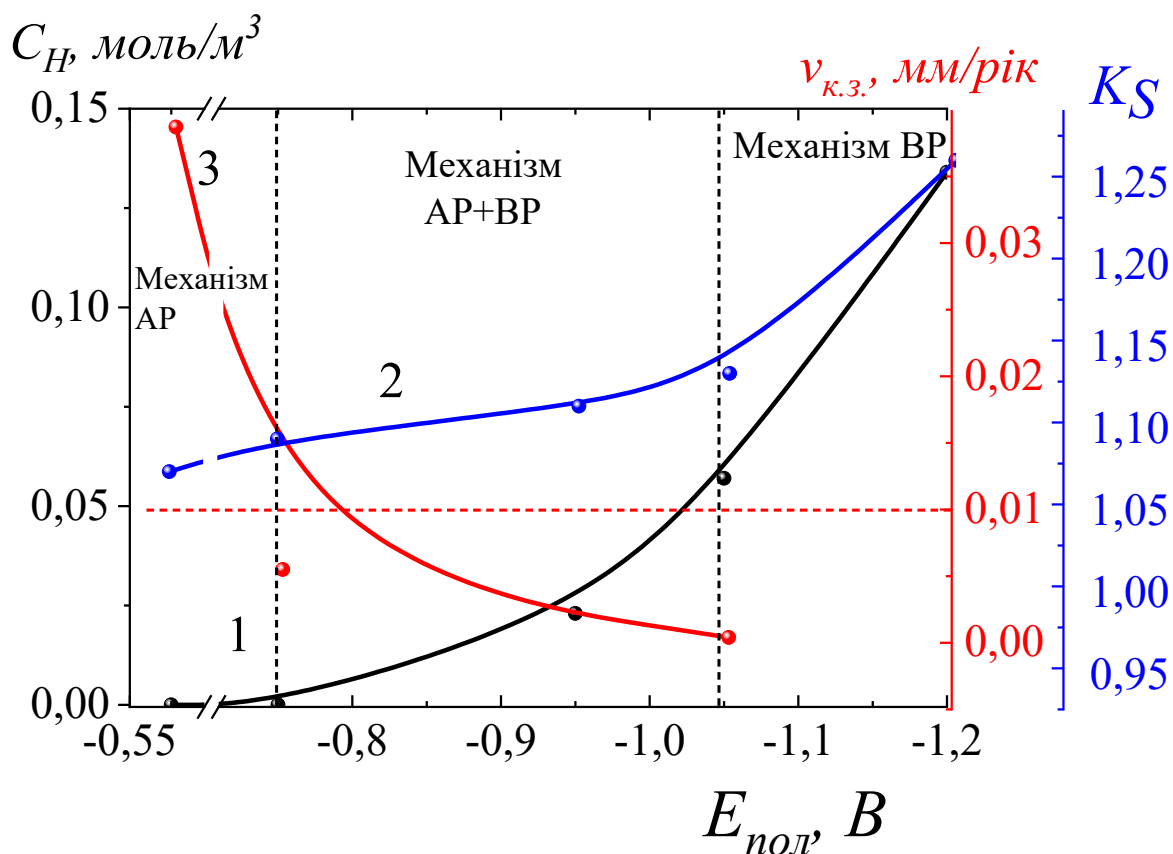


Рис. 5.12. Залежність показників, що впливають на корозійне розтріскування сталі 10Г2ФБ від потенціалу катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4: 1 – концентрація водню, що проникає через сталевий зразок; 2 – схильність до корозійного розтріскування; 3 – швидкість залишкової корозії.

В області потенціалів від $-0,750$ до $-1,050$ В відзначено суттєве зростання проникнення водню, і немонотонне збільшення схильності до корозійного розтріскування, рис. 5.12 (крива 1), що обумовлено зміщенням рівноваги процесу руйнування від анодного розчинення до водневого розтріскування. В діапазоні потенціалів (від'ємніше $-1,050$ В), в якій концентрація водню, що проникає через сталь змінюється стрибкоподібно від $0,002$ моль/м³ до $0,006$ моль/м³, схильність до корозійного розтріскування продовжує зростати від 1,11 до 1,25.

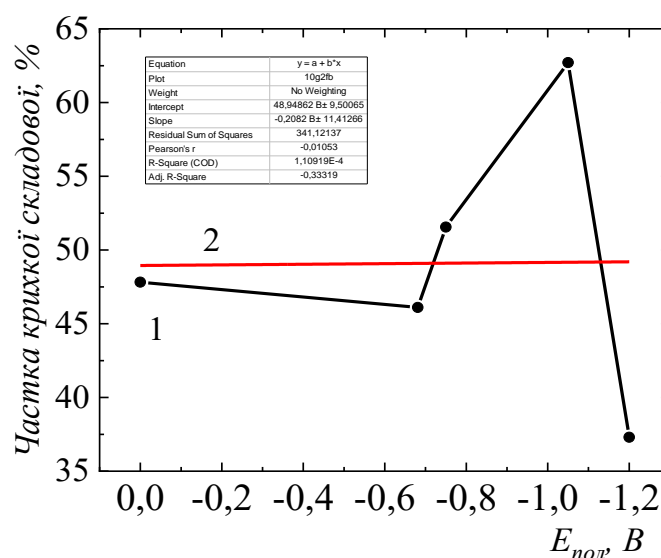


Рис. 5.13. Зміна частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу: 1 – експериментальні дані; 2 – лінійна екстраполяція.

Характер зміни частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу, рис. 5.13, дає змогу стверджувати, що, існує тенденція до збільшення цієї частки зі зміщенням потенціалу від мінімального захисного $-0,750$ В до максимального захисного $-1,050$ В та від'ємніших.

5.7. Корозійно-механічні дослідження зварного з'єднання сталі 10Г2ФБ

Діаграми руйнування зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ за різних умов наведено на рис. 5.14. Закономірно, що розрив зварних зразків (рис. 5.14) відбувався за меншого відносного подовження, ніж основного металу (рис. 5.5). У корозивному середовищі процес розриву як основного металу, так і зварних з'єднань, відбувається швидше, ніж на повітрі, а наведення катодної поляризації ще більше прискорювало цей процес та змінювало його характер, рис. 5.14.

Зруйновані на повітрі зразки зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ мають всі ознаки в'язкого руйнування, рис. 5.15: утягування біля місця розриву та наявність ділянок, що зазнали пластичної деформації. Відзначено зменшення відносного подовження зварного з'єднання порівняно з основним металом майже на 33 %. В морфології зламу превалує в'язкий характер (рис. 5.16), але характер морфології зварного з'єднання відрізняється меншим діаметром та глибиною ямок.

Після випробувань у розчині без наведення поляризації, тобто за потенціалу корозії, характер руйнування зварного з'єднання залишається в'язким. Порівняно із повітрям спостерігали зменшення відносного подовження на 9 % (від 18,7 до 17,1 %), рис. 5.14, а, відносного звуження на 17 % (від 42,7 до 35,2 %). Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування дорівнював 1,21, рис. 5.15 (крива 2). Характер морфології схожий на той, що спостерігався для зразків на повітрі, рис. 5.14.

За мінімального захисного потенціалу -0,750 В спостерігали зменшення відносного подовження порівняно із розривом зразка на повітрі на 9 % (від 18,7 до 17,1 %), рис. 5.14. Відносне звуження практично не змінилося, коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування дорівнював 1,0, рис. 5.15 (крива 2). Характер руйнування, як і при руйнуванні на повітрі та за потенціалу корозії, в'язкий, діаметр ямок більший, їх глибина менша, рис. 5.16.

За потенціалів від $-0,800$ В до $-0,900$ В частка в'язкого руйнування залишається майже такою самою, як і при потенціалі $-0,750$ В, лінія розриву плавна, рис. 5.15, коефіцієнт K_S знаходиться в межах від 1,11 до 1,0, табл. 5.4 та рис. 5.17 (крива 3). В морфології зламів збільшення глибини ямок не спостерігається, є плоскі ділянки, рис. 5.16 (фото г-е).

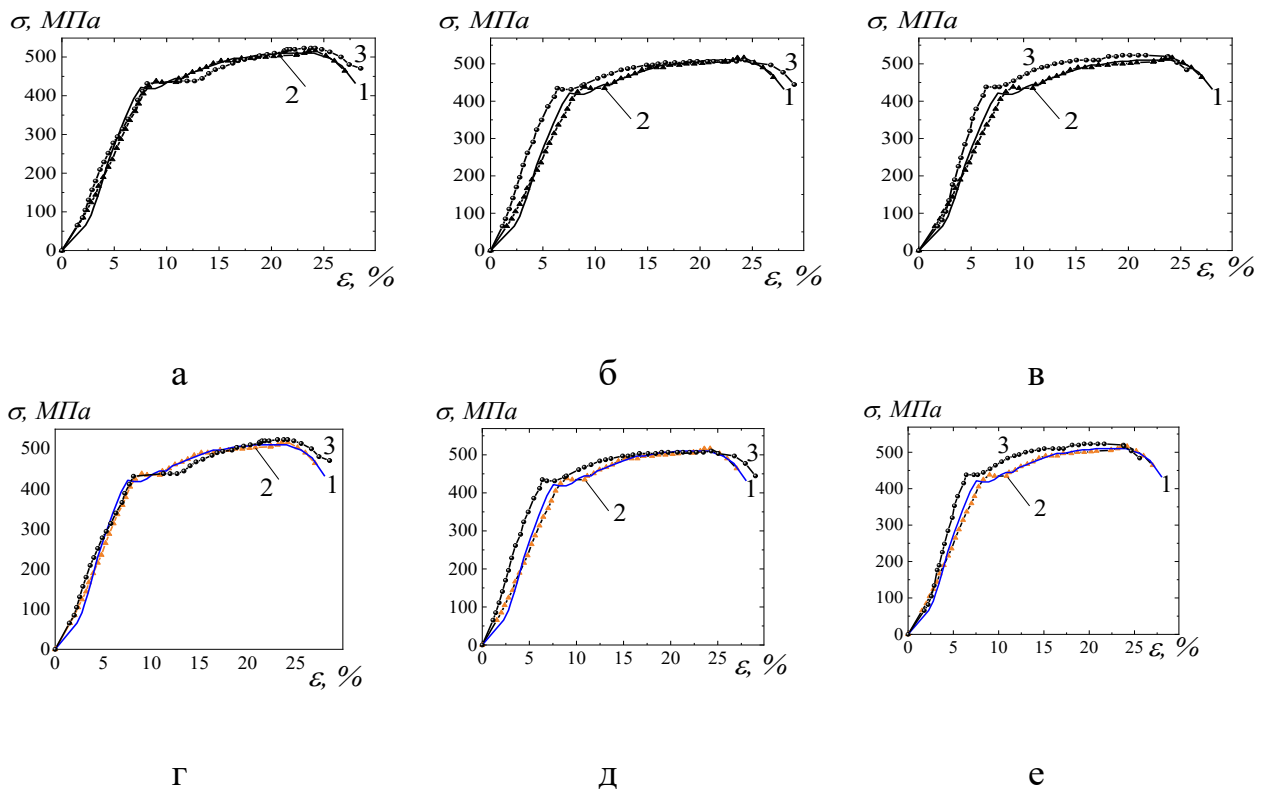


Рис. 5.14. Діаграми руйнування зразків основного металу (а-в) та зварного з'єднання (г-е) зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі (1), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (2), за потенціалу поляризації (3): а, г – $-0,750$ В; б, д – $-0,950$ В; в, е – $-1,050$ В.

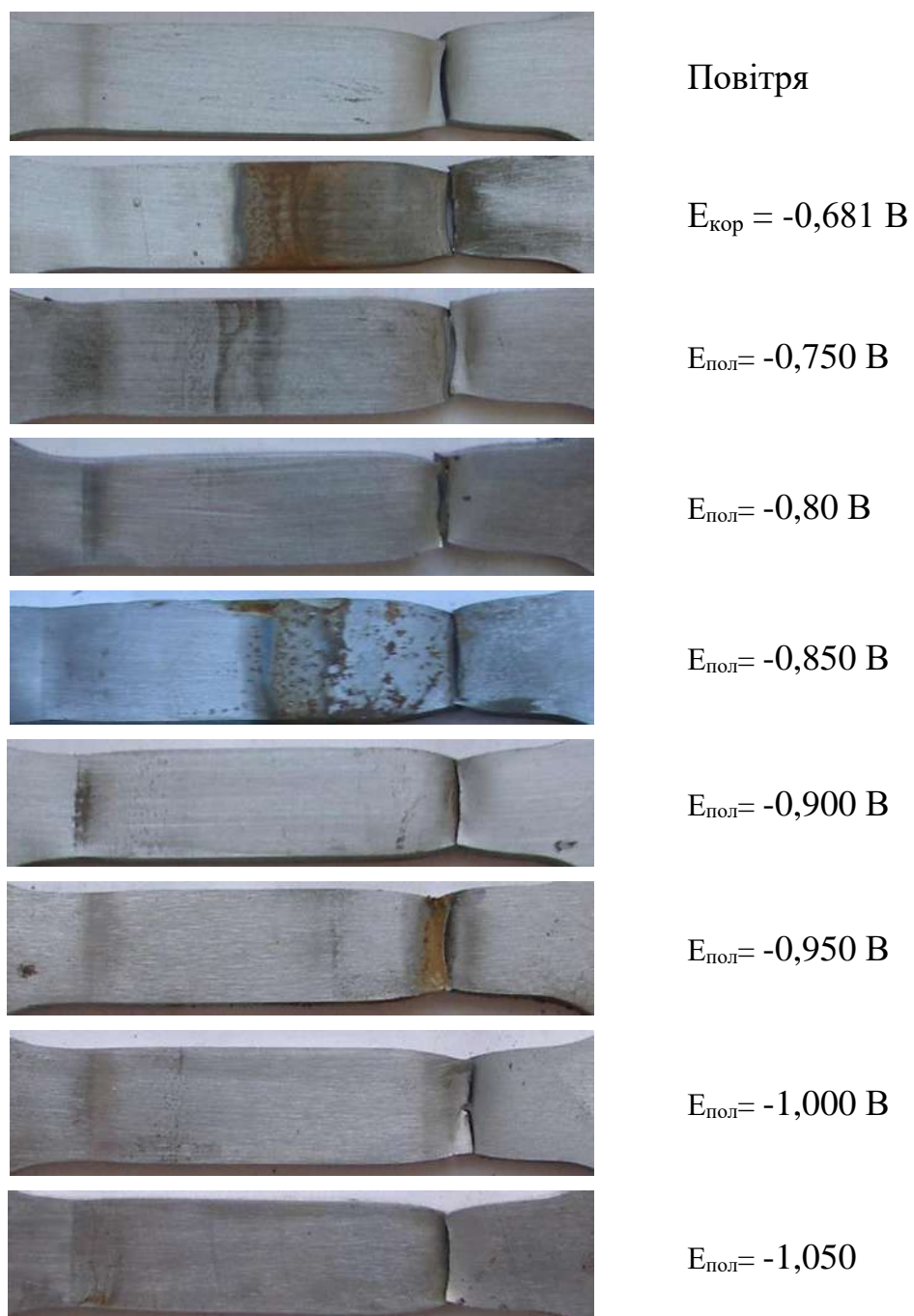


Рис. 5.15. Вигляд області руйнування зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі та корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів.

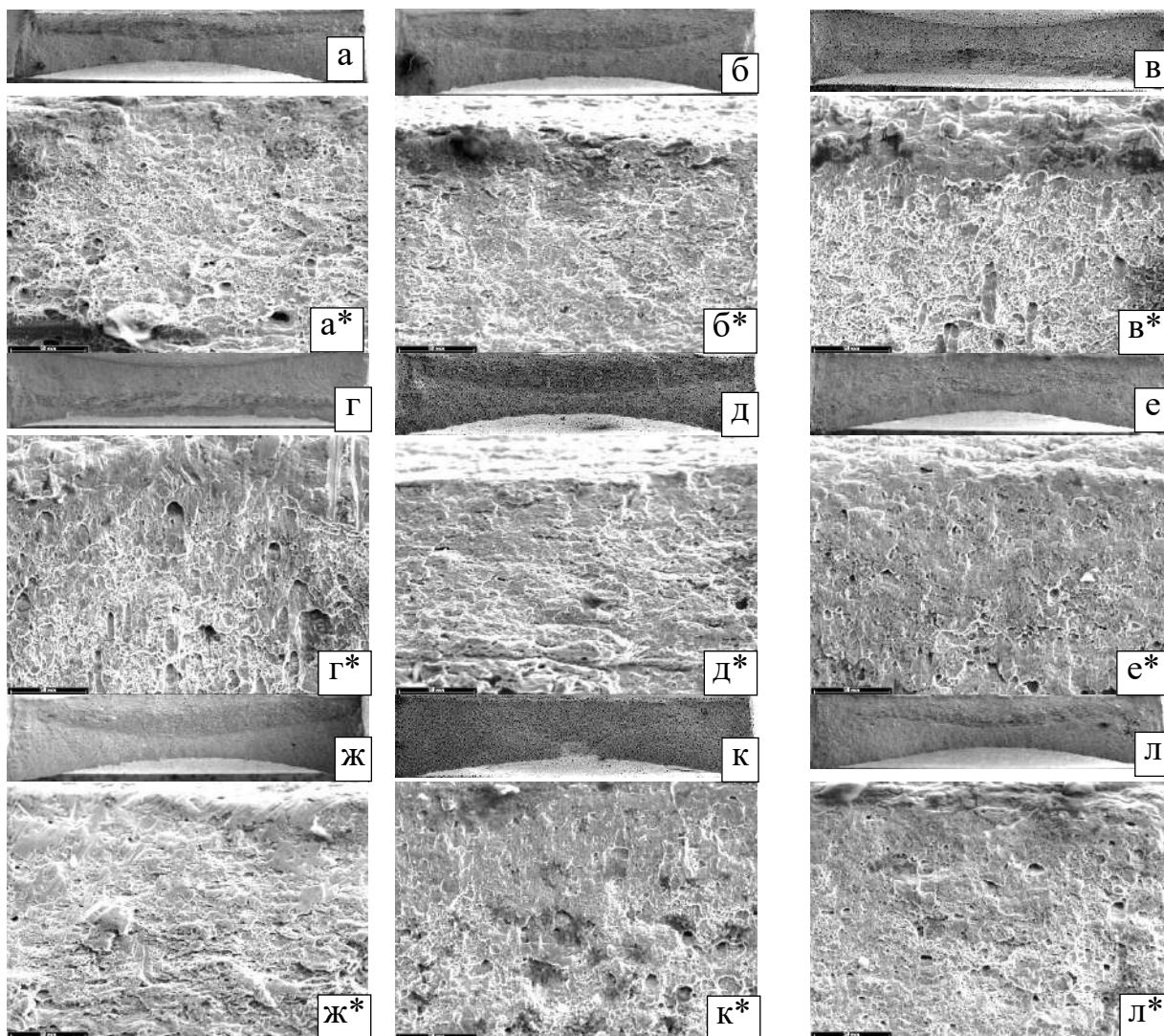


Рис. 5.16. Фрактограми поверхонь руйнування зразків зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електrolіті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* -0,75 В; г, г* – -0,80 В; д, д* – -0,85 В; е, е* – -0,90 В; ж, ж* – -0,95 В; к, к* – -1,00 В; л, л* – -1,05 В. $\times 12$ (верхнє фото), $\times 500$ (нижнє фото, *)

За захисного потенціалу -0,950 В в'язкий характер руйнування зварного з'єднання залишається, але з'являється крихка частка. Відносне подовження знизилося на 23,5 % (від 18,7 до 14,3 %), рис. 5.14, відносне звуження на 8 % (від 42,7 до 39,1 %), коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування

дорівнював 1,09, рис. 5.15 (крива 2). На поверхні руйнування зварного з'єднання візуально можна відмітити більшу частку плоских ділянок, рис. 5.16.

За максимального захисного потенціалу -1,05 В показник відносного подовження не змінився і становив 18,7 %, відносне звуження зменшилося на 4 %, до 41,1 %. Частка плоских ділянок руйнування превалює, рис. 5.16. Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування дорівнює 1,03, рис. 5.17 (крива 2).

Таблиця 5.5

Механічні властивості зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ на повітрі та корозійно-механічні у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за різних потенціалів поляризації

Умови ви- пробувань, потенціал, В	$\tau_{руйн},$ год	$\delta, \%$	$S,$ $мм^2$	$\Psi, \%$	K_s	Характеристика морфології зламу
Повітря	30	18,7	17,21	42,65	-	В'язкий
-0,681*	26	15,5	19,45	35,16	1,21	Переважно в'язкий
- 0,750	27	17,1	17,22	42,6	1,0	Переважно в'язкий
- 0,800	27	16,5	18,54	38,21	1,11	Переважно в'язкий
- 0,850	26	17,6	17,29	42,35	1,00	В'язкий з ознаками крихкого
- 0,900	26	15,6	16,98	43,41	1,00	В'язкий з ознаками крихкого
- 0,950	27	14,3	18,27	39,09	1,09	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,000	26	20,9	17,28	42,41	1,00	В'язкий з ознаками крихкого
- 1,050	27	18,7	17,66	41,14	1,03	В'язкий з ознаками крихкого

* Потенціал корозії.

Частку крихкого руйнування зразків зварного з'єднання, досліджених методом деформації з малою швидкістю за різних умов обчислено також для зварного з'єднання (табл. 5.5) та побудовано гістограми розподілу ямок у приповерхневому шарі, які наведено на рис. 5.17.

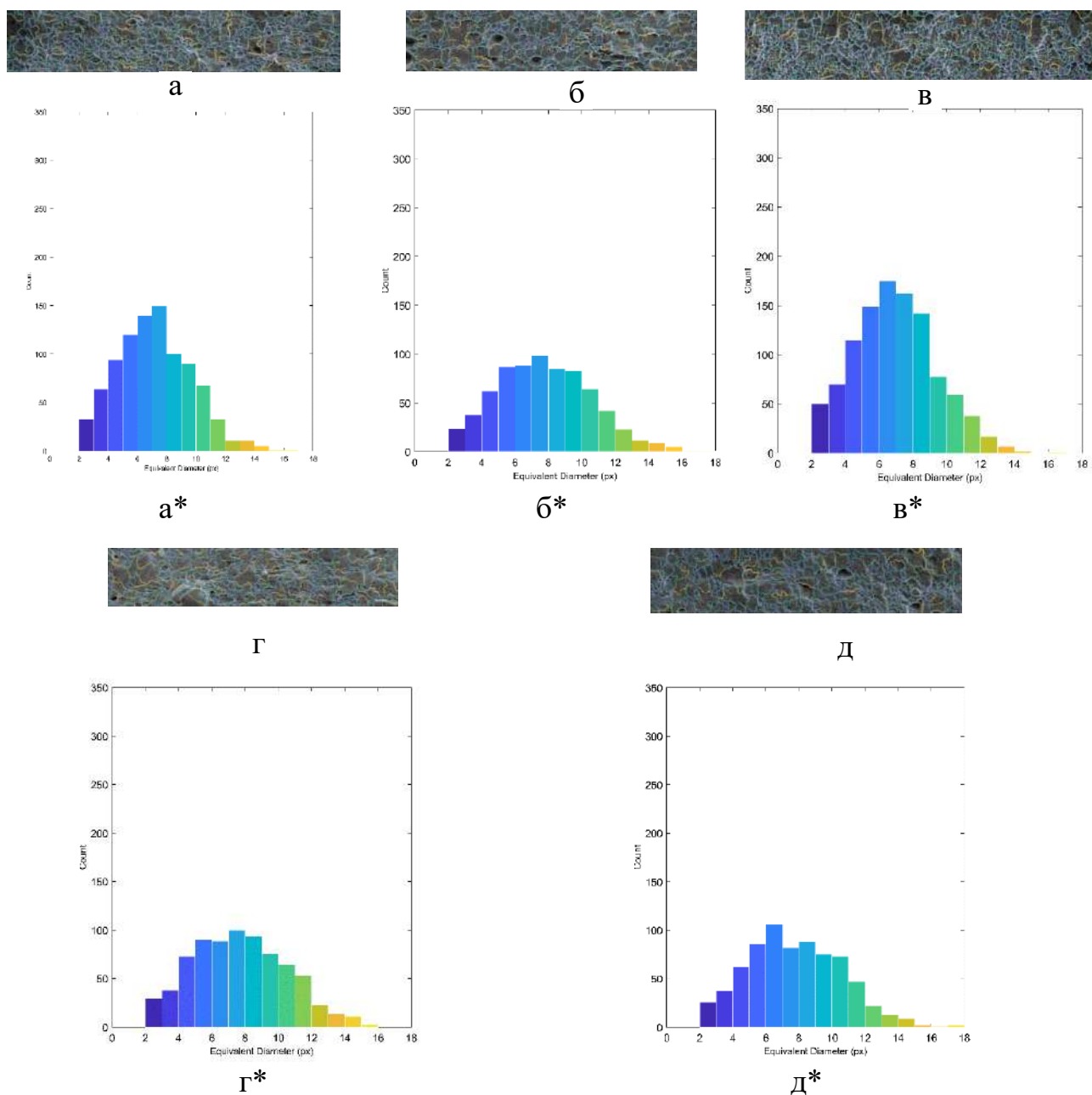


Рис. 5.17. Характер зламу у приповерхневому шарі (верхній рисунок) та гістограми розподілу ямок на поверхні зламів зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ (нижній рисунок, *) після механічних випробувань на повітрі (а, а*), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (б, б*), за потенціалів поляризації: в, в* - 0,750 В; г, г* - -0,950 В; д, д* - -1,050 В.

Таблиця 5.6

Частка крихкої та в'язкої складової у біляповерхневому шарі зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу

№ з/п	Умови випробувань, потенціал, В	Сумарна площа гістограм, умовні одиниці	Частка в'язкого руйнування, %	Частка крихкого руйнування, %
1	Повітря	912	66,3	33,7
2	-0,681*	712	56,9	43,1
3	-0,750	1017	53,1	46,9
4	-0,950	734	56,9	43,1
5	-1,050	788	59,3	40,7
* Потенціал корозії.				

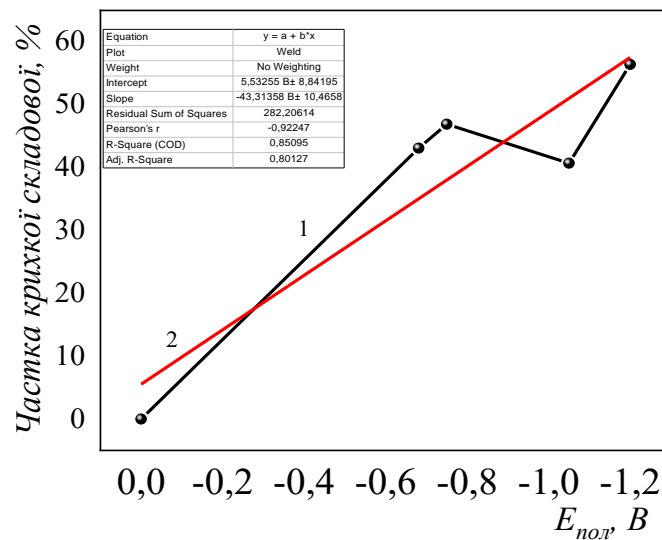


Рис. 5.18. Зміна частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу:

1 – експериментальні дані; 2 – лінійна екстраполяція.

З аналізу залежності зміни частки крихкої складової у біляповерхневому шарі зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ залежно від потенціалу видно, що є тенденція до її збільшення, а максимальна частка становить 56 % за потенціалу -1,200 В.

За результатами досліджень сталі 10Г2ФБ та зварного з'єднання встановили, що схильність до корозійного розтріскування основного металу сталі, оцінена за коефіцієнтом K_S , зростає при зміні потенціалу від потенціалу корозії до мінімального захисного -0,750 В незначно, від 1,07 до 1,09. Така корозійно-механічна поведінка корелює із схильністю до наводнювання: у розчині NS4 за потенціалів позитивніших -0,750 В проникнення водню у сталь Х70 не спостерігається, рис. 5.11 (крива 1). В нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,75 до -1,05 В відзначено суттєве зростання проникнення водню, починаючи від потенціалу -1,0 В. При цьому схильність до корозійного розтріскування немонотонно змінюється: майже не зростає до потенціалу -0,95 В та зростає різко від потенціалу -0,95 до -1,05 В, від 1,11 до 1,13, рис. 5.19, крива 1. Можна вважати, це обумовлено зміщенням рівноваги процесу розтріскування, і зміни його механізму від локального анодного розчинення до водневого розтріскування. За потенціалу -1,050 В, за якого концентрація водню, що проникає через сталь змінюється стрибкоподібно від 0,002 моль/м³ до 0,006 моль/м³, схильність до корозійного розтріскування продовжує зростати до 1,13.

Для зварного з'єднання схильність до корозійного розтріскування в діапазоні потенціалів від потенціалу корозії до потенціалу -0,95 В, оцінена за коефіцієнтом K_S нижче, ніж для основного металу, його значення змінюються мало, коливається біля значення 1,0. Для зварного з'єднання не виявлено стійкої тенденції до зростання схильності до корозійного розтріскування із зростанням (за абсолютним значенням) потенціалу поляризації, рис. 5.19, крива 2.

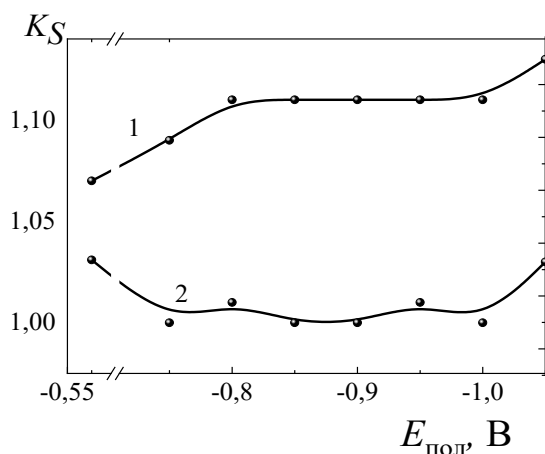


Рис. 5.19. Порівняльна діаграма схильності до корозійного розтріскування основного металу (1) та зварного з'єднання (2) сталі 10Г2ФБ за різних потенціалів катодної поляризації у модельному ґрунтовому електроліті NS4.

Проаналізувавши макро- та мікро шліфи зразків зварних з'єднань встановили, що всі з'єднання зруйнувалися по основному металу, рис. 5.20.

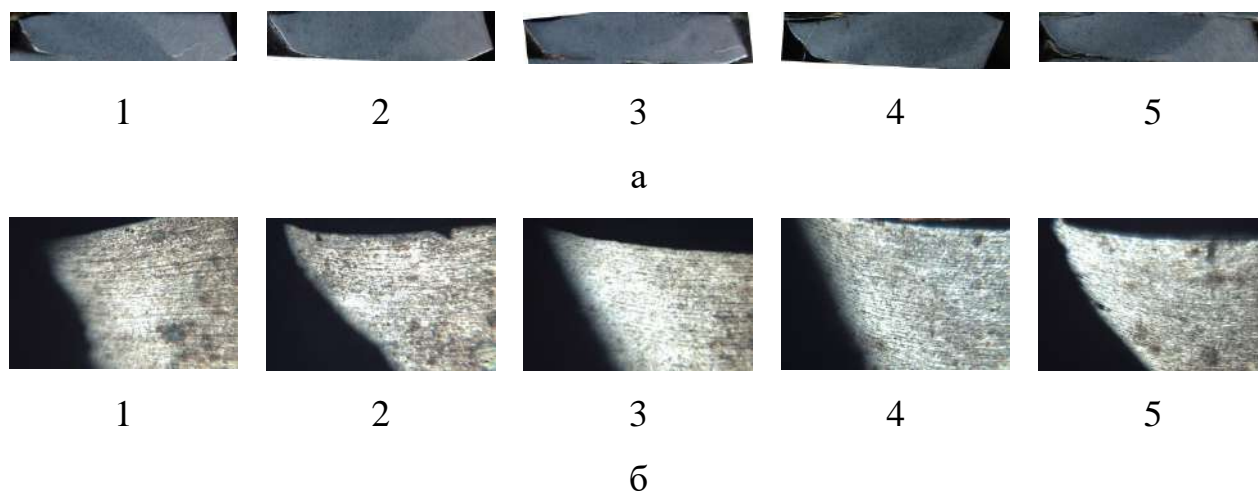


Рис. 5.20. Макро- (а) та мікрошліфи (б) зразків зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ після механічних випробувань на повітрі (1), корозійно-механічних випробувань у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за потенціалу корозії (2), за потенціалів поляризації: 3 -0,750 В; 4 - -0,950 В; 5 - -1,050 В.

Збільшення: а - $\times 2$, б - $\times 100$.

Це задовільно корелює з аналізом випадків корозійного розтріскування на магістральних газопроводах. Слід підкреслити, що на трубах магістральних газопроводів стрес-корозійні тріщини утворюються і розвиваються по основному металу. Це цілком закономірно, оскільки якість зварного шва та показники механічних властивостей зварного з'єднання мають відповідати будівельним нормам СНиП 2.05.06 та СНиП III-42-80, згідно з якими неякісне формування зварного шва недопустиме.

З отриманих закономірностей корозійного розтріскування зварного з'єднання сталі 10Г2ФБ впливає ще один важливий висновок. Оскільки розрив відбувається по основному металу, то запропонований коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування правомірно застосовувати для зварного з'єднання у цілому, за умови якісного виконання зварного шва.

Висновки до розділу 5

1. Досліджено стійкість низьколегованої сталі ферито-перлітного 10Г2ФБ, легованої ванадієм та ніобієм, та її зварного з'єднання проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації із використанням комплексу електрохімічних, корозійно-механічних та фрактографічних досліджень та експериментально підтверджено існування трьох областей потенціалів, в яких корозійне розтріскування відбувається за різними механізмами.

2. Встановлено, що в області потенціалів позитивніших $-0,750$ В, корозійне розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення: наводнювання не відбувається, коефіцієнт K_S змінюються від 1,01 до 1,09, злам є в'язким (співвідношення частки в'язкий:крихкий – 53:47). В діапазоні потенціалів від $-0,750$ В до $-1,050$ В, діє змішаний механізм розтріскування, якому властиве суттєве зростання концентрації водню до $0,023$ моль/м³, збільшення коефіцієнта схильності до корозійного розтріскування K_S від 1,09 до 1,13, наявність ділянок крихкого руйнування на поверхні зламу від 37 % до 51 %. За потенціалів від'ємніших $-1,050$ В превалює механізм водневого розтріскування, що підтверджується зростанням концентрації водню до $0,134$ моль/м³, коефіцієнту K_S від 1,13 до 1,26 та превалюванням ділянок крихкого руйнування у морфології зламу.

3. Досліджено схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів у модельному ґрунтовому електроліті NS4. Встановлено, що схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ в нормованому діапазоні захисних потенціалів, оцінена за коефіцієнтом K_S нижче, ніж для основного металу: K_S змінюється незначно, від 1,0 до 1,03. Показано, що зварні з'єднання не проявляють вираженої схильності до корозійного розтріскування за водневим механізмом зі зростанням потенціалу

поляризації. Металографічними дослідженнями доведено, що руйнування зварних з'єднань відбувається по основному металу, що узгоджується з випадками корозійного розтріскування на магістральних газопроводах.

4. З аналізу макро- та мікро шліфів зразків зварних з'єднань після розриву встановлено, що руйнування зварного з'єднання відбувається по основному металу, що задовільно корелює з результатами аналізу випадків корозійного розтріскування на магістральних газопроводах.

5. Встановлено правомірність застосування коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S , введеного для основного металу, для порівняльного оцінювання схильності до корозійного розтріскування зварних з'єднань, оскільки за відсутності у зварних швах дефектів (непроварів, пор, скупчення неметалевих включень тощо) руйнування зварних з'єднань відбувається по основному металу.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано актуальне науково-практичне завдання – визначено стійкість сталей ферито-перлітного класу, з яких побудовані магістральні газопроводи України, 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та зварних з'єднань, проти корозійного розтріскування у ґрунтовому середовищі з рН, наближеним до нейтрального (модельному ґрунтовому електроліті NS4), за катодної поляризації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В.

1. Розвинуто уявлення про стійкість низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ проти корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4, за катодної поляризації в нормованому діапазоні захисних потенціалів та встановлено, що залежно від рівня катодної поляризації процес розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення, водневого розтріскування або змішаним. Встановлено умови та параметри домінування означених механізмів та діапазони їх дії.

2. Встановлено, що для сталі 09Г2С за потенціалів, позитивніших -0,850 В, діє механізм локального анодного розчинення: в цій області не відбувається наводнювання (концентрація водню, що проникає в сталь дорівнює 0), значення коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S знаходиться в межах від 1,02 до 1,05, в морфології зламу зруйнованих зразків превалює в'язкий характер (у співвідношенні в'язкий:крихкий, як 54:46 %). В діапазоні потенціалів від -0,850 В до -1,000 В корозія від напруження відбувається, як за механізмом локального анодного розчинення, так і водневого розтріскування: K_S змінюється від 1,02 до 1,11, концентрація водню від 0,011 до 0,020 моль/м³, в морфології руйнування наявна як в'язка, так і крихка складові у співвідношенні 52:48. За потенціалів від'ємніших -1,000 В превалює механізм водневого розтріскування: зростає концентрація водню, що проникає в сталь, до 0,040 моль/м³ та схильність до корозійного розтріскування, оцінена за

коефіцієнтом K_S – від 1,06 до 1,40, та спостерігається тенденція до збільшення частки сколів та крихких ділянок на поверхні руйнування до 55 %, що узгоджується із зниженням пластичності.

3. Встановлено, що для 17Г1С за потенціалів позитивніших -0,800 В, корозійне розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення: при цих потенціалах проникнення водню в сталь не відбувається, значення коефіцієнту K_S змінюються від 1,1 до 1,16, в морфології зламу зруйнованих зразків превалює в'язкий характер (його частка дорівнює приблизно 53 %). В діапазоні потенціалів від -0,800 В до -0,980 В розтріскування відбувається за змішаним механізмом (локального анодного розчинення та водневого розтріскування), на що вказує зростання концентрації водню від 0,06 до 0,012 моль/м³, коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S від 1,16 до 1,58, та утворенням ділянок крихкого руйнування на поверхні зламів (співвідношення частки в'язкий:крихкий – 59:41 %). За потенціалів від'ємніших -0,980 В превалює водневе розтріскування що підтверджується збільшенням концентрації водню до 0,326 моль/м³, коефіцієнту схильності до корозійного розтріскування K_S від 1,56 до 4,38 та частки крихкої складової поверхні руйнування до 52 %.

4. Встановлено механізм корозійного розтріскування сталі 10Г2ФБ при катодній поляризації. За потенціалів позитивніших -0,750 В, корозійне розтріскування перебігає за механізмом локального анодного розчинення: наводнювання не відбувається, коефіцієнт K_S змінюються від 1,01 до 1,09, злам є в'язким (співвідношення частки в'язкий:крихкий – 53:47). В діапазоні потенціалів від -0,750 В до -1,050 В, діє змішаний механізм розтріскування, якому властиве суттєве зростання концентрації водню до 0,023 моль/м³, збільшення коефіцієнта схильності до корозійного розтріскування K_S від 1,09 до 1,13, наявність ділянок крихкого руйнування на поверхні зламу від 37 % до 51 %. За потенціалів від'ємніших -1,050 В превалює механізм водневого розтріскування, що підтверджується зростанням концентрації водню до 0,134

моль/м³, коефіцієнту K_S від 1,13 до 1,26 та превалюванням ділянок крихкого руйнування у морфології зламу.

5. Виявлено, що схильність до корозійного розтріскування зварного з'єднання зі сталі 10Г2ФБ в нормованому діапазоні захисних потенціалів, оцінена за коефіцієнтом K_S нижче, ніж для основного металу: K_S змінюється незначно, від 1,0 до 1,03. Показано, що зварні з'єднання не проявляють вираженої схильності до корозійного розтріскування за водневим механізмом зі зростанням потенціалу поляризації. Металографічними дослідженнями доведено, що руйнування зварних з'єднань відбувається по основному металу, що узгоджується з випадками корозійного розтріскування на магістральних газопроводах.

6. Виявлено, що під час дослідження корозійного розтріскування методом деформації з малою швидкістю в розчині NS4 в нормованому діапазоні захисних потенціалів розрив зварних зразків відбувається по основному металу. Це дозволяє застосовувати коефіцієнт K_S , введений для основного металу, для порівняльного оцінювання зварних з'єднань.

7. Розроблено лабораторний стенд та методику дослідження швидкості залишкової корозії низьколегованих сталей ферито-перлітного класу 09Г2С, 17Г1С та 10Г2ФБ у модельному ґрунтовому електроліті NS4 в умовах катодної поляризації. Встановлено, що за мінімального захисного потенціалу -0,750 В швидкість корозії цих сталей становить 0,0032, 0,0054 та 0,0055 мм/рік, відповідно. Це підтверджує досягнення технічно достатнього захисного ефекту (швидкість корозії менше 0,01 мм/рік) за мінімального захисного потенціалу.

9. Комплексна методика прискореного дослідження стійкості низьколегованих сталей ферито-перлітного класу проти корозійного розтріскування, удосконалена в частині вольтамперометричного визначення діапазону потенціалів зміни механізму корозійного розтріскування, швидкості залишкової корозії та оцінювання частки крихкої складової у зламах зразків із застосуванням комп'ютерної програми аналізу зображень, впроваджена під час встановлення причин та механізму руйнування магістральних газопроводів України в 2020-2021 рр.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пятничко А. И. Крушневич Т. К. Основные направления совершенствования газотранспортной системы Украины. *Технические газы*. 2008. № 3. С. 9-14.
2. «Оператор газотранспортної системи України.», [Електронний ресурс]. Доступно: <https://tsoua.com/> Дата звернення 15.05.2021 р.
3. Електронний ресурс. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://utg.ua/utg/gts/description/> Дата звернення 15.05.2021 р.
4. Ільницький Ю. В. Аналіз відмов та аварій на магістральних газопроводах УМГ «Львівтрансгаз» і заходи для запобігання їх виникненню. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2012. № 2(32)
5. Beavers J. A., Thompson N. G. External corrosion of oil and natural gas pipelines. ASM International. *Corrosion: Environments and Industries*. 2006. Vol. 13C. P. 12.
6. Григораш В. В., Бачинський Б. Б., Сошка А. М., Дранчук С. М. Дослідження впливу агресивності ґрунтів на корозійне руйнування тіла труби. *Методи та прилади контролю якості*. 2010. № 24. С. 124–129.
7. Ossai C. I., Boswell B., Davies I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. *Engineering Failure Analysis*. 2015. Vol. 53. P. 36–58.
8. Escalante E. Measuring the corrosion of metals in soil corrosion testing and evaluation: silver anniversary. Eds. R. Baboian and S. W. Dean. ASTM: Phil. 1990. P. 112–124.
9. Стрижевский Й. В., Зиневич А. М., Никольский К. К., Глазков В. И., Котик В.Г. Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справ. М.: Недра. 1981. 293 с.
10. Отт К. Ф. Стресс-коррозия на газопроводах. Югорск: ООО «Тюменьтрансгаз». 2002. 184 с.

11. Beavers J. A., Thompson N. G. External corrosion of oil and natural gas pipelines. ASM International. *Corrosion: Environments and Industries*. 2006. Vol. 13C. P. 12.
12. Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. пос. Під заг. ред. Панасюка В. В. Том 11: Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів. Никифорчин Г. М., Поляков С. Г., Черватюк В. А, Ориняк І. В., Слободян З. В., Джала Р. М.. Під ред. Никифорчина Г. М. Львів: Сполом 2. 2009. 504 с
13. Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання. наук.-техн. пос. у 3-х т. Івано-Франківськ: Івано-Франк. нац. техн. ун-т нафти і газу: Т. 3: *Деградація газопроводів та її запобігання*. 2012. 434 с.
14. Григораш В. В., Бачинський Б. Б., Сошка А. М., Дранчук С. М. Дослідження впливу агресивності ґрунтів на корозійне руйнування тіла труби. *Методи та прилади контролю якості*. 2010. № 24. С. 124–129.
15. Ossai C. I., Boswell B., Davies I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. *Engineering Failure Analysis*. 2015. Vol. 53. P. 36–58.
16. Escalante E. Measuring the corrosion of metals in soil corrosion testing and evaluation: silver anniversary. Eds. R. Baboian and S. W. Dean. ASTM: Phil. 1990. P. 112–124.
17. Стрижевский Й. В., Зиневич А. М., Никольский К. К., Глазков В. И., Котик В.Г. Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справ. М.: Недра. 1981. 293 с.
18. Отт К. Ф. Стресс-коррозия на газопроводах. Югорск: ООО «Тюменьтрансгаз». 2002. 184 с.
19. Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии: Справ. М.: Металлургия. 1984. 495 с.
20. Chen W, Kania R., Worthingham R., Kariyawasam S. Crack growth model

- of pipeline steels in near-neutral pH soil environments. *Proceedings of the Biennial International Pipeline Conference*. June 29, 2009. P. 713–722.
21. Egbewande A., Chen W., Eadie R. Kania R., Boven G. V., Worthingham R., Been J. Surface crack growth behavior of pipeline steel under disbonded coating at free corrosion potential in near-neutral pH soil environments. *Metall Mater Trans A* 45. 2014. Vol. 45, Issue 11. P. 4946–4959.
 22. Gadala I., Alfantazi A. Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions. *Corrosion Science*. 2014. Vol. 82. P. 45–57.
 23. Gadala I., Alfantazi A. Low alloy X100 pipeline steel corrosion and passivation behavior in bicarbonate-based solutions of pH 6.7 to 8.9 with groundwater anions: an electrochemical study. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2015. Vol. 46. P. 3104–3116.
 24. Benmoussa A., Hadjel M., Traisnel M. Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution. *Materials and Corrosion*. 2006. Vol. 57. No. 10. P. 771–777.
 25. Григораш, В. В., Попович, С. Д., Городівська, Г. В., Кісіль, І. С., & Дранчук, М. М. (2009). Протикорозійний захист нафтогазопромислового обладнання у ВАТ «Укрнафта». METHODS AND DEVICES OF QUALITY CONTROL, (1 (22)), 101-106.
 26. Ободянська О. І., Мазур О. О., Бровко А. С. Аспекти технологічного захисту підземних газопроводів від негативної дії корозії. ВНТУ, 2020.
 27. ДСТУ 3830-98. Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять. Київ. 1999. 36 с.
 28. ДСТУ 4612:2006. Магістральні трубопроводи. Терміни та визначення основних понять. Київ. 2006. 46 с.
 29. Тлумачний російсько-українсько-англійський словник із протикорозійного захисту газопроводів. Основні терміни: Приблизно 2800 термінів / за ред. Рудніка А. А. Харків. 2000. 616 с.

30. Глазов Н. П., Глазов Н. Н., Башаев М. А. Влияние состояния изоляции трубопроводов на скорость их коррозионного разрушения. *Трубопроводный транспорт (теория и практика)*. 2009. №1. С.47–49.
31. Maocheng Y., Wang J., Han E., Ke W. Local environment under simulated disbonded coating on steel pipelines in soil solution. *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. № 5. P.1331–1339.
32. Perdomo J. J., Chabica M. E., Song I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of previously corroded surfaces and wet and dry cycles. *Corrosion Science*. 2001. Vol.43. № 3. P. 515–532.
33. Qiu Ch., Orazem M.E. A weighted nonlinear regression-based inverse model for interpretation of pipeline survey data. *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49, 22-23. P. 3965–3975.
34. Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment/ Eslami A. et al. *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52ю № 11. P.3750–3756.
35. Fu A. Q., Cheng Y. F. Electrochemical polarization behavior of X70 steel in thin carbonate/bicarbonate solution layers trapped under a disbonded coating and its implication on pipeline SCC. *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. № 7. P.2511–2518.
36. Albarran J. ., Martinez L., Lopez H. Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corrosion Science*. 1999. Vol. 41. № 6. P. 1037–1049.
37. Zhang X., Yang W., Xu H., Zhang L. Effect of cooling rate on the formation of nonmetallic inclusions in X80 pipeline steel. *Metals*. 2019. Vol. 9. № 4. 392. P.1–11.
38. Gu B., Yu W.Z., Luo J.L., Mao X. Transgranular stress corrosion cracking of X-80 and X-52 pipeline steels in dilute aqueous solution with near-neutral pH. *Corrosion*. 1999. Vol. 55. № 3. P. 312–318.

39. Tamehiro H., Takeda T., Matsuda S., Yamamoto K., Okumura N. Effect of accelerated cooling after controlled rolling on the hydrogen induced cracking resistance of line pipe steel. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1985. Vol. 25. № 9. P. 982–988.
40. Mohtadi-Bonab M.A., Szpunar J.A., Razavi-Tousi S.S. Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. № 31. P. 13831–13841.
41. Xue H. B., Cheng Y. F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. № 4. P. 1201–1208.
42. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions / T. V. Shibaeva et al. *Corrosion Science*. Vol. 2014. № 80. P. 299–308.
43. Huang F., Liu J., Deng Z.J., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X. G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2010. Vol. 527. № 26. P. 6997–7001.
44. Zhang S., Fan E., Wan J., Liu J., Huang Y., Li X. Effect of Nb on the hydrogen-induced cracking of high-strength low-alloy steel. *Corrosion Science*. 2018. Vol. 139. P. 83–96.
45. Hejazi D., Haq A.J., Yazdipour N., Dunne D.P., Calka A., Barbaro F., Pereloma E.V. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 551. P. 40–49.
46. Smirnov M. A., Pyshmintsev I. Y., Maltseva A. N., Mushina O. V. Effect of ferrite-bainite structure on the properties of high-strength pipe steel. *Metallurgist*. 2012. Vol. 56. № 1-2. P. 43–51.
47. Спиридович Е. А. Повышение надежности магистральных газопроводов в

- условиях коррозионного растрескивания под напряжением: дисс. ... докт. техн. наук: 25.00.19. захист 25.12.14. ООО « Газпром ВНИИГАЗ». 2014. 422 с.
48. Roccisano, A., Nafisi, S. & Ghomashchi, R. Stress Corrosion Cracking Observed in Ex-service Gas Pipelines: A Comprehensive Study. *Metall Mater Trans A* 51. P. 167–188 (2020).
 49. Parkins R.N. Mechanistic aspects of intergranular stress corrosion cracking of ferritic steels. *Corrosion*. 1996. Vol. 52. № 5. P. 363–374.
 50. Parkins R. N. Mechanistic Aspects of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ferritic Steels. *Corrosion*. 1996. Vol. 52. № 5. P. 363–374.
 51. Li J., Elboujdaini M., Fang B., Revie R.W., Phaneuf M.W. Microscopy study of intergranular stress corrosion cracking of X-52 line pipe steel. *Corrosion*. 2006. Vol. 62. № 4. P. 316–322.
 52. Arafin M. A., Szpunar J. A. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies. *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. № 1. P. 119–128.
 53. Ryakhovskikh I. V., Bogdanov R. I., Ignatenko V. E. Intergranular stress corrosion cracking of steel gas pipelines in weak alkaline soil electrolytes. *Engineering Failure Analysis*. 2018. Vol. 94. P. 87–95.
 54. Zhang, X.-Y., Lambert, S. B., Sutherby, R., Plumtree, A. Transgranular stress corrosion cracking of X-60 pipeline steel in simulated ground water. *Corrosion*. 1999. Vol. 55. № 3. P. 297–305.
 55. Gu B., Yu W. Z., Luo J. L., Mao X. Transgranular stress corrosion cracking of X-80 and X-52 pipeline steels in dilute aqueous solution with near-neutral pH. *Corrosion*. 1999. Vol. 55. № 3. P. 312–318.
 56. Chen W., Kania R., Worthingham R., Kariyawasam S. crack growth model of pipeline steels in near-neutral pH soil environments. 2008. In *International Pipeline Conference*. Vol. 48586, P. 713–722.

57. Kang Y., Chen W., Kania R., Boven G.V., Worthingham R. Simulation of crack growth during hydrostatic testing of pipeline steel in near-neutral pH environment. *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. № 3. P. 968–975.
58. Особенности проявления коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов на территории Российской Федерации / Богданов Р. И. и др. *Научно-технический сборник «Вести газовой науки»*. 2016. Т. 27. № 3. С. 12–22.
59. King F. Development of Guidelines for Identification of SCC Sites and Estimation of Re-inspection Intervals for SCC Direct Assessment. 2010.
60. Zheng W., Elboujdaini M., Revie R.W. Stress corrosion cracking in pipelines. *Stress Corrosion Cracking Theory and Practice. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. 2011. P. 749–771.
61. González P., Cicero S., Álvarez J. A., Arroyo B. Analysis of stress corrosion cracking in X80 pipeline steel: An approach from the theory of critical distances. *Procedia Structural Integrity*. 2018. Vol. 13. P. 3-10. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452321618302348>
62. Zhong Li, Baozhuang Sun, Qi Liu, Yifan Yu, Zhiyong Liu. Fundamentally understanding the effect of Non-stable cathodic potential on stress corrosion cracking of pipeline steel in Near-neutral pH solution. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 288, 21. 123117.
63. ShidongWang, Lyndon Lamborn, Weixing Chen. Near-neutral pH corrosion and stress corrosion crack initiation of a mill-scaled pipeline steel under the combined effect of oxygen and paint primer. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 187, 15. 109511.
64. Jinheng Luo, Sheji Luo, Lifeng Li, Liang Zhang, Gang Wu, Lixia Zhu. Stress corrosion cracking behavior of X90 pipeline steel and its weld joint at different applied potentials in near-neutral solutions. *Natural Gas Industry B*. 2019. Vol. 6, Issue 2. P. 138-144.
65. Luis Manuel Quej-Ake, Jesús Noé Rivera-Olvera, Yureel del Rosario

- Domínguez-Aguilar, Itzel Ariadna Avelino-Jiménez, Vicente Garibay-Febles, Icoquih Zapata-Peñasco. Electrochemical mechanism of stress corrosion cracking of API X70 pipeline steel under different AC frequencies. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 171, 20. P. 622-633.
66. Hongxia Wan, Dongdong Song, Zhiyong Liu, Cuiwei Du, Zhongping Zeng, Zhigao Wang, De Ding, Xiaogang Li. Effect of negative half-wave alternating current on stress corrosion cracking behavior and mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral solution. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 154, 15. P.
 67. Hongxia Wan, Dongdong Song, Zhiyong Liu, Cuiwei Du, Zhongping Zeng, Xiaojia Yang, Xiaogang Li. Effect of alternating current on stress corrosion cracking behavior and mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral solution. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 38, . 2017. P. 458-465.
 68. Jia Y. Z., Wang J. Q., Han E. H., Ke W. Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Environment under Constant Load Tests with and without Preload. *Journal of Materials Science & Technology*. 2011. Vol. 27, Issue 11. P. 1039-1046.
 69. Eslami A., Kania R., Worthingham B., Boven G. V., Eadie R., Chen W. Effect of CO₂ and R-ratio on near-neutral pH stress corrosion cracking initiation under a disbanded coating of pipeline steel. *Corrosion Science*. 2011. Vol.53, Issue 6. P. 2318-2327.
 70. TangqingWu, MaochengYan, LibaoYu, HongtaoZhao, ChengSun, FuchengYin, WeiKe. Stress corrosion of pipeline steel under disbanded coating in a SRB-containing environment. *Corrosion Science*. 2019. Vol. 157, 15. P. 518-530.
 71. A.Eslami, B.Fang, R.Kania, B.Worthingham, J.Been, R.Eadie, W.Chen. Stress corrosion cracking initiation under the disbanded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment. *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, Issue 11. P. 3750-3756.

72. Liu Z. Y., Wang X. Z., Du C. W., Li J. K., Li X. G. Effect of hydrogen-induced plasticity on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated soil environments. *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 658, 21. P. 348-354.
73. Liu Zhiyong, Cui Zhongyu, Li Xiaogang, Du Cuiwei, Xing Yunying. Mechanistic aspect of stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under non-stable cathodic polarization. *Electrochemistry Communications*. 2014. Vol. 48. P. 127-129.
74. Wang L. W., Du C. W., Liu Z. Y., Wang X. H., Li X. G.. Influence of carbon on stress corrosion cracking of high strength pipeline steel. *Corrosion Science*. 2013. Vol. 76. P. 486-493.
75. Longfei Song, Zhiyong Liu, Xiaogang Li, Cuiwei Du. Characteristics of hydrogen embrittlement in high-pH stress corrosion cracking of X100 pipeline steel in carbonate/ bicarbonate solution. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 263. 10. 120124.
76. Fu A. Q., Cheng Y. F. Electrochemical polarization behavior of X70 steel in thin carbonate/bicarbonate solution layers trapped under a disbonded coating and its implication on pipeline SCC. *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, Issue 7. P. 2511-2518.
77. Chen Xu, Wu Ming, He Chuan, Xiao Jun. Effect of applied potential on scc of x80 pipeline steel and its weld joint in ku'erle soil simulated solution. *Acta Metall Sin*. 2010. Vol. 46 Issue 8: 951-958.
78. Contreras A., Hernández S. L., Orozco-Cruz R., Galvan-Martínez R. Mechanical and environmental effects on stress corrosion cracking of low carbon pipeline steel in a soil solution. *Materials & Design*. 2012. Vol. 35. P. 281-289.
79. Zvirko O. I., Savula S. F., Tsependa V. M., Gabetta G., Nykyforchyn H. M. Stress corrosion cracking of gas pipeline steels of different strength. *Procedia Structural Integrity*. 2016. Vol. 2. P. 509-516.
80. Hung M. Ha, Gadala Ibrahim M., Alfantazi Akram. Hydrogen Evolution and

- Absorption in an API X100 Line Pipe Steel Exposed to Near-Neutral pH Solutions. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 204. P. 18-30.
81. Zhang T., Zhao W., Zhao Y., Ouyang K., Deng Q., Wang Y., Jiang W. Effects of surface oxide films on hydrogen permeation and susceptibility to embrittlement of X80 steel under hydrogen atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43(6). P. 3353-3365.
 82. Zhang L., Shen H., Sun J., Sun Y., Fang Y., Cao W., Xing Y., Lu M. Effect of calcareous deposits on hydrogen permeation in X80 steel under cathodic protection. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 207. P. 123-129.
 83. Ohaeri E., Omale J., Mostafijur Rahman K. M., Szpunar J. Effect of post-processing annealing treatments on microstructure development and hydrogen embrittlement in API 5L X70 pipeline steel. *Materials Characterization*. 2020. Vol. 161. P. 110-124.
 84. Asadipoor M., Pourkamali Anaraki A., Kadkhodapour J., Sharifi S. M. H., Barnoush A. Macro- and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical micro-cantilever bending test. *Materials Science and Engineering A*. 2019. 138762. 23 p.
 85. Chu W. Y., Qiao L. J. Hydrogen embrittlement and stress corrosion. *Beijing: Science Press*. 2013. 116. P. 368.
 86. Song L., Liu Z., Li X., Du C. Characteristics of hydrogen embrittlement in high-pH stress corrosion cracking of X100 pipeline steel in carbonate/ bicarbonate solution. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 263. P. 120-124.
 87. Capellea J., Gilgerta J., Dmytrakh I., Pluvinage G. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33, Issue 24. P. 7630-7641.
 88. Capelle J., Dmytrakh I., Azari Z., Pluvinage G.. Evaluation of electrochemical hydrogen absorption in welded pipe with steel API X52. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, Issue 33. P. 14356-14363.

89. L. Zhang, W. Cao, K. Lu, Z. Wang, Y. Xing, Y. Du, M. Lu. Effect of the cathodic current density on the sub-surface concentration of hydrogen in X80 pipeline steels under cathodic protection. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42 (5). P. 3389-3398.
90. Zhang T., Zhao W., Li T., Zhao Y., Deng Q., Wang Y., Jiang W. Comparison of hydrogen embrittlement susceptibility of three cathodic protected subsea pipeline steels from a point of view of hydrogen permeation. *Corrosion Science*. 2018. Vol. 131. P. 104-115.
91. R Antunes de Sena, I. Napoleão Bastos, G. Mendes Plat. Theoretical and Experimental Aspects of the Corrosivity of Simulated Soil Solutions. *International Scholarly Research Notices*. Article ID 103715, 6 pages, (2012).
92. ГОСТ 9.915-2010 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия, изделия. Методы испытаний на водородное охрупчивание
93. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Москва, 1987. 18 с.
94. ДСТУ 8972:2019. Сталі та сплави. Методи виявлення та визначення величини зерна.
95. Nyrkova L. Stress-corrosion cracking of pipe steel under complex influence of factors. *Engineering Failure Analysis*. 2020. Vol. 116. 104757.
96. Nyrkova L. I., Osadchuk S. O., Rybakov A. O., Mel'nychuk S. L. Methodical approach and a criterion for the evaluation of the susceptibility of pipe steel to corrosion cracking. *Materials Science*. 2020. Vol. 55. № 5. P. 625–632.
97. Murakami Y., Kanezaki T., Mine Y. Hydrogen Effect against hydrogen embrittlement. *Metall. Mater. Trans. A*. 2010. Vol. 41A. P. 2548-2562.
98. Miresmaeili R., Liu L., Kanayama H. A possible explanation for the contradictory results of hydrogen effects on macroscopic deformation. *Inter. J. Pres. Ves. Pip.* 2012. Vol. 99-100. P. 34-43.

99. Ren X.C., Chu W.Y., Su Y.J. et al. The effects of atomic hydrogen and flake on mechanical properties of a tyre steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 491. P. 164-171.
100. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y.F. Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 54-60.
101. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. In-situ characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of an X70 steel in a near-neutral pH solution. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 936-938.
102. Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Лісовий П. Е., Прокопчук С. М. Методичний підхід до дослідження механізму корозійного розтріскування трубної сталі при катодному захисті методом вольтамперометрії. *Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. 2021. № 2(51). С. 7-15
103. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. In-situ characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of an X70 steel in a near-neutral pH solution. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 936-938.
104. Nyrkova L.I. Corrosion cracking of Kh70 pipe steel under the conditions of cathodic protection. *Materials Science*. 2020. Vol. 56, № 2. P. 273–277.
105. Ниркова Л., Рибаків А., Мельничук С., Осадчук С. Вплив підвищення характеристик міцності трубної сталі на корозійні властивості магістральних трубопроводів в умовах комплексного протикорозійного захисту. *Фізико-хімічна механіка матеріалів : XIII міжнародна конференція «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів».* Львів (14-15 червня 2016 р.). 2016. Спеціальний випуск № 11. С. 312–318.
106. Nyrkova L. I., Melnychuk S. L., Borysenko Yu. V. Influence of strength properties of pipe steel on its corrosion resistance and electrochemical characteristics in solutions of different corrosivity. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph.* Barsukov V. Z.,

- Borysenko Yu. V., Linyucheva O. V., Senyk I. V., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv: KNUTD. 2017. P. 110–118.
107. Ниркова Л. І., Гаврилішина О. В., Борисенко Ю. В. Електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі різної категорії міцності в модельному ґрунтовому електроліті. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну: серія «Технічні науки». 2018. Т. 126. № 5. С. 99–105.
 108. ДСТУ 4219-2003 Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії. Київ, 2003. 86 с.
 109. NACE SP0169-2013 Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems.
 110. Estimation of residual corrosion rates of steel under cathodic protection in soils via voltammetry / Barbalat M., Caron D., Lanarde L., Meyer M., Fontaine S., Castillon F., Vittonato J., Refait Ph. *Corrosion Science*. Vol. 73, 2013. P. 222–229.
 111. Магістральні газопроводи. Методика визначення потенційно стрес-корозійно небезпечних ділянок магістральних газопроводів. Затверджена наказом ДК «Укртрансгаз» від 04.08.2010 р. № 323.
 112. Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Клименко А.В. Вплив корозивності середовища на швидкість залишкової корозії трубної сталі при катодному захисті. Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин. Збірник наукових статей ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України: Київ. 2020. С. 315-318.
 113. ДСТУ 8974:2019. Сталь. Металографічний метод оцінювання мікроструктури листів та стрічки.
 114. ДСТУ ISO 4967:2017. Сталь. Визначення вмісту неметалевих включень. Металографічний метод оцінювання за стандартними шкалами.

ДОДАТОК А**МЕТОДИКА****ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ
ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ЗА РІЗНИХ ЗАХИСНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ МЕТОДОМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. ПАТОНА**

МЕТОДИКА

**ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ
ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ЗА РІЗНИХ ЗАХИСНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ МЕТОДОМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

Київ

2019

ПЕРЕДМОВА

- 1 РОЗРОБЛЕНО: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
- 2 РОЗРОБНИКИ: **Л. Ниркова**, докт. техн. наук (науковий керівник);
С. Осадчук канд. техн. наук, **П. Лісовий**, аспірант
- 3 ВВЕДЕНО ВПЕРШЕ:

ЗМІСТ

1	Сфера застосування	4
2	Нормативні посилання	4
3	Терміни та визначення понять.....	4
4	Позначки та скорочення.....	5
5	Загальні положення	6
6	Методика електрохімічного дослідження механізму корозійного розтріскування від напруження трубної сталі за різних захисних потенціалів.....	6
	Додаток А.1 Рекомендовані середовища для досліджень схильності трубних сталей до корозійного розтріскування від напруження в лабораторних умовах	11
	Додаток Б.1 Бібліографія.....	12

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ця методика встановлює загальний порядок проведення вимірювань для дослідження механізму корозійного розтріскування (КР) трубних сталей різних марок у середовищах, що моделюють експлуатаційні, в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних поляризаційних потенціалів.

1.2 Ця методика поширюється на трубні сталі, що застосовують на магістральних газопроводах (МГ) підземного прокладання.

1.3 Результати випробувань призначені:

- для застосування в комплексі робіт з діагностики магістральних трубопроводів для попереднього визначення областей захисних (поляризаційних) потенціалів, в яких швидкість розвитку КР може бути різною;
- для розроблення підходів щодо оптимізації електрохімічного захисту з урахуванням марки сталі та корозивності середовища.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 3830-98 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять

ДСТУ 3966:2009 Термінологічна робота. Засади і правила розроблення стандартів на терміни та визначення понять

ДСТУ 4219:2003 Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії

3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

Нижче подано терміни, використані в цій методиці, та визначення позначених ними понять згідно з ДСТУ 3830, ДСТУ 3966, ДСТУ 4219, [1]:

3.1 випробувальне середовище

Розчин, виготовлений в лабораторних умовах або середовище (грунт, ґрунтова вода тощо), відібране з місця експлуатації трубопроводу, в якому проводяться випробування.

3.2 допоміжний електрод ([2])

Електрод (або протиелектрод) з інертного матеріалу, який забезпечує можливість пропускання електричного струму через електрохімічну комірку та не бере участі у електрохімічних процесах.

3.3 електрод порівняння

Електрод із стійким і відтворювальним потенціалом, який може бути використаний для вимірювань інших електродних потенціалів.

3.4 корозія від напруження; стрес-корозія ([1], пункт 3.13)

Корозія металу у вигляді поверхневих тріщин, що ініціюються й розвиваються із зовнішньої поверхні труби в умовах застосування захисного покриття й катодного захисту при одночасному тривалому впливі специфічного корозійно-активного середовища і механічних напружень, які розтягують.

3.5 корозія металів (ДСТУ 3830, пункт 4.1)

Процес руйнування металів внаслідок хімічної чи електрохімічної взаємодії їх з корозивним середовищем.

3.6 корозивне середовище (ДСТУ 3830, пункт 4.4)

Рідке чи газове середовище, що зумовлює корозію.

3.7 поляризаційний потенціал (ДСТУ 4219, пункт 3.2.25)

Електрохімічний потенціал металу, зумовлений протіканням струму від зовнішнього джерела; дорівнює сумі потенціалу корозії та стрибка потенціалу на фазовій границі «метал – електроліт» (за вилученням омичної складової). Є основною характеристикою захищеності споруди від корозії.

3.8 потенціал корозії (ДСТУ 4219, пункт 3.2.38)

Потенціал корозії за відсутності зовнішнього накладеного струму

3.9 потенціал при нульовому струмі

Потенціал, визначений з поляризаційної кривої, що знята від потенціалу з області активного відновлення водню до потенціалу з області анодного розчинення, при якому струм дорівнює нулю.

3.10 робочий електрод ([2])

Електрод, на якому відбувається досліджуваний електрохімічний процес.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

КРН – корозійне розтріскування від напруження

ЛАР – локальне анодне розчинення

ВР – водневе розтріскування

МГ – магістральний газопровід

НД – нормативний документ

V_E – швидкість сканування потенціалу, В/с

$E_{i=0}$ – потенціал при нульовому струмі

$E_{кор}$ – потенціал корозії

5 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

5.1 Метою роботи є дослідження механізму корозійного розтріскування трубних сталей в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних поляризаційних потенціалів, що застосовуються на магістральних газопроводах в середовищі, що моделює умови експлуатації та/або відібраного з місця експлуатації.

5.2 Дослідження механізму корозійного розтріскування в лабораторних умовах проводять організації, що мають спеціально підготовлених працівників.

5.3 Дослідження та визначення механізму корозійного розтріскування трубної сталі в лабораторних умовах рекомендується проводити в комплексі робіт з обстеження потенційно стрес-корозійно небезпечних ділянок МГ:

- на стадії проектування – на зразках, виготовлених з труб, які мають бути прокладені, або аналогічних;
- під час обстеження.

5.4 В лабораторних випробуваннях доцільно моделювати:

- властивості корозійно-активного середовища;
- температуру експлуатації МГ.

5.5 Відбір проб ґрунту, ґрунтових та інших вод треба проводити з ділянок, віднесених згідно з ДСТУ 4219 до корозійно-небезпечних:

- заплавили річок;
- зрошувальні землі;
- болота і заболочені ґрунти;
- підводні переходи;
- промислові і побутові стоки;
- звалища сміття і шлаку;
- польові склади мінеральних добрив;
- ділянки трубопроводу з температурою продукту, що транспортується, вище 40 °С.

6 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРИСКУВАННЯ ВІД НАПРУЖЕННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ ЗА РІЗНИХ ЗАХИСНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

В основу методики покладено метод поляризаційних кривих.

Відпрацювання методики проводили на прикладі сталі X70 в модельному ґрунтовому електроліті (в закордонній літературі – NS4).

6.1 Сутність методу

Метод ґрунтується на знятті потенціодинамічних поляризаційних кривих від катодного потенціалу (з області активного відновлення водню) до потенціалу з області анодного розчинення з різною швидкістю сканування потенціалу та визначенні діапазонів потенціалів, в яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування.

6.2 Засоби контролю і допоміжні пристрої

Потенціостат типу ПИ-50-1.1

Програматор ПР8

Двохкоординатний самописець ПДА-1

Електрод порівняння – хлоридсрібний

Допоміжний електрод – платиновий
Зразок трубної сталі
Електрохімічна комірка
Робочий розчин

6.3 Вимоги до зразків

6.3.1 Для досліджень (випробувань) вирізають зразки з темплетів трубних сталей розміром (10×10) мм або іншого.

6.3.2 Перед випробуваннями поверхню зразків шліфують, зачищають шкурками різної зернистості (від 40 до 0) знежирюють оксидом магнію, промивають проточною, потім дистильованою водою, висушують фільтрувальним папером.

6.4 Середовища для досліджень

6.4.1 Дослідження проводять в модельному ґрунтовому електроліті (рН 8,2) або в іншому струмопровідному середовищі (водній витяжці з ґрунту, або ґрунтовій воді тощо), доставленому з ділянки МГ.

6.4.2 Хімічний склад модельного ґрунтового електроліту наведений в таблиці 1.

Таблиця 1 – Склад модельного ґрунтового електроліту NS4

Назва реактиву	Концентрація, г/л
Калію хлорид KCl	0,122
Натрію гідрокарбонат $NaHCO_3$	0,483
Кальцію хлорид $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,181
Магнію сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,131

6.4.3 Залежно від завдання дослідження можна проводити в іншому середовищі (наприклад, водній витяжці з ґрунту, або ґрунтовій воді тощо), доставленому з ділянки МГ. Склад рекомендованих середовищ для досліджень наведений в додатку А.

6.5 Підготування до вимірювань

6.5.1 Готують середовище для досліджень згідно з 5.4 або додатком А.

6.5.2 Збирають установку для електрохімічних досліджень.

6.6 Проведення вимірювань

6.6.1 Зразок розміщують в електрохімічній комірці та витримують у робочому розчині протягом 1 години для встановлення сталого значення потенціалу корозії. Розкид значень потенціалу корозії в трьох паралельних експериментах не повинен перевищувати 10 мВ, рисунок 1.

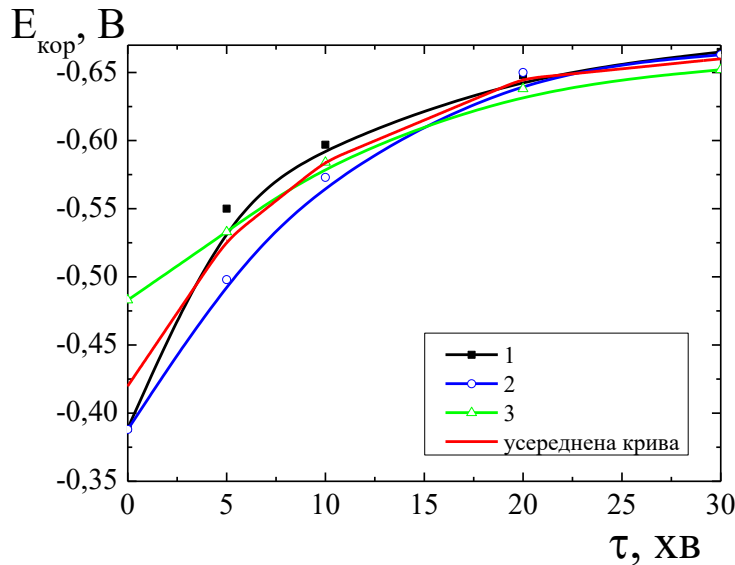


Рисунок 1 – Зміна потенціалу корозії трубної сталі X70 у розчині NS4 в часі до встановлення сталого значення

6.6.2 Встановлюють катодний потенціал, від якого починають знімати поляризаційні криві, а саме -1,5 В.

Примітка. Цей потенціал можна змінювати і проводити дослідження, наприклад, від більш від'ємного потенціалу. Для цього потрібне додаткове коригування тривалості витримування зразка при катодному потенціалі.

6.6.3 Витримують зразок за катодного потенціалу впродовж 10 хвилин та вимірюють зміну струму. Критерій правильності вибору тривалості витримування – стабілізація значень струму, рисунок 2.

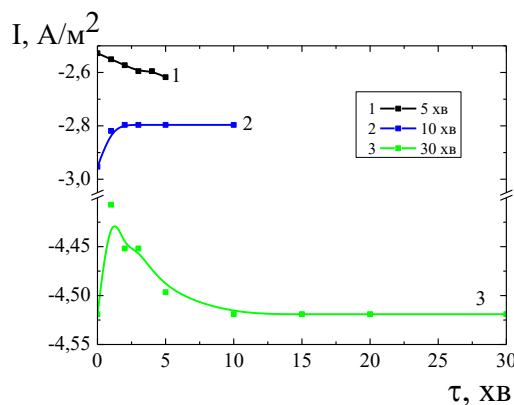


Рисунок 2 – Стабілізація струму на сталі X70 у розчині NS4 за різної тривалості витримування при потенціалі катодного захисту -1,5 В

6.6.4 Знімають потенціодинамічні поляризаційні криві від потенціалу -1,5 В до 0,5 В з різними швидкостями сканування: 0,5 мВ/с, 1,5 мВ/с, 10 мВ/с, 20 мВ/с, 50 мВ/с, 100 мВ/с та 200 мВ/с.

6.6.5 Будують графіки залежності у координатах «lg i – E», як наведено на рисунку 3.

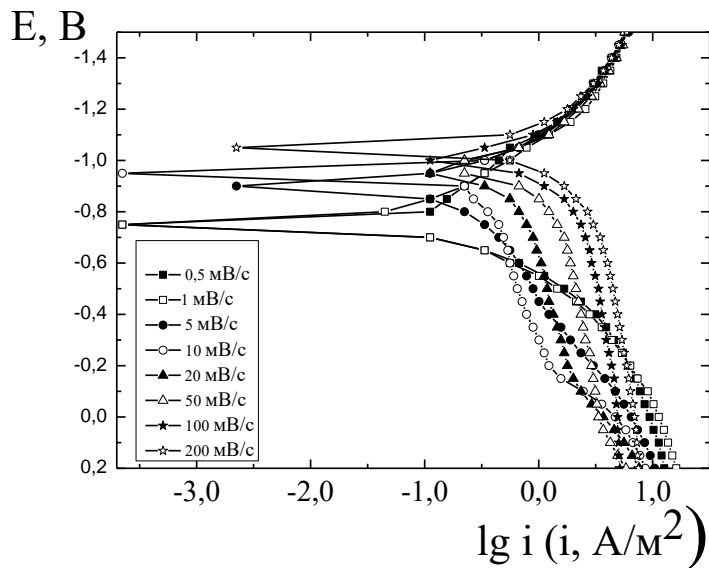


Рисунок 3 – Потенціодинамічні поляризаційні криві сталі X70 у розчині NS4, зняті з різною швидкістю сканування потенціалу

6.6.6 З отриманих поляризаційних кривих визначають потенціал при нульовому струмі ($E_{i=0}$) та будують графік залежності в координатах « $V_E - E_{i=0}$ », рисунок 5.

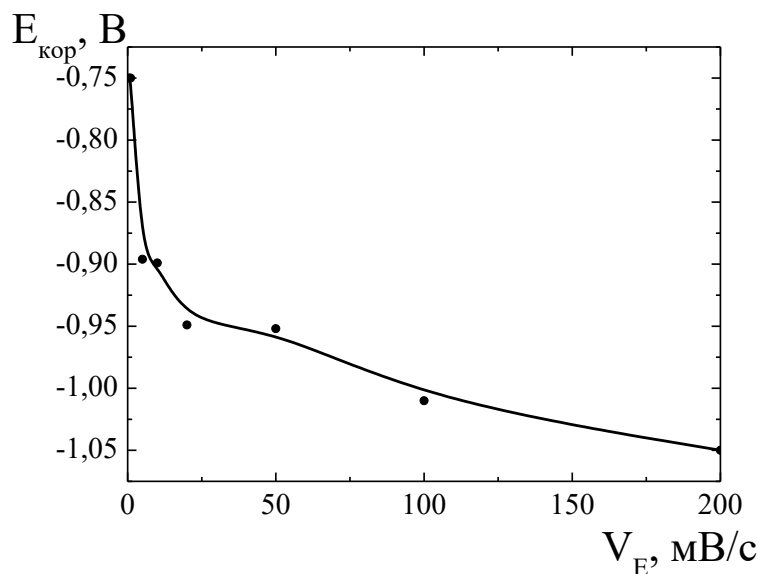


Рисунок 4 – Залежність потенціалу при нульовому струмі трубної сталі X70 у розчині NS4 від швидкості сканування потенціалу V_E

6.6.7 Визначають найменшу та найбільшу швидкості сканування потенціалу, за яких різниця між обчисленими значеннями потенціалу при нульовому струмі є найбільшою.

6.7 Оброблення результатів випробувань

6.7.1 Будують поляризаційні криві, отримані при найменшій та найбільшій швидкостях сканування потенціалу в координатах « $\lg i - E$ », як показано на рисунку 6.

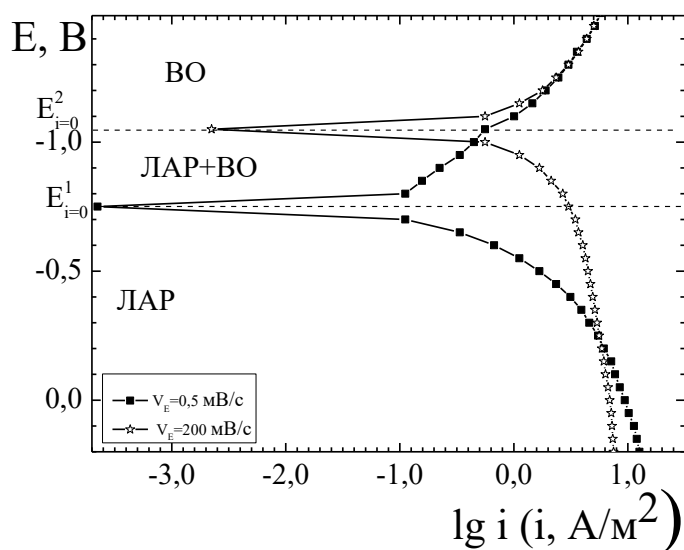


Рисунок 5 – Потенціодинамічні поляризаційні криві сталі X70 у розчині NS4, зняті з різною швидкістю сканування потенціалу

6.7.2 Визначають діапазони захисних потенціалів, в яких КРН перебігає за різними механізмами.

6.7.3 Висновок щодо механізму КРН досліджуваної сталі:

- в діапазоні потенціалів, більш позитивних ніж $E_{i=0}^1$ КРН трубої сталі перебігає за механізмом локального анодного розчинення (ЛАР);

- в діапазоні потенціалів більш від'ємних ніж $E_{i=0}^2$ КРН трубої сталі перебігає за механізмом водневого розтріскування (ВР);

- в діапазоні потенціалів від $E_{i=0}^1$ до $E_{i=0}^2$ КРН трубої сталі перебігає за змішаним механізмом – локального анодного розчинення та водневого розтріскування. Залежно від захисного потенціалу превалюючим може бути або ЛАР, або ВР.

Додаток А.1
(довідковий)

**РЕКОМЕНДОВАНІ СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ
МЕХАНІЗМУ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРИСКУВАННЯ ВІД
НАПРУЖЕННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ
КРИВИХ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ**

Таблиця А.1 – Рекомендовані середовища для дослідження механізму КРН трубної сталі за різних захисних потенціалів

Ч. ч.	Хімічний склад	Концентрація солі	Водневий показник рН
№ 1	KCl NaHCO ₃ CaCl ₂ · 2H ₂ O MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,122 г/л 0,483 г/л 0,181 г/л 0,131 г/л	8,0
№ 2	Ґрунтова вода, водна витяжка з ґрунту	-	Від 7,5 до 8,0
№ 3	KCl NaHCO ₃ CaCl ₂ MgSO ₄ CN ₂ H ₄ O	0,037 г/л 0,559 г/л 0,008 г/л 0,089 г/л 0,5 г/л	8,6
№ 5	KCl NaHCO ₃ CaCl ₂ MgSO ₄ KSCN	0,037 г/л 0,559 г/л 0,008 г/л 0,089 г/л 10,8 г/л	9,0
№ 4	HCOOH HCOONa KSCN	2,28 54,4 10,8	Від 4,9 до 5,1
№ 5	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃	0,1 М 0,1 М	8,9
№ 6	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃	1 М 1 М	8,9

Додаток Б.1
(довідковий)

БІБЛІОГРАФІЯ

- 1 Магістральні газопроводи. Методика визначення потенційно стрес-корозійно небезпечних ділянок магістральних газопроводів
- 2 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Г.А. Цирлина. Электрохимия. М.: Химия, 1987. 209 с.

ДОДАТОК Б

МЕТОДИКА

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ЗАЛИШКОВОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ В

ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. ПАТОНА**

МЕТОДИКА

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ЗАЛИШКОВОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

**Київ
2020**

ПЕРЕДМОВА

- 1 РОЗРОБЛЕНО: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
- 2 РОЗРОБНИКИ: **А. Клименко**, канд. техн. наук; **Л. Ниркова**, канд. хім. наук (науковий керівник); **С. Осадчук, П. Лісовий**, аспірант
- 3 ВВЕДЕНО ВПЕРШЕ:

Вступ

Магістральні трубопроводи, що експлуатуються в підземних умовах, піддаються електрохімічній корозії. Швидкість корозії зовнішньої стінки трубопроводу залежно від умов прокладання може досягати декількох мм/рік. Для захисту від зовнішньої корозії трубопроводів застосовують катодний захист – зміщення потенціалу від потенціалу корозії у від’ємний бік.

Згідно з ДСТУ 4219 захисні поляризаційні потенціали нормують в діапазоні від -0,85 В до -1,15 В відносно насиченого мідносульфатного електроду порівняння.

Захисні потенціали забезпечують зниження швидкості корозії до технічно допустимого рівня – 0,01 мм/рік. Однак, для більш надійної експлуатації магістральних трубопроводів шляхом вибору трубної сталі та поляризаційних потенціалів для певних умов експлуатації доцільно оцінити швидкість залишкової корозії в дефекті захисного покриття в умовах катодної поляризації.

Ця методика призначена для оцінювання швидкості залишкової корозії трубних сталей в умовах, що моделюють умови експлуатації на ділянці трубопроводу.

ЗМІСТ

1	Сфера застосування.....	С.	1
2	Нормативні посилання.....	1	1
3	Терміни та визначення понять.....	1	1
4	Позначки та скорочення.....	2	2
5	Загальні положення.....	3	3
6	Визначення швидкості залишкової корозії сталі в лабораторних умовах, що моделюють умови експлуатації трубопроводу на обстежуваній ділянці	3	3
6.1	Сутність методу	3	3
6.2	Вимоги до робочих електродів (зразків)	3	3
6.3	Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, матеріали та реактиви	4	4
6.4	Вимоги до середовищ	4	4
6.5	Підготування до випробувань	6	6
6.5.1	Приготування розчинів	6	6
6.5.2	Підготування робочих електродів (зразків) до випробувань	7	7
6.5.3	Підготування установки до випробувань	7	7
6.6	Проведення випробувань	7	7
6.6.1	Загальні положення	7	7
6.6.2	Порядок роботи з установкою	8	8
6.6.3	Порядок розбирання установки	8	8
6.6.4	Підготування робочих електродів (зразків) до масометричних вимірювань після випробувань після випробувань	8	8
6.7	Оброблення результатів випробувань	8	8
7	Вимоги безпеки	9	9
	Додаток А.2 Фото установки для оцінювання залишкової швидкості корозії трубних сталей	11	11
	Додаток Б.2 Форма запису результатів визначення швидкості залишкової корозії в лабораторних умовах	12	12
	Додаток В.2 Бібліографія	13	13

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ця методика призначена для оцінювання швидкості залишкової корозії трубних сталей в лабораторних умовах, що моделюють умови експлуатації трубопроводу на обстежуваній ділянці.

1.2 Ця методика встановлює порядок робіт під час оцінювання швидкості залишкової корозії трубних сталей.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ДСТУ 3830-98 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять

ДСТУ 4219-2003 Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії

3 ТЕРМИНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

Нижче наведено терміни, використані в цій методиці та визначення позначених ними понять:

3.1 допоміжний електрод (протиелектрод)

Електрод, що забезпечує протікання струму через комірку, не бере участі в електродній реакції, а є тільки провідником електронів. Виготовляють з інертного матеріалу, наприклад, платини.

3.2 захисний потенціал [зміна № 1 до ДСТУ 4219, пункт 3.2.11]

Потенціал металу, що забезпечує технічно достатній захисний ефект, за якого швидкість корозії металу трубопроводу менше ніж 0,01 мм/рік.

3.3 захищеність трубопроводу по протяжності [ДСТУ 4219, пункт 3.2.12]

Наявність захисних потенціалів на трубопроводі, передбачених цим стандартом, на певній довжині трубопроводу в абсолютних чи відносних (відносно довжини ділянки трубопроводу, що розглядається) одиницях.

3.4 зовнішня корозія [ДСТУ 4219, пункт 3.2.14]

Корозія зовнішньої поверхні стінки трубопроводу під впливом навколишнього середовища.

3.5 електрод порівняння

Електрохімічні напівелементи електрохімічного кола, які застосовують при вимірюванні електродних потенціалів як їх еталон.

Примітка. Потенціал електроду порівняння має постійне значення і не залежить від зміни концентрації розчину електроліту електрохімічного кола.

3.6 електрохімічна комірка

Сміль з інертного матеріалу для електрохімічних вимірювань.

3.7 електрохімічна корозія [ДСТУ 3830, пункт 5.2]

Взаємодія металу з корозивним середовищем (електролітом, вологим газом, розтопленою сіллю, лугом), під час якої іонізування атомів металу і відновлення окиснювача відбувається окремо, а їх швидкості залежать від електродного потенціалу.

3.8 катодний захист [ДСТУ 3830, пункт 9.17]

Електрохімічний захист металу через знижування його потенціалу за допомогою зовнішнього джерела електричного струму або анодного протектора.

3.9 корозивне середовище [ДСТУ 3830, пункт 4.4]

Рідке чи газове середовище, що зумовлює корозію.

3.10 підземна корозія [ДСТУ 4219, пункт 3.2.33]

Електрохімічна корозія металу трубопроводу, що експлуатують в підземних умовах.

3.11 поляризаційний потенціал [ДСТУ 4219, пункт 3.2.35]

Електрохімічний потенціал металу трубопроводу за вилученням омичної складової, зумовлений протіканням струму засобів ЕХЗ; дорівнює сумі потенціалу корозії та стрибку потенціалу на фазовій границі метал – ґрунтовий електроліт.

3.12 потенціал корозії [ДСТУ 4219, пункт 3.2.38]

Потенціал металу за відсутності зовнішнього накладеного струму.

3.13 робочий електрод

Зразок металу, виготовлений з трубної сталі або труби, використовується для визначення швидкості корозії або швидкості залишкової корозії трубопроводу в умовах, що моделюють умови експлуатації трубопроводу на обстежуваній ділянці.

3.14 хлоридсрібний електрод порівняння

Електрод порівняння, що містить срібний дріт (або пластину), вкритий малорозчинною сіллю хлориду срібла (AgCl) в насиченому розчині хлориду калію (KCl).

3.15 швидкість залишкової корозії

Корозійні втрати металу з одиниці поверхні трубопроводу за одиницю часу чи глибина руйнування металу за одиницю часу в умовах катодної поляризації.

3.16 швидкість корозії [ДСТУ 4219, пункт 3.2.52]

Корозійні втрати металу з одиниці поверхні трубопроводу за одиницю часу чи глибина руйнування металу за одиницю часу.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

ДЕ – допоміжний електрод

ЕП – електрод порівняння

РЕ – робочий електрод

5 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

5.1 Об'єктами цієї методики є обстежувані ділянки магістральних трубопроводів, які визначені корозійно-небезпечними.

Згідно з ДСТУ 4219 (пункт 5.5) до корозійно-небезпечних ділянок незалежно від показників корозійної активності середовища та наявності блукаючих струмів слід відносити також:

- заплавили річок;
- зрошувальні землі;
- болота і заболочені ґрунти;
- підводні переходи;
- промислові і побутові стоки;
- звалища сміття і шлаку;
- польові склади мінеральних добрив;
- ділянки трубопроводу з температурою продукту, що транспортується, вище 40 °С.

5.2 Вихідними даними для оцінювання ефективності катодного захисту ділянки МТ в лабораторних умовах є параметри катодного захисту (захисні потенціали) та середовища, в якому прокладено МТ (рН, склад середовища).

5.3 Вибір випробувальних середовищ та умов катодної поляризації в лабораторних умовах проводять відповідно до умов експлуатації МТ.

5.4 Визначення швидкості залишкової корозії сталі та оцінювання ефективності катодного захисту в лабораторних умовах, що моделюють умови експлуатації трубопроводу на обстежуваній ділянці, проводять згідно з розділом 6 цієї методики.

6 ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ЗАЛИШКОВОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ, ЩО МОДЕЛЮЮТЬ УМОВИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТРУБОПРОВОДУ НА ОБСТЕЖУВАНІЙ ДІЛЯНЦІ

6.1 Сутність методу

Сутність методу полягає у визначення швидкості залишкової корозії сталі в лабораторних умовах, що моделюють умови експлуатації трубопроводу на обстежуваній ділянці.

6.2 Вимоги до робочих електродів (зразків)

6.2.1 Робочі електроди виготовляють з вуглецевої та низьколегованої трубної сталі.

Рекомендовані розміри робочих електродів – (100×35×3) мм.

Кількість робочих електродів для випробувань при одному захисному (поляризаційному) потенціалі однієї партії – 5 шт.

6.2.2 Поверхню робочого електрода шліфують механічним способом. Шорсткість поверхні Ra згідно з ГОСТ 2789 [1] має бути не більше 0,2 мкм.

6.2.3 На пластини робочого електрода наносять маркування.

6.3 Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, матеріали та реактиви

Лабораторна установка. Установка містить електрохімічну комірку, в яку встановлюють касету зі зразками, шестиканальний потенціостатичний пристрій, акумулятор з напругою 12 В. Схема установки наведена на рисунку 1, ескіз допоміжного електрода – на рисунку 2, фото установки – в додатку А.

Електрохімічна комірка об'ємом 1 дм³.

Касета з інертного матеріалу для встановлення робочих та допоміжних електродів.

Струмівідводи з металевими затискачами типу «крокодил».

Шестиканальний потенціостатичний пристрій.

Цифровий вольтметр або потенціостат ПИ-50.1.1.

Акумулятор напругою 12 В.

Робочий електрод, виготовлений з трубної сталі згідно з пунктом 6.2.

Кількість пластин робочих електродів – 5 шт.

Допоміжний електрод розміром (100×50×3) мм, виготовлений з паладієвої сітки (рисунк 2). Діаметр дроту сітки 0,15 мм. Кількість допоміжних електродів – 6 шт.

Електрод порівняння хлоридсрібний згідно з ГОСТ 17792 [2].

Електролітичний ключ (капіляр Луггіна).

Штангенциркуль будь-якого типу з похибкою вимірювання не більше 0,1 мм.

Вага аналітична ВЛР-200г 2 класу точності або аналогічна.

Іономір (рН-метр) будь-якого типу з похибкою вимірювання не більше 0,05 рН.

Гідроксид натрію (NaOH), ч.д.а.

Хлорид калію (KCl), ч.д.а.

Гідрокарбонат натрію (NaHCO₃), ч.д.а.

Хлорид кальцію (CaCl₂), ч.д.а.

Сульфат магнію 7-водний (MgSO₄·7H₂O), ч.д.а.

Мурашина кислота (HCOOH), ч.д.а.

Мурашинокислий натрій (HCOONa), ч.д.а.

Роданид калію (KCNS), ч.д.а.

Дистильована вода згідно з ГОСТ 6907 [3].

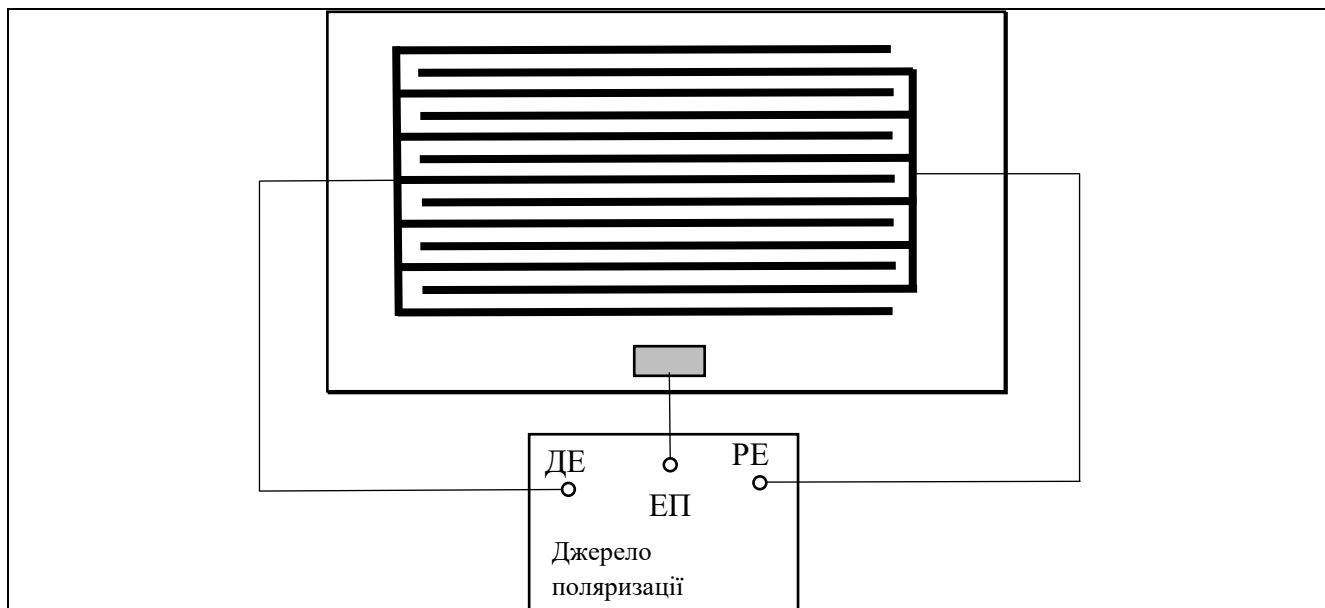


Рисунок 1 – Схема установки для визначення швидкості залишкової корозії: РЕ – робочий електрод; ДЕ – допоміжний електрод; ЕП – електрод порівняння



Рисунок 2 – Ескіз допоміжного електроду: 1 – діелектрична рамка; 2 – сітка з паладієвого дроту

6.4 Вимоги до середовищ

6.4.1 Залежно від умов експлуатації трубопроводу у корозивному середовищі вибирають модельні розчини: кислі, нейтральні, лужні.

Рекомендований склад випробувальних розчинів наведено в таблиці 1.

6.4.2 Допускається використовувати інші розчини, рекомендовані відповідними нормативними документами, або ґрунти, що моделюють корозивні середовища в умовах експлуатації, а також ґрунти, відібрані з місця прокладання трубопроводів або водні витяжки з них.

Таблиця 1 – Характеристика випробувальних розчинів

Назва	Тип розчину	Водневий показник pH	Склад розчину
Розчин на основі мурашиної кислоти	Кислий	5,6	1,92 г/л HCOOH + 54,5 г/л HCOONa + 10 г/л KCNS
Модельний ґрунтовий електроліт (NS4)	Слаболужний	8,2	0,122 г/л KCl + 0,483 г/л NaHCO_3 + 0,137 г/л CaCl_2 + 0,089 г/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Карбонат-бікарбонатний розчин	Лужний	9,6	0,1 М NaHCO_3 + 0,1 М Na_2CO_3

6.5 Підготування до випробувань

6.5.1 Приготування розчинів

6.5.1.1 Приготування розчину на основі мурашиної кислоти

На аналітичній вазі зважують такі реактиви кваліфікації ч.д.а.:

- мурашина кислота (HCOOH) – 1,92 г;
- мурашинокислий натрій (HCOONa) – 54,5 г;
- роданид калію (KCNS) – 10 г.

Наважки поміщають у колбу ємністю 1 л та доводять дистильованою водою до мітки.

6.5.1.2 Приготування розчину модельного ґрунтового електроліту

На аналітичних вагах зважують такі реактиви кваліфікації ч.д.а.:

- хлорид калію (KCl) – 0,122 г;
- гідрокарбонат натрію (NaHCO_3) – 0,483 г;
- хлорид кальцію (CaCl_2) – 0,137 г;
- сульфат магнію 7-водний ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 0,089 г.

Наважки поміщають у колбу ємністю 1 л та доводять дистильованою водою до мітки.

6.5.1.3 Приготування карбонат-бікарбонатного розчину

На аналітичних вагах зважують такі реактиви кваліфікації ч.д.а.:

- бікарбонат натрію (NaHCO_3) – 8,4 г;
- карбонат натрію (Na_2CO_3) – 10,6 г.

Наважки поміщають у колбу ємністю 1 л та доводять дистильованою водою до мітки.

6.5.2 Підготування робочих електродів (зразків) до випробувань

6.5.2.1 Робочі електроди, виготовлені згідно з пунктом 6.2 цієї методики, знежирюють оксидом магнію, промивають водопровідною водою і ополіскують дистильованою водою, осушують фільтрувальним папером.

Потім робочі електроди висушують у сушильній шафі за температури (105-110) °С впродовж 30 хвилин, після висушування – охолоджують в ексікаторі з осушувачем (наприклад, силікагель) впродовж 1 год.

6.5.2.2 Розміри робочого електроду визначають за допомогою штангенциркуля з похибкою не більше ніж 0,1 мм.

6.5.2.3 Робочі електроди зважують на аналітичних вагах з точністю 0,00005 г.

6. 5.2.4 Робочі електроди встановлюють в касету у такій послідовності: ДЕ-РЕ1-ДЕ-РЕ2-ДЕ-РЕ3-ДЕ-РЕ4-ДЕ-РЕ5-ДЕ.

6.5.3 Підготування установки до випробувань

6.5.3.1 Збирають випробувальну установку відповідно до схеми (рисунок 1). Відстань між робочими електродами в касеті повинна бути 10 мм.

6.5.3.2 Струмівідводи приєднують у верхній частині кожного зразка. Допускається занурення затискача у робочий розчин не більше ніж на 5 мм.

6.5.3.3 Електрохімічну комірку заповнюють робочим розчином. Рівень розчину над робочими електродами не повинен перевищувати 5 мм.

6.5.3.4 Приєднують електроди до відповідного каналу потенціостатичного пристрою, забезпечуючи таку полярність: допоміжний електрод – «+»; робочий електрод – «-». Для зручності контролю можна застосовувати затискачі різних кольорів, наприклад, колір допоміжного електрода червоний, робочого – чорний.

6.5.3.5 Заповнюють капіляр Луггіна робочим розчином.

6.6 Проведення випробувань

6.6.1 Загальні положення

6.6.1.1 Випробування проводять в потенціостатичному режимі в діапазоні потенціалів катодного захисту: від -0,75 В до -1,15 В.

6.6.1.2 Одночасно проводять випробування аналогічних зразків трубної сталі за потенціалу корозії (без наведення катодної поляризації).

6.6.1.3 Мінімальна тривалість випробувань має бути не менше 8 год.

6.6.1.4 Оброблення результатів випробувань проводять згідно з пунктом 6.7.

6.6.2 Порядок роботи з установкою

6.6.2.1 Потенціостатичний пристрій підключають до мережі 220 В або акумулятора.

6.6.2.2 Включають відповідну комірку, після чого загорається світлодіод червоного кольору.

6.6.2.3 Ручкою багатообертового потенціометру в комірці встановлюють потрібне значення катодного потенціалу (наприклад, -0,75 В; -0,95 В; -1,05 В).

Примітка. Після наведення потенціалу, протягом (2 – 3) годин, буде спостерігатись зміщення потенціалу в обидва боки від наведеного, що обумовлено коливаннями поляризаційного струму внаслідок встановлення рівноваги на поверхні пластин робочого електроду. Тому періодично треба контролювати значення потенціалу за допомогою вольтметра і коригувати його.

6.6.2.4 Якщо випробування тривають понад 8 годин, блок катодного захисту одночасно підключають до мережі 220 В та акумулятора з метою безперервної поляризації електродів. Після закінчення робочого дня потенціостатичний пристрій переключають на акумулятор. Через кожні (3-4) доби акумулятор треба заряджати.

6.6.2.5 Щодня, протягом всього періоду досліджень, контролюють значення потенціалу та рівень робочого розчину.

6.6.3 Порядок розбирання установки

6.6.3.1 Після закінчення вимірювань вимкнути відповідний канал потенціостатичного пристрою, від'єднати затискачі струмовідводів від робочих та допоміжних електродів.

6.6.3.2 Вилити розчин з електрохімічної комірки та промити її спочатку водопровідною, потім – дистильованою водою.

6.6.3.3 Вилучити допоміжні електроди з касети, промити водопровідною та дистильованою водою.

6.6.3.4 Вилучити робочі електроди з касети.

6.6.4 Підготування робочих електродів (зразків) до масометричних вимірювань після випробувань

6.6.4.1 За наявності видимих продуктів корозії на поверхні робочих електродів видаляють їх відповідно до ГОСТ 9.907 [4] та/або гумкою, потім обробляють згідно з пунктом 6.6.1.1.

6.6.4.2 Після випробувань робочі електроди зважують на аналітичній вазі з точністю 0,00005 г.

6.7 Оброблення результатів випробувань

6.8.1 Швидкість залишкової корозії (швидкість втрати маси) для кожного робочого електрода обчислюють за формулою:

$$v_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де v_m - швидкість залишкової корозії, г/м²·год;

Δm - втрата маси зразка, г;

S - площа робочого електрода, м². Площу робочого електрода S в м² визначають за формулою:

$$S = 2(a \cdot b) + 2(a \cdot \delta) + 2(b \cdot \delta), \quad (2)$$

де a - довжина робочого електрода, м;

b - ширина робочого електрода, м;

δ - товщина робочого електрода, м;

τ - тривалість випробувань, години.

6.8.2 Швидкість залишкової корозії (лінійну) для кожного зразка обчислюють за формулою:

$$v_l = \frac{8760 \cdot v_m}{\rho}, \quad (3)$$

де v_l - швидкість залишкової корозії, мм/рік;

v_m - швидкість залишкової корозії, г/м²·год;

8760 – кількість годин в одному році;

ρ - густина трубної сталі, г/см³.

6.8.3 Середнє значення швидкості залишкової корозії при заданому потенціалі катодного захисту в г/м²·год або мм/рік обчислюють за формулою:

$$v_c^E = \frac{\sum v_n}{n}, \quad (4)$$

де n - кількість робочих електродів;

v_n - швидкість корозії n -го робочого електрода.

6.8.4 Визначення швидкості корозії (за потенціалу корозії) за втратою маси в г/м²·год та лінійної в мм/рік проводять за формулами 2 та 3, відповідно. Середнє значення швидкості корозії при потенціалі корозії в г/м²·год або мм/рік обчислюють за формулою 4.

6.8.5 Результати визначення швидкості залишкової корозії фіксують у робочому журналі та/або протоколі випробувань. Форма запису наведена в додатку Б.

7 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

7.1 Всі працюючі мають бути ознайомлені з правилами техніки безпеки, електробезпеки та пожежної безпеки в лабораторії, поводженням з хімічними речовинами і розчинами.

7.2 До виконання робіт з використанням потенціостату або цифрового мультиметра допускаються особи що досягли 18 років, які пройшли спеціальне навчання та інструктаж згідно з НПАОП 0.00-4.12 [5], не мають медичних протипоказань до роботи за професією.

7.3 Не приступати до роботи з потенціостатом або мультиметром не ознайомившись з технічним описом та інструкцією з експлуатації, а також з чинними правилами експлуатації електроустановок.

7.4 Перед початком робіт працівники мають ознайомитися з розташуванням електричного щита лабораторії та способом повного вимкнення напруги у разі непередбачуваних ситуацій.

7.5 Перед вмиканням потенціостату або цифрового мультиметра треба пересвідчитися в надійності заземлення його базового блоку, джерела задавальних напруг та допоміжних приладів (магнітна мішалка, осцилограф тощо). Заземлення здійснюють мідним дротом перерізом (2-3) мм². Дроти заземлення в місцях приєднання до затискачів заземлення повинні бути ретельно зачищені.

7.6 Персонал повинен знати і вміти надавати долікарську допомогу потерпілому від електричного струму.

Додаток А.2

Фото установки для визначення в лабораторних умовах швидкості залишкової корозії трубних сталей

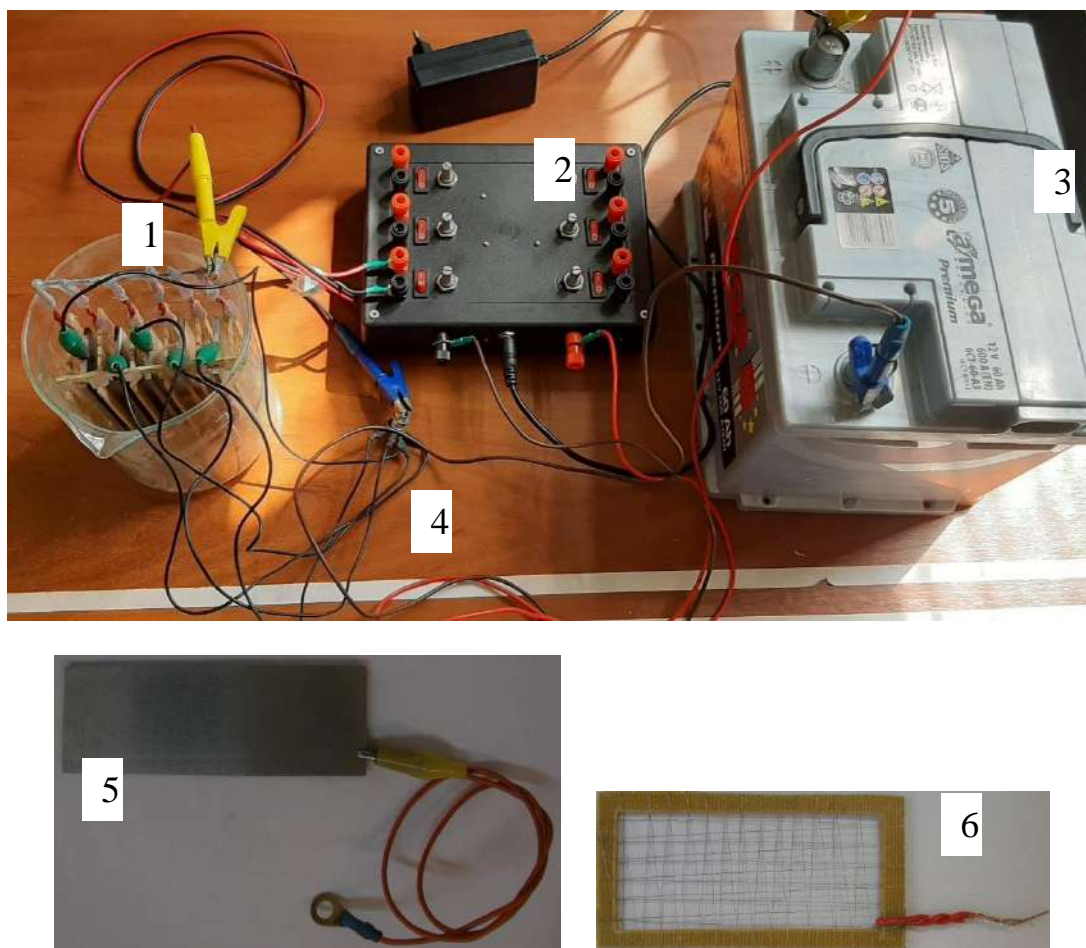


Рисунок А.1 – Фото установки для визначення в лабораторних умовах швидкості залишкової корозії трубних сталей: 1 – електрохімічна комірка з робочими та допоміжними електродами; 2 – шестиканальний блок потенціостатичний пристрій; 3 – акумулятор напругою 12 В; 4 – струмовідводи з металевими затискачами; 5 – робочий електрод з трубної сталі (кількість пластин робочих електродів – 5 шт); 6 – допоміжний електрод (6) з паладієвої сітки (кількість допоміжних електродів – 6 шт)

Додаток Б.2

Форма запису результатів визначення швидкості залишкової корозії в лабораторних умовах

Назва обстежуваної ділянки трубопроводу _____
 Марка сталі _____
 Параметри катодного захисту на обстежуваній ділянці _____
 Водневий показник рН середовища (грунту) _____
 Склад середовища (грунту) _____
 Кількість робочих електродів, шт _____
 Кількість зразків, шт _____

Таблиця Б.1 – Результати визначення швидкості корозії

№ зразка	Розміри зразків, м			Площа зразка, м ²	Маса зразка, г			Тривалість випробувань, год	Швидкість корозії		Швидкість корозії, середня	
	довжина	ширина	товщина		до випробувань, m ₁	після випробувань, m ₂	$\Delta m = m_1 - m_2$		г/м ² ·год	мм/рік	г/м ² ·год	мм/рік
1												
2												
3												
4												
5												

Таблиця Б.2 – Результати визначення швидкості залишкової корозії

№ РЕ	Розміри РЕ, м			Площа РЕ, м ²	Маса РЕ, г			Тривалість випробувань, год	Швидкість залишкової корозії		Швидкість залишкової корозії, середня	
	довжина	ширина	товщина		до випробувань, m ₁	після випробувань, m ₂	$\Delta m = m_1 - m_2$		г/м ² ·год	мм/рік	г/м ² ·год	мм/рік
1												
2												
3												
4												
5												

Примітка. РЕ – робочий електрод.

Виконавець

підпис

дата

Додаток В.3

Бібліографія

- 1 ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики
- 2 ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда (Електрод порівняння хлорсрібний насичений зразковий 2-го розряду)
- 3 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (Вода дистильована. Технічні умови)
- 4 ГОСТ 9.907-83 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний
- 5 НПАОП 0.00-4.12-05 Типове положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці