

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ КИЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему

**«Дослідження впливу катодної поляризації на електролітичне
наводнювання трубних сталей у середовищах різної корозивності»**

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика

Виконав: студент групи МГТЕ-22

Лавренюк В. В.

Науковий керівник к.б.н, доц. Кислова О. В.

Науковий консультант д.т.н., доц. Хоменко В.Г.

Рецензент д.ф.-м.н., проф. Ковальчук О. В.

Київ 2023

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій
Кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Освітня програма Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТР

_____ Вікторія ПЛАВАН
« ____ » _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Лавренюку Владиславу Володимировичу

1. Тема кваліфікаційної роботи «Дослідження впливу катодної поляризації на електролітичне наводнювання трубних сталей у середовищах різної корозивності»

Науковий керівник роботи Кислова Ольга Володимирівна, к.б.н., доцент
затверджені наказом КНУТД від «12» 09 2023 року № 210-уч

2. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи Дослідити вплив електролітичного наводнювання на корозійне розтріскування трубної сталі у різних станах – сталевих листа та труби тривало експлуатованого магістрального газопроводу

3. Зміст кваліфікаційної роботи (проєкту) (перелік питань, які потрібно опрацювати) Дослідити схильність до електролітичного наводнювання зразків сталевих листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70; визначити електрохімічні властивості зазначених зразків; визначити діапазон зміни механізму корозійного розтріскування зазначених зразків; порівняти схильність до корозійного розтріскування та до електролітичного наводнювання зразків сталевих листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70.

4. Дата видачі завдання «01» 08 2023 р.

5. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Вступ	Ольга КИСЛОВА, к. б. н., доц.		
Розділ 1	Ольга КИСЛОВА, к. б. н., доц.		
Розділ 2	Володимир ХОМЕНКО, д. т. н. Ольга КИСЛОВА, к. б. н., доц.		
Розділ 3	Володимир ХОМЕНКО, д. т. н. Ольга КИСЛОВА, к. б. н., доц.		
Висновки	Ольга КИСЛОВА, к. б. н., доц.		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Орієнтовний термін виконання	Примітка про виконання
1	Вступ	серпень 2023	
2	Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	серпень 2023	
3	Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ	вересень 2023	
4	Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	вересень 2023	
5	Висновки	жовтень 2023	
6	Оформлення (чистовий варіант)	жовтень 2023	
7	Подача кваліфікаційної роботи науковому керівнику для відгуку	01 листопада 2023	
8	Подача кваліфікаційної роботи для рецензування (за 14 днів до захисту)		
9	Перевірка кваліфікаційної роботи на наявність ознак плагіату та текстових співпадінь (за 10 днів до захисту)		
10	Подання кваліфікаційної роботи на затвердження завідувачу кафедри (за 7 днів до захисту)		

З завданням ознайомлений:

Студент _____

Владислав ЛАВРЕНЮК

Науковий керівник _____

Ольга КИСЛОВА

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота: Лавренюк В. В. «Дослідження впливу катодної поляризації на електролітичне наводнювання трубних сталей у середовищах різної корозивності», Київ: КНУТД, 2023.

Катодна поляризація, яка застосовується при протикорозійному захисті магістральних газопроводів, викликає розклад ґрунтового електроліту з виділенням водню, а його проникнення в сталь за дії розтягових напружень сприяє зміні механічних властивостей труб та опірності корозійному розтріскуванню. Проведено комплексні дослідження та визначено вплив електролітичного наводнювання на корозійне розтріскування зразків сталі категорії міцності X70, виготовлених зі сталевого листа та труби тривалоексплуатованого магістрального газопроводу, у модельному ґрунтовому електроліті NS4 за катодної поляризації в діапазоні потенціалів від -0,75 В до -1,05 В. Встановлено підвищення схильності до електролітичного наводнювання зразків, виготовлених з магістрального газопроводу порівняно із зразками із сталевого листа, і як наслідок – підвищення схильності до корозійного розтріскування.

Ключові слова: трубна сталь X70, електролітичне наводнювання, корозійне розтріскування, потенціометрія, вольтамперометрія, растрова електронна мікроскопія.

Кваліфікаційна робота, освітній рівень другий (магістерський), 2023 рік, кількість сторінок – 74, таблиць – 4, рисунків – 31.

ANNOTATION

Qualification work: Lavreniuk V. V. «Research of the effect of cathodic polarization on electrolytic flooding of pipe steels in environments of different corrosiveness», Kyiv: KNUTD, 2023.

Cathodic polarization, which is used in the anti-corrosion protection of main gas pipelines, causes the decomposition of the soil electrolyte with the release of hydrogen, and its penetration into the steel under the action of tensile stresses contributes to changes in the mechanical properties of pipes and resistance to corrosion cracking. Comprehensive studies were conducted and the effect of electrolytic irrigation on corrosion cracking of X70 steel samples, made from a steel sheet and pipe of a long-term main gas pipeline, in a model soil electrolyte NS4 under cathodic polarization in the range of potentials from -0.75 V to -1.05 V was determined. It was established that samples made from main gas pipelines are more prone to electrolytic flooding compared to steel sheet samples, and as a result, they are more prone to corrosion cracking.

Key words: tube steel X70, electrolytic irrigation, corrosion cracking, potentiometry, voltammetry, scanning electron microscopy.

Master's degree project, 2023, number of pages - 74, tables - 4, figures - 31.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	10
1.1. Чинники корозії газопроводів та засоби їх антикорозійного захисту	10
1.2. Внутрішньотрубна корозія промислових газопроводів	19
1.3. Дослідження електролітичного наводнювання сталей трубного сортаменту за катодної поляризації	21
1.4. Корозійне розтріскування, спричинене воднем	26
Висновки до розділу 1	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ	28
2.1. Метод потенціометрії	28
2.2. Метод вольтамперометрії	30
2.3. Метод растрової (скануючої) електронної мікроскопії	33
2.4. Метод оптичної мікроскопії	38
2.5. Зразки для досліджень	40
2.6. Дослідження електролітичного наводнювання сталі	41
2.7. Корозійно-механічні випробування зразків	43
Висновки до розділу 2	44
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
3.1. Визначення мікроструктури досліджуваних зразків	45
3.2. Електрохімічні дослідження	46
3.3. Дослідження електролітичного наводнювання	48
3.4. Вольтамперометричне визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування	55
3.5. Корозійно-механічні та фрактографічні дослідження	57
Висновки до розділу 3	65
ВИСНОВКИ	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	67

ВСТУП

Актуальність дослідження. Більшість магістральних газопроводів на території України побудовані у другій половині ХХ сторіччя. Експлуатація в умовах комплексного протикорозійного захисту забезпечує їх працездатність та надійність, але під дією механічних та корозійних чинників неминучий розвиток несприятливих процесів, які можуть привести до руйнування [1, 2]. Катодна поляризація, яка є одним з необхідних умов протикорозійного захисту, викликає розклад ґрунтового електроліту з відновленням водню, а його проникнення в сталь у випадку відшарування захисного покриття за дії розтягових напружень сприяє зміні механічних властивостей труб [3-6] та опірності корозійному розтріскуванню [7]. Зв'язок між проникненням водню та властивостями трубних сталей складний [8], а дані щодо впливу водню на корозійне розтріскування нових та експлуатованих трубних сталей взагалі відсутній. Тому дослідження впливу електролітичного наводнювання на нові та експлуатовані трубні сталі є важливим науково-практичним завданням.

Постановка завдання. Однією з розповсюджених причин аварій на підземних магістральних газопроводах для всіх без виключення країн є корозійне розтріскування [1, 9]. Враховуючи актуальність питання корозійного розтріскування магістральних газопроводів на території України, було сформульовано мету роботи.

Мета роботи полягала у дослідженні впливу електролітичного наводнювання на корозійне розтріскування трубної сталі у різних станах – сталевого листа та труби тривалоексплуатованого магістрального газопроводу.

Для досягнення поставленої мети сформульовані **наступні завдання**:

- дослідити схильність до електролітичного наводнювання зразків сталевого листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі Х70;

- встановити, як змінюються потенціал при нульовому струмі після електролітичного наводнювання;
- визначити електрохімічні властивості зазначених зразків;
- визначити діапазон зміни механізму корозійного розтріскування зазначених зразків;
- дослідити схильність до корозійного розтріскування зразків сталевго листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70;
- порівняти схильність до корозійного розтріскування та до електролітичного наводнювання зразків сталевго листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70.

Об'єктом дослідження є вплив катодної поляризації на електролітичне наводнювання трубних сталей у середовищах різної корозивності.

Предметом дослідження є електролітичне наводнювання зразків сталевго листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70 за катодної поляризації в діапазоні потенціалів від -0,75 В до -1,05 В та його вплив на корозійне розтріскування зразків.

Методи дослідження. У роботі застосовували такі методи: деформації з малою швидкістю, потенціометрії, вольтамперометрії, електролітичного наводнювання, метод растрової електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні підвищення схильності до електролітичного наводнювання зразків, виготовлених з тривало експлуатованого в умовах комплексного протикорозійного захисту магістрального газопроводу порівняно із зразками зі сталевго листа, і як наслідок – підвищення схильності до корозійного розтріскування.

Практична значимість. Робота є частиною досліджень, проведених з метою накопичення даних щодо схильності сталей у різному стані (лист, нові, тривало експлуатовані труби та труби аварійного запасу) до корозійного

розтріскування, для оптимізації заходів захисту від корозії газопроводів України.

Апробація результатів кваліфікаційної роботи. За результатами проведеної роботи було опубліковано наукову статтю англійською мовою у фаховому журналі України «Journal of hydrocarbon power engineering» (м. Івано-Франківськ) та проведено апробацію роботи з публікацією тез доповіді на IV конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології — СММТ-2023», 5–6 жовтня 2023 року, м. Київ, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України).

Подяки. Кваліфікаційна робота виконана на базі Відділу зварювання газонафтопровідних труб № 028 Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України при безпосередньому консультуванні завідувача відділу, д.т.н., старшого дослідника Ниркової Людмили Іванівни. Студент Лавренюк В. В. та науковий керівник Кислова О. В. виражають щирі вдячність Нирковій Л. І. та всім співробітникам відділу за консультування і сприяння в проведенні досліджень.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Чинники корозії трубопроводів та засоби їх антикорозійного захисту

Корозією називається поступове поверхнєве руйнування металу в результаті хімічної та електрохімічної взаємодії його із зовнішнім середовищем. Корозія зовнішніх поверхонь сталевих трубопроводів відбувається під дією хімічних сполук, наявних у ґрунті, і блукаючих електричних струмів.

Іноді при транспортуванні газів, що містять зависоку кількість кисню або вуглекислого газу, а також ті чи інші кислі сполуки, доводиться стикатися і з корозією внутрішніх поверхонь труб. В цьому випадку боротьба з корозією зазвичай полягає у видаленні з газу кородуючих речовин, в його очищенні та підвищенні вимог до якості газу, що транспортується.

Розрізняють ґрунтову (електрохімічну) корозію і корозію ґрунту та блукаючих струмів.

Зовнішня поверхня підземних сталевих газопроводів піддається найбільш небезпечній електрохімічній корозії. Розрізняють ґрунтову корозію і корозію блукаючими струмами.

Ґрунтова корозія умовлена наявністю в ґрунті вологи, солей, кислот тощо, а також неоднорідністю металу, що створює умови для виникнення на поверхні газопроводів гальванічних елементів (ґрунт – електроліт, метал – електроди), які спричинюють корозію металу.

Електрохімічна корозія діє на газопровід блукаючими струмами, що проникають у ґрунт із рейок електрифікованого транспорту через недосконалість ізоляції рейок від землі й порушення контактів на стиках рейок [10].

Основними факторами, що визначають інтенсивність ґрунтової корозії, є: тип ґрунту, склад і концентрація розчинних в ньому речовин; вологість;

структура; наявність бактерій, які активізують розвиток процесів корозії; температура і питомий опір ґрунту. Небезпека ґрунтової корозії підземних металевих споруд визначається корозійної активністю ґрунтів по відношенню до металу, з якого ці споруди зроблені. Корозійну активність ґрунтів по відношенню до вуглецевої сталі підземних металевих споруд оцінюють за трьома показниками: питомому електричному опору ґрунтів, втрати маси зразків і густини поляризаційного струму [11].

Критерієм небезпеки корозії, що спричиняється блукаючими струмами, є наявність позитивної або знакозмінної різниці потенціалів між трубопроводом і землею (анодні і знакозмінні зони). Джерелами блукаючих струмів в містах є рейкові шляхи електрифікованого транспорту (трамваї, метро, електропоїзда) та промислові підприємства, які використовують або виробляють постійний або змінний струм [12].

Є два способи захисту газопроводів від корозії: пасивний і активний. Пасивний захист полягає в ізоляції газопроводів від контакту з навколишнім ґрунтом та обмеженні проникненням блукаючих струмів у газопровід; активний – у створенні захисного потенціалу газопроводу відносно навколишнього середовища [13].

Пасивний захист. Один з найвідоміших, і, одночасно найнадійніших способів захисту трубопроводів від внутрішньої та зовнішньої корозії є нанесення на поверхню труб ізоляційних матеріалів і просочень. Сталеві газопроводи, укладені в ґрунт, повинні мати протикорозійну ізоляцію, що відповідає корозійній активності ґрунту. Протикорозійні захисні покриття мають бути діелектричними, водонепроникними, хімічно інертними до сталі й ґрунту, міцними й еластичними, з доброю адгезією до труби, монолітними й однорідними. Цим вимогам відповідають покриття на бітумній основі (бітумно-гумові, бітумно-мінеральні та ін.) з використанням армованих обгортки із скловолокнистих матеріалів.

Останнім часом набули поширення полімерні ізоляційні покриття (поліетиленові та полівінілхлоридні), що їх випускають у вигляді липучих

стрічок завширшки 450мм і завтовшки до 0,3 мм [13]. Залежно від ступеню корозійності ґрунту застосовують три типи ізоляції: нормальну, підсилену та дуже підсилену. Товщина кожного шару ізоляції 1,25...1,5 мм, тобто загальна товщина всіх шарів підсиленої ізоляції становитиме 6 мм, а дуже підсиленої – 9 мм. Особливо ефективні й довговічні у вологих ґрунтах склотканина та склорогіжка, просочені нафтобітумом, розчиненим у бензині. Зручні в роботі поліхлорвінілові та поліетиленові липкі стрічки, покриті клеючим шаром поліізобутилену. Їх наклеюють на трубу без застосування мастик.

Активний захист. Підземні газопроводи захищають від корозії блукаючими струмами – електричними методами активного захисту. До них відносять електричний дренаж, катодний і протекторний захисти. Додатково до пристроїв електричного захисту застосовують секціонування. Суть цього методу захисту полягає в тому, що газопровід роз'єднують на окремі секції за допомогою ізолюючих фланців, які обмежують зону дії блукаючих струмів. Їх установлюють у колодязях разом з вимикаючими пристроями [14].

Катодний захист. Зсув потенціалу металу може бути здійснений за допомогою зовнішнього джерела постійного струму (станції катодного захисту) або з'єднання з іншим металом, більш електронегативним за своїм електродним потенціалом (так званий *протекторний анод*). При цьому поверхня зразка (деталі конструкції) стає екіпотенційною і на всіх її ділянках протікають тільки катодні процеси, а анодні процеси, що обумовлюють корозію, перенесені на допоміжні електроди.

Якщо зсув потенціалу в негативний бік перевищить певне значення, можливий так званий *перезахист*, пов'язаний з виділенням водню, зміною складу приелектродних шарів та іншими явищами, який може призвести до прискорення корозії. Катодний захист, як правило, поєднують з нанесенням захисних покриттів; необхідно враховувати можливість відшарування покриття.

Катодний захист трубопроводів від корозії здійснюється за рахунок катодної поляризації за допомогою струму зовнішнього джерела. Установа катодного захисту складається з джерела постійного струму, анодного заземлення у вигляді поодинокого чи розподіленого електрода і з'єднувальних електрокабелів. Негативний полюс джерела струму приєднують до трубопроводу, який захищають, а позитивний – до анодного заземлювача. В утвореному електричному колі струм тече від позитивного полюса джерела струму через анод і ґрунт до трубопроводу, а з нього по кабелю повертається до негативного полюса. У результаті газопровід, що є у схемі катодом, не підлягає корозії, а анодний заземлювач через електрохімічний процес поступово руйнується (рис.1.1).

Цей вид захисту застосовують як додатковий до ізолюючого покриття трубопроводів, підземних резервуарів, заводської апаратури і т.д.

$$K_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_2}{i_k};$$

де K_3 – коефіцієнт захисної дії;

Δm_0 – витрата маси металу без захисту;

Δm_2 – витрата маси металу при катодному захисті;

i_k – катодна густина струму.

Для сталі катодна густина струму складає 0,2-0,3 А/дм².

Станції катодного захисту. Катодний захист широко застосовують для захисту від морської корозії суден та нафто- та газопроводів на морських шельфах. Цивільні судна захищають використанням Al-, Mg- або Zn-протекторних анодів, які розміщують уздовж корпусу та поблизу гвинтів і рулів.

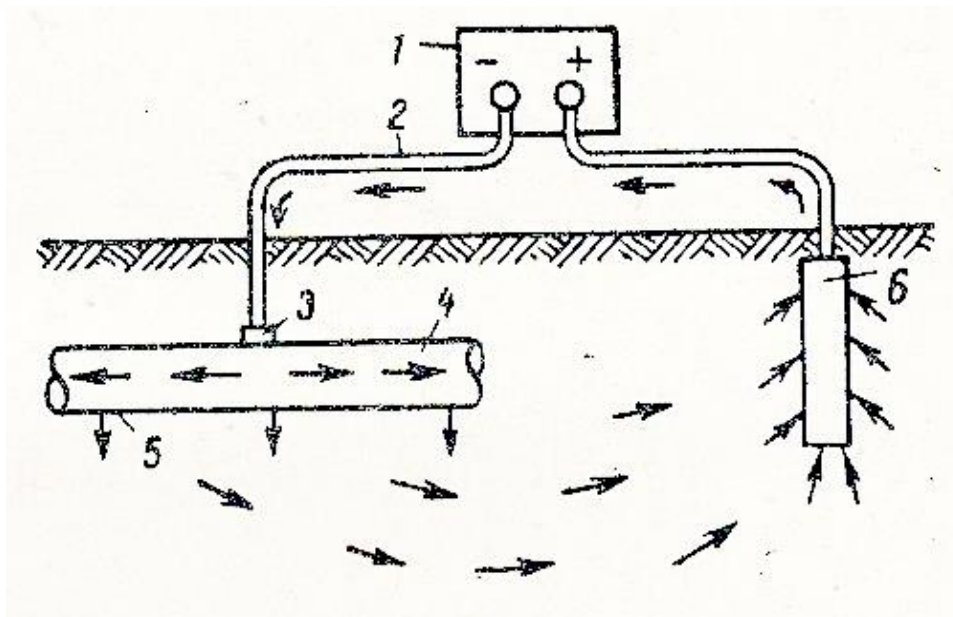


Рис. 1.1. Схема катодного захисту трубопроводу зовнішнім струмом:
1 – джерело постійного струму; 2 – з'єднувальний ізолюваний дрiт; 3 – пункт дренажу; 4 – трубопровiд, що захищається; 5 – iзолююче захисне покриття; 6 – анодне заземлення.

Станції катодного захисту використовують в тих випадках, коли потрібно відключення захисту для усунення електричного поля судна; при цьому потенціал зазвичай контролюють за хлорсрібним електродом порівняння. Критерієм достатності захисту є значення потенціалу $-0,75$ В за хлорсрібним електродом, або зсув потенціалу корозії, що становить $0,3$ В (на практиці зазвичай $0,05-0,2$ В). Існують автоматичні станції катодного захисту, розташовані на судні або на березі (при стоянці або ремонті). Аноди зазвичай виготовлені з платинованого титану, лінійної або круглої форми, з прианодними непровідними екранами для поліпшення розподілу потенціалу та густини струму вздовж корпусу судна. Конструкція анодів забезпечує їх захист від механічних пошкоджень (наприклад, в льодових умовах).

Особливо важливе використання катодного захисту для стаціонарних нафтогазопромислових споруд, трубопроводів і сховищ до них на континентальному шельфі. Подібні споруди не можуть бути введені в сухий док для відновлення захисного покриття, тому електрохімічний захист є

основним методом запобігання корозії. Морська нафтопромислова вишка, як правило, має у своїй підводній частині протекторні аноди (на одну вишку припадає до 10-ти і більше протекторних анодів).

Широко поширений катодний захист підземних споруд. Практично всі магістральні та міські трубопроводи, кабелі, підземні сховища і свердловини, особливо в засолених ґрунтах, забезпечені пристроями для катодного захисту в поєднанні із захисними покриттями. Як правило, електрохімічний захист здійснюється від станцій катодного захисту, протекторні аноди застосовують лише при відсутності джерел струму. Потенціал споруди контролюють за сульфатно-мідними електродами порівняння.

Струм катодного захисту періодично регулюють, виходячи з потенціалу захисту в різних точках споруди. По мірі руйнування захисного покриття струм захисту збільшують. Протекторні аноди можуть бути виготовлені з залізнокремнієвих сплавів або графітопластів, застосовуються з прианодним засипанням (кокс, вугілля) для зниження загального опору розтікання струму з анода в землю.

По мірі віддалення від анода споруди, що захищається, збільшують необхідну напругу захисту (зазвичай до 48 В, для сильно віддалених анодів до 200 В), при цьому поліпшується розподіл захисного струму.

Для захисту розгалужених міських мереж або для спільного захисту кількох споруд застосовують глибинні аноди, розташовані під землею на глибині 50-150 м.

Важливе значення має електрохімічний захист підземних споруд в *полі блукаючих струмів*. Основна причина виникнення таких струмів - робота електротранспорту, рідше - заземлення електрообладнання. Боротьба з корозією в цих умовах зводиться до контролю потенціалу та встановлення дренажних пристроїв, що забезпечують електричне з'єднання джерел струмів витоку із захисною спорудою. Використовують автоматичні дренажні пристрої з включенням і вимиканням у відповідності до значення захисного

потенціалу. Такі дренажні пристрої забезпечують надійний захист незалежно від зміни знака потенціалу на споруді, що захищається.

Катодний протекторний захист

До металічного катоду приєднується протектор – інший метал або сплав, що має більш негативний потенціал (частіше це Al-Zn сплави, або чистий цинк, сплави на основі магнію). Протектор поступово розчиняється (рис.1.2). Застосовується в морській воді, ґрунті та інших нейтральних корозійних середовищах [14].

Ефективність катодного захисту розраховується за формулою:

$$Z = \frac{K_{m_0} - K_{m_2}}{K_{m_0}} * 100 = \frac{I_2 - I_{a_2}}{I_2} * 100$$

де K_{m_0} – показник швидкості корозійного процесу в електроліті без катодного захисту; K_{m_2} – показник швидкості корозійного процесу металу з протекторним захистом; I_2 – корозійний струм без катодного захисту; I_{a_2} – корозійний струм металу при приєднанні протектора катодного захисту; Z – захисний ефект, %.

Коефіцієнт корисної дії (ККД) протектора розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{\Delta m_{теор.}}{\Delta m_{прак.}} * 100\%$$

$\Delta m_{теор.}$ – теоретична витрата маси протектора;

$\Delta m_{прак.}$ – практична витрата маси протектора.

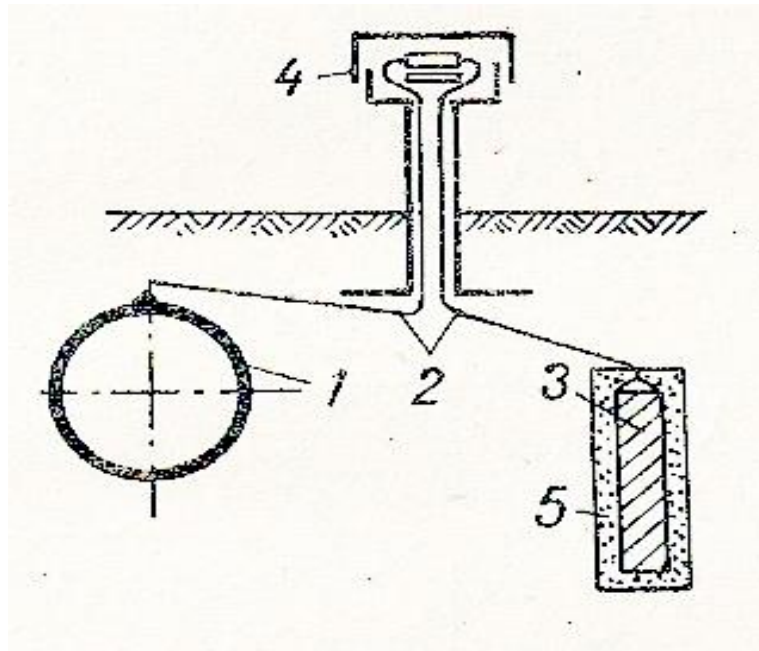


Рис. 1.2. Схема протекторного захисту трубопроводу від підземної корозії: 1 – труба , 2 – кабель, 3 – протектор, 4 – контрольна коробка, 5 – наповнювач.

Анодний захист

Протекторний (анодний) захист ґрунтується на тому, що катодна поляризація захищуваного трубопроводу досягається приєднанням до нього анодних заземлювачів (протекторів із кольорових металів), що мають у ґрунтовому середовищі нижчий електричний потенціал, ніж метал захищуваного трубопроводу, і утворює з ним гальванічну пару, в якій трубопровід – катод, а протектор – анод. Отже, корозія переноситься на більш дешеву і легковідновлювану конструкцію – протектор.

При анодному захисті електродний потенціал металу зміщують в позитивну область до таких значень, коли на поверхні металу утворюються пасивуючі шари.

Анодний захист застосовується в хімічній і суміжних з нею галузях промисловості. Металоконструкції або споруди повинні мати область пасивності з досить низькою швидкістю розчинення, яка лімітується не тільки руйнуванням металу, але і можливим забрудненням середовища.

Широко застосовують анодний захист для обладнання, яке працює в сірчаній кислоті, в середовищах на її основі, в водних розчинах аміаку та мінеральних добрив, фосфорної кислоти, а також в целюлозно-паперовій промисловості та ряді окремих виробництв. Регулювання потенціалу металу здійснюють автоматичними станціями анодного захисту (регуляторами потенціалу), що контролюють потенціал, керуючись сигналом від електрода порівняння.

Допоміжні електроди виготовляють з високолегованих сталей, крем'янистого чавуну, платинованої латуні (бронзи) або міді. Електроди порівняння - виносні та заглибні, близькі за складом до аніонного складу агресивного середовища (сульфатно-ртутні, сульфатно-мідні, тощо). Можуть бути використані будь-які електроди, що мають у даному середовищі стійкий потенціал, наприклад, потенціал корозії (електроди з чистого цинку), або потенціал електрохімічної реакції (осадження покриття, виділення хлору або кисню). Зона дії захисних потенціалів залежить від області оптимальної запасиваності металу і змінюється від декількох мВ (титанові сплави) до декількох десятків мВ (нержавіючі сталі при підвищених температурах).

Більш ефективним є комплексний захист від корозії, що поєднує пасивний і активний методи [14].

Заходи щодо захисту розподільних та магістральних газопроводів від корозії повинні бути передбачені проектом захисту, який розробляється одночасно з проектом будівництва або реконструкції. Відповідно до нормативних документів всі види захисту від корозії, передбачені проектом, повинні бути введені в дію до здачі підземних трубопроводів в експлуатацію. Заходи щодо захисту від корозії підземних газопроводів, які будуються, передбачені проектом, включають в себе електрохімічний захист [13]. Засоби захисту від ґрунтової корозії вибирають, виходячи з умов прокладки газопроводу і даних про корозійну активність середовища (ґрунтів і ґрунтових вод) по відношенню до металу трубопроводу з урахуванням техніко-економічних розрахунків. Захист газопроводів від зовнішньої та

внутрішньої корозії дозволить ліквідувати не лише економічні збитки, але і попередити техногенні катастрофи.

1.2. Внутрішньотрубна корозія промислових газопроводів

Одним з негативних руйнівних чинників газонафтотранспортної системи є внутрішньотрубна корозія промислових трубопроводів. Корозія є причиною майже 50% всіх аварій трубопроводів. Корозія викликає погіршення характеристик металу. Корозія внутрішньої стінки газопроводу означає присутність значних парціальних тисків CO_2 та/чи H_2S . Це відбувається тоді, коли стінка труби зазнає впливу води та забруднювачів в газі, таких як кисень (O_2), дігідросульфід (H_2S), двоокис вуглецю (CO_2) чи хлорид-іон (Cl^-) [15].

З точки зору вагового проценту чи масової частки, O_2 розчиняється більше у відношенні до звичайної сталі порівняно з CO_2 чи H_2S . Хоча ймовірність присутності значних концентрацій O_2 всередині газопостачального трубопроводу є досить низькою, навіть маленький парціальний тиск O_2 може ставати причиною високої швидкості розвитку корозії в сталевих трубах.

Корозія зазвичай класифікується трьома основними категоріями.

До першої групи відносять ті, які легко ідентифікуються при візуальній перевірці (рівномірна корозія, локалізована корозія та електрохімічна корозія).

До другої групи належать ті види корозії, для ідентифікації яких потрібне подальше вивчення (ерозійна корозія, кавітаційна корозія, міжкристалітна корозія та безсплавна корозія).

До третьої групи належать корозія з розтріскуванням та корозія, що виникає під дією високої температури. Однією з найменш досліджених корозія під дією газових гідратів.

Газові гідрати відносяться до нестехіометричних клатратних сполук, в яких один компонент («господар» - рідина) утворює структуру, що містить у своїх порожнинах інший компонент («гість»-газ). Здатність утворювати гідрати мають багато газів, леткі органічні рідини, а також їхподвійні і багатокомпонентні суміші. Газові гідрати утворюються при високому тиску і низькій температурі в результаті фізичного поєднання молекул води і деяких малих молекул рідких вуглеводнів, таких як метан, етан, пропан та мають льодоподібну форму з кристалічною ґраткою, характерною для твердих речовин [15].

Утворення гідратів починається з маленьких частинок, які скупчуються та утворюють більші шматки, які з часом твердіють в лініях транспортування, що спричинить часткову або повну закупорку внутрішньої частини газопроводу, і якщо швидко її не видалити, то це приведе до зростання тиску всередині труби і до можливої аварії. Гідрати можуть ініціювати певні види внутрішньої корозії газопроводів.

Дана корозія відноситься до точкової корозії, яка часто спостерігається як в нейтральному, так і в кислому середовищах. Цю корозію дуже складно виявити, передбачити чи попередити на стадії конструювання трубопроводу. В процесі її проходження продукти корозії покривають порожнини, таким чином, дуже легко не помітити маленьку вузьку точку. Однак ця маленька точка може зруйнувати структуру цілого трубопроводу.

Дана проблема є різнобічною через фізичні і хімічні процеси, які залежать від розміру утвореного гідрату, стадії та періоду його контакту з трубопроводом, внаслідок якого відбувається руйнування захисних плівок на поверхні. Кислотні гази, такі, як H_2S , CO_2 , які є компонентами при утворенні газогідратів, взаємодіючи з водою сприяють пришвидшенню внутрішньої корозії газопроводів. Існує висока ймовірність, що наявні газові гідрати встигають спричинити розвиток корозії у трубопроводах ще до моменту їх вилучення.

В даний час приймаються різноманітні заходи для профілактики утворення пробок гідратами в системі трубопроводів. Вони включають в себе підтримку температури і тиску, які виключають умови утворення гідратів та введення антифризів (метанол, етанол, моноетиленгліколь (МЕГ)). МЕГ вводиться в газ в якості антифризу, і він проходить з газом по трубопровідній системі, щоб змінити його теплову енергію за рахунок теплопередачі, таким чином запобігаючи його замерзанню. Але в той же час дані інгібітори (метанол, етанол, моноетиленгліколь (МЕГ), диетиленгліколь (ДЕГ), триетиленгліколь (ТЕГ)) є екологічно небезпечними та з великою імовірністю можуть завдати шкоди навколишньому середовищу [15].

1.3. Дослідження електролітичного наводнювання сталей трубного сортаменту за катодної поляризації

Підземні магістральні трубопроводи експлуатуються в умовах комплексного протикорозійного захисту (захисними полімерними покриттями та електрохімічного – наведенням катодної поляризації). За таких умов в певному діапазоні потенціалів відбувається розклад ґрунтового електроліту, що супроводжується відновленням водню.

При тривалому знаходженні водню біля поверхні сталі (в дефекті захисного покриття) імовірно його проникнення в сталь та накопичення, що в свою чергу призведе до наводнювання та розвитку корозійного розтріскування.

Водневе окрихчення сталей обумовлено їх здатністю до поглинання та накопичення водню. Проникнення водню на границі розділу «поверхня/розчин» є багаточинниковим, залежить від приповерхневої концентрації водню, густини струму наводнювання, коефіцієнту дифузії водню тощо та містить такі послідовні стадії [16]:

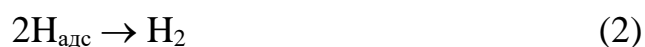
- утворення атомів водню та їх адсорбція на зовнішній поверхні;

- дифузія в метал та/або його накопичення в міжзеренному просторі з наступним виходом на внутрішню поверхню.

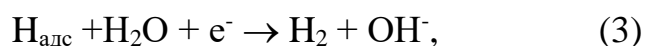
У середовищах, близьких до нейтральних в умовах вільної корозії відновлення водню не відбувається [17]. Тільки при наведенні на сталь катодної поляризації цей процес стає можливим, і відбувається електрохімічне відновлення молекул води:



Адсорбовані атоми водню можуть згодом об'єднуватися в молекули H_2 шляхом хімічної реакції:



або електрохімічної реакції:



або можуть проникнути в сталь:



Концентрація поглиненого при катодній поляризації водню залежить від механізмів рекомбінації атомів водню. При хімічній реакції (2) переважає рекомбінація атомів водню, і застосована катодна поляризація посилює генерування атомів водню і тим самим проникнення водню в сталь.

Концентрація поглиненого атомарного водню буде безперервно зростати із потенціалом катодної поляризації. У випадку рекомбінації атомів водню згідно з електрохімічною реакцією (3), катодна поляризація сприяє генерації атомів водню через реакцію (1), і одночасно посилює рекомбінацію атомів водню через реакцію (3).

Таким чином, роль катодної поляризації полягає у генеруванні водню атомів, а також їх рекомбінуванні.

Численні роботи присвячені різним аспектам наводнювання та проникнення водню в трубні сталі в розчинах з близьким до нейтрального рН можна знайти в літературі [17, 18].

У роботах [17, 19] уточнено вплив продуктів поверхневої корозії на подальші катодні реакції та зменшення підповерхневої концентрації водню в металі упродовж випробувань.

Дослідження [20] показало, що утворення шару метастабільного відкладення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ призводить до каталітичної активності реакції виділення водню, вказуючи на те, що значна кількість водню може утворюватися за рН, близькому до нейтрального.

Вплив розчиненого вуглекислого газу на електрохімічні реакції трубної сталі є описано в роботах [21, 22], де обговорювалося можливе зниження швидкості виділення водню внаслідок зменшення розчинності CO_2 та карбонатів, які впливають на кінетику реакцій виділення водню. За катодної поляризації при потенціалах $-1,1$ В і нижче для NS4 всіх розчинів характерний дифузійний контроль процесу зі граничним дифузійним струмом $\sim 10^{-4}$ А/см² та Тафелевським нахилом ~ 120 мВ. Така електрохімічна поведінка обумовлена здатністю CO_2 прискорювати виділення водню внаслідок утворення вугільної кислоти при потенціалі корозії, коли за від'ємніших потенціалів при розряді 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 $\sim 4,4 \cdot 10^{-7}$ см²·с⁻¹, концентрація дифузійного водню – $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, за від'ємніших потенціалів та більшому парціальному тиску CO_2 – зростає до $6,8 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, що свідчить про переважний вплив процесу водневого окрихчення [22].

Вплив мікроструктури на транспорт водню розглядався в роботах [23, 24], де було підтверджено, що основним шляхом дифузії водню є решітки та межі розділу карбід/ферит у перліті та сфероїдах сталей, та границі зерен в мартенситній сталі. Ефекти розтягувальних напружень при проникненні водню в низьколеговані сталі були досліджено в роботах [25, 26].

Підтверджено [27], що за рН 9,5 вплив водневого чинника у корозійному розтріскуванні за катодної поляризації сталі X100 зростає.

В роботах [28-31] досліджено схильність до електрохімічного наводнювання сталей сталі різних категорій міцності. Проведено порівняльний аналіз впливу на зразки зі сталі X52 з зовнішніми поздовжніми надрізами електрохімічно утвореного водню на зовнішній поверхні у водному ґрунтовому електроліті [28]. 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 [29] зразків трубної сталі X52 показало, що ефективність наводнювання зон зварного з'єднання відносно низька і залежить від тривалості процесу.

Збільшення густини струму від 1,0 до 20,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ обумовлює суттєве зростання густини струму проникнення водню в трубну сталь X80 в розчині електроліту 0,5 $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 +0,2 г/л тіосечовини та приповерхневої концентрації водню, що дифундує. Зростання здатності до наводнювання спостерігаються також за підвищення температури від 293 до 303 К, 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 [30].

Зі зміщенням потенціалу від -800 мВ до -1200 мВ приповерхнева концентрація водню зросла в ряду X70 > X80 > X100 для будь-якого заданого значення потенціалу, відповідно в 19, 11 та 18 разів та набула максимальних значень: 0,531 $\text{mkmole}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1,175 $\text{mkmole}\cdot\text{cm}^{-3}$ і 1,421 $\text{mkmole}\cdot\text{cm}^{-3}$. При цьому збільшується вклад водневого окрихчення у вершинах тріщин, порівняно з анодним розчиненням [31]. 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 окрихчення.

Вплив водню на механічну деградацію феритно-перлітної сталі X70, оцінено під час випробувань методом деформації з малою швидкістю 10-12 м/с [18]. Електролітичне наводнювання залежно від тривалості процесу, підвищує чутливість до водневого окрихчення і обумовлює зниження границі плинності на (3-27) % та границі міцності на (7-28) % внаслідок утворення вторинних тріщин, що розвиваються від включень MnS та Al₂O₃. Випробуваннями на ударний згин встановлено, що електрохімічне наводнювання призводить до виникнення водневих тріщин порівняно з ненаводненими зразками [32].

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.

У дослідженнях взаємодії водню та дислокації існують розбіжності, які потребують подальшого вивчення. У цій роботі зосереджено увагу на порівняльному дослідженні схильності сталей трубного сортаменту до електролітичного наводнювання за катодної поляризації, оскільки з цих сталей побудовані магістральні газопроводи України. Тому метою дослідження є отримати комплекс даних щодо наводнювання сталей трубного сортаменту та встановленні його впливу на електрохімічні властивості сталей для подальшого використання в процесі розроблення критеріїв водневої крихкості.

1.4. Корозійне розтріскування, спричинене воднем

Корозійне розтріскування, спричинене воднем, виникає в умовах дії напруженого стану [33-35]. В роботах [36, 37] досліджувалася деградація поверхонь трубопроводу під дією механічних та корозійних чинників та деградація матеріалу «в об'ємі».

В роботах Інституту електрозварювання [38-41] оцінено стан металу труб зі сталі X70 після тривалої експлуатації й зберігання та встановлено, що за деякими показниками механічних властивостей метал цих труб не відповідав вимогам нормативних документів, але завдяки високій ударній в'язкості металу у вихідному стані, яка зберіглася й після експлуатації, стан металу труб можна вважати задовільним.

У роботах [36, 37, 42] наведено, що стрес-корозійне розтріскування сталей X52 та X60 у вихідному стані у корозивному середовищі відбувається уздовж границь розділу зерен фериту та перліту з утворенням глибоких вторинних міжзеренних тріщин, та розшаруванням фериту та цементиту всередині зерен перліту. На думку авторів, руйнування за цим механізмом починається поблизу зовнішньої поверхні зразків, що вказує на ключову роль водню в розтріскуванні. Вважають [43], що атоми водню легко розділяються на границі розділу ферит/перліт навіть без зовнішніх навантажень. При швидкій деформації водень проникає в перліт і взаємодіє з його внутрішніми вакансіями, що призводить до трансзеренного руйнування, яке починається з перліту. При повільній деформації границя розділу ферит/перліт вразливіша до водневої деградації, що призводить до міжзеренних тріщин та підвищеної тенденції до утворення вторинних тріщин.

Деякі автори вказують на те, що тривала експлуатація газопроводів зумовлює незначне зниження границі міцності, умовної границі плинності та помітне збільшення відносного подовження низьколегованих сталей [44-46], а також зміщення потенціалу корозії експлуатованої сталі на 20 – 30 мВ до від'ємніших значень порівняно із трубою запасу. Підкреслено, чим вищий

рівень міцності сталі, тим менше змінюються її характеристики. Показано, що показники пластичності сталі X70 практично не змінюються, а X60 знижуються, що зумовлено структурними особливостями сталей.

Погіршення властивостей металу експлуатованого магістрального газопроводу виявлено авторами [47] за падінням ударної в'язкості, зменшенням відносного звуження, збільшенням твердості; параметри пластичності металу змінювалися протилежно. Це пояснено інтенсивним розвитком дефектності на мікро- та субмікрорівнях під час тривалої експлуатації, що підтверджено фрактографічним аналізом.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

В розділі 1 було розглянуто чинники зовнішньої і внутрішньотрубної корозії промислових газопроводів, а також способи боротьби з нею. Показано, що в сучасних умовах від зовнішньої корозії найбільш раціонально використовувати комплексний захист газопроводів, в якому найголовнішим є катодний захист, що поєднується з застосуванням захисних полімерних покривів.

Застосування катодного захисту для підземних газопроводів викликає розклад ґрунтових електrolітів з виділенням водню в певному діапазоні потенціалів. Водень викликає наводнювання сталей з подальшим їх окрихченням і розвитком розтріскуючої корозії труб газопроводів.

Наявні в літературі результати досліджень наводнювання сталей газопроводів з подальшим розвитком корозійних процесів містять дані про вплив тривалої експлуатації труб, в основному, на механічні властивості сталей. Бракує порівняльних даних щодо впливу електrolітичного наводнювання на нові та експлуатовані трубні сталі, що є метою цього дослідження.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

2.1. Метод потенціометрії

Потенціометрія (лат. *potentia* — сила, потужність+ *metreo* — вимірюю) — електрохімічний (електрометричний) метод дослідження та аналізу речовин, що базується на визначенні залежності між рівноважним електродним потенціалом φ та термодинамічною активністю a компонентів А, В... і С, D... (іони, молекули у рідкій, твердій або газовій фазі), які беруть участь в електрохімічній реакції: $aA + bB + \dots + ne = cC + dD\dots$

($a, b, \dots c, d, \dots$ — стехіометричні коефіцієнти; n — кількість електронів, які беруть участь у реакції; e — заряд електрона). Ця залежність підпорядковується рівнянню Петерса — Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

де φ^0 — стандартний потенціал;

R — універсальна газова стала;

T — абсолютна температура;

F — число Фарадея.

Якщо який-небудь компонент бере участь у реакції у вигляді твердої або газоподібної фази, насиченого розчину за нормальних умов або які-небудь молекули наявні в розчині електроліту в значній надлишковій кількості (напр. розчинник), їх активності приймають за одиницю.

У практиці при потенціометричних дослідженнях складають гальванічне коло (елемент) з індикаторним електродом, потенціал якого залежить від активності хоча б одного із компонентів електрохімічної реакції, та електродом порівняння і вимірюють різницю потенціалів цього елемента в стані рівноваги компенсаційним способом. У потенціометрії використовують гальванічні елементи без перенесення (іонів), коли обидва

електроди занурюють в один і той же досліджуваний розчин, і з перенесенням, коли електроди знаходяться в різних розчинах, електролітичний контакт між якими здійснюється за допомогою сольового містка. Елементи без перенесення переважно використовують для визначення термодинамічних характеристик реакцій: максимальної стандартної різниці потенціалів у стані рівноваги $E^0(p, T)$, стандартних електродних потенціалів ϕ^0 , зміни ентропії ΔS^0 , енергії Гібса ΔG^0 , ентальпії ΔH^0 , констант рівноваги взаємодії K при різних процесах, а також активностей a і коефіцієнтів активності іонів. Елементи з перенесенням використовують для визначення так званої удаваної константи рівноваги через несталу величину рідинного потенціалу, активностей a і коефіцієнтів активності іонів, а також у потенціометричних методах аналізу. Серед цих методів розрізняють пряму потенціометрію і потенціометричне титрування. Перша застосовується для безпосереднього визначення a за значенням E , як правило, за умов оборотності електродного процесу. Нерівноважні потенціометричні вимірювання проводяться з гальванічними елементами, в яких потенціали на вибраних індикаторних електродах за своєю природою є змішаними (компромісними), однак встановлена стійка і репродуктивна залежність електродного потенціалу від складу розчину, що на практиці дозволяє контролювати процеси.

В даній роботі поляризаційні криві вимірювали на потенціостаті MTech PGP-550F зі швидкістю розгортки потенціалу 0,5 та 100 мВ/сек.

Потенціостат-гальваностат MTech PGP-550M – це універсальний прилад для електрохімічних досліджень, який може працювати як потенціостат, гальваностат чи потенціометр. Вимір здійснюється за алгоритмом, який формує користувач. Контроль процесу вимірювання, візуалізацію виміряних залежностей, запис результатів на жорсткий диск комп'ютера реалізовано у програмному забезпеченні "MTech PGP-550M". Зв'язок пристрою з персональним комп'ютером реалізовано через порт USB.

Технічні характеристики:

Діапазон потенціалів робочого електрода * (щодо електрода порівняння) $-2,5 \dots + 2,5$ В

Діапазон вихідної напруги $-12 \dots + 12$ В

Швидкість розгортки $0,02 \dots 500$ мВ/с

Роздільна здатність по потенціалу $\sim 0,6$ мВ

Допустима наведена похибка вимірювання напруги $0,25\% / 0,15\%$

Діапазони струму $\pm 1 \pm 2,5 \pm 6 \pm 15 \pm 50$ мА

Вибір діапазону струму - ручний (галетні перемикачі)

Дискретність завдання струму $0,01$ мА

2.2. Метод вольтамперометрії

Вольтамперометрія — електрохімічний метод якісного та кількісного аналізу, який ґрунтується на реєстрації вольт-амперних кривих (вольтамперограм) — залежності між силою струму I у колі електролізера і напругою поляризації E при електролізі розчину або розплаву досліджуваної речовини. У розчин занурюють індикаторний мікроелектрод, на якому досліджувана електрохімічно активна (електроактивна) речовина — деполяризатор відновлюється чи окиснюється, і неполяризований допоміжний електрод, потенціал якого залишається практично незмінним при електролізі. Зміна потенціалу мікроелектрода під дією прикладеної напруги спричиняє виникнення струму у колі. Потенціал ϕ мікроелектрода відносно допоміжного електрода менший за E на величину омичного спаду напруги у розчині IR , де R — електричний опір розчину. З метою зменшення R до розчину додають надлишок індиферентного електроліту (фонового), іони якого не відновлюються і не окиснюються в умовах електролізу. Фоновий електроліт також дозволяє усунути міграційний струм, який виникає за рахунок міграції частинок деполяризатора під дією електричного поля.

Як індикаторні мікроелектроди використовують крапельні (крапаючі) ртутні (або амальгамні) електроди, стаціонарні й обертальні металеві (ртутна крапля, срібло, золото, платина тощо), а також вугільні електроди. Вольтамперометрію із крапельними металевими електродами називають полярографією (метод заснований чеським ученим Ярославом Гейровським у 1922 р.). Вольтамперограми реєструють за допомогою спеціальних приладів — полярографів. Вольтамперограми, одержані з крапельними ртутними (полярограми) або обертальними електродами для повністю оборотних систем, мають вигляд S-подібних хвиль, фактично еквівалентних кривим потенціометричного титрування. Така форма зумовлена тим, що при поступовій зміні ϕ струм I , що проходить через систему, спочатку зростає, а згодом набуває постійного значення, при якому практично всі частинки електроактивної речовини, що дифундують до поверхні електрода, реагують на електроді. Це значення сили струму залежить лише від швидкості процесу перенесення речовини за рахунок дифузії з об'єму розчину до поверхні електрода і називається граничним дифузійним струмом $I_{\text{гр}}$. У разі крапельного ртутного електрода залежність середнього значення $I_{\text{гр}}$ від концентрації C_0 визначається рівнянням Ільковича:

$$I_{\text{гр}} = K nF C_0 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6},$$

де n — кількість електронів, які беруть участь у реакції; F — число Фарадея; D — коефіцієнт дифузії реагуючих частинок; m — швидкість витікання ртуті з капіляра; t — час життя краплі; K — коефіцієнт пропорційності.

Різні деполяризатори ідентифікуються за характерними для них значеннями так званих потенціалів півхвиль, тобто потенціалів, при яких $I = 1/2 I_{\text{гр}}$. Вольтамперограми, зняті зі стаціонарними мікроелектродами, мають форму піків, низхідні ділянки яких визначаються збідненням приелектродного шару розчину деполяризатора.

Нижня межа концентрації C_n досліджуваної речовини, що визначається, яка може досягатися звичайними методами вольтамперометрії,

становить 10^{-5} – 10^{-6} М і обмежується значенням залишкового струму, який складається зі струму зарядження подвійного електричного шару біля поверхні мікроелектрода та струму, спричиненого перебігом електрохімічних реакцій домішок, присутніх у фоновому розчині. Зниження C_H до 10^{-7} – 10^{-8} М можливе при використанні удосконалених інструментальних варіантів — зміннострумової та диференціальної імпульсної вольтамперометрії, при яких напруга поляризації змінюється і має, крім постійної, змінну, або імпульсну, складову. У цих варіантах реєструють залежність змінної складової I від E або ϕ з такою фазовою або часовою селекцією, при якій внесок струму зарядження у вимірюваний аналітичний сигнал мінімальний.

Ці залежності мають вигляд другої або наступних похідних звичайної полярографічної хвилі, що сприяє збільшенню роздільної здатності V . Для усіх варіантів V . можливий також методичний спосіб зниження C_H , що базується на попередньому електрохімічному чи хімічному концентруванні визначуваної речовини на поверхні або в об'ємі стаціонарного мікроелектрода з наступною реєстрацією так званої інверсійної вольтамперограми. Останню зі стаціонарним ртутним (на краплині) мікроелектродом називають також амальгамною полярографією із нагромадженням. В інверсійних варіантах вольтамперографії значення C_H досягає 10^{-9} – 10^{-11} М.

За допомогою вольтамперометрії досліджують кінетику і механізм електродних процесів, які складаються зі стадій переносу електронів із наступними чи попередніми хімічними реакціями, будову подвійного електричного шару, комплексоутворення в розчинах, дисоціацію та утворення інтерметалічних сполук на ртутних і на поверхні твердих електродів.

2.3. Метод растрової (скануючої) електронної мікроскопії

В даний час розроблені прямі методи одержання тривимірного зображення для аналізу і контролю морфології поверхні і дефектів поверхневих шарів матеріалів. Одним з них є дослідження зразка у растровому (скануючому) електронному мікроскопі (РЕМ), який звичайно менше і простіше, ніж просвічуючий електронний мікроскоп (ПЕМ).

В растровому електронному мікроскопі застосовуються електрони, що розсіюються чи випромінюються поверхнею зразка. Зразок сканується дуже вузьким пучком електронів. При цьому оцінюють кількість електронів, що розсіюються при опроміненні послідовних точок металеві поверхні. Отримане значення використовують для контролю інтенсивності другого променя, що рухається синхронно першому і формує зображення на телевізійному екрані. У такий спосіб відбувається формування єдиного, цілісного і значно збільшеного зображення.

Метод растрової електронної мікроскопії забезпечує значну глибину фокусування; більш того, оскільки масштаби розсіювання електронів визначаються кутом поверхні стосовно променя, на зображенні виникають світлі і темні ділянки, які йдуть по черзі, що створює враження тривимірності. Але цей метод застосовується тільки для вивчення поверхні і його роздільна здатність порівняно невелика (близько 4 нм з ефективним збільшенням приблизно у 20 000 крат). У РЕМ застосовуються електронні лінзи для фокусування електронного пучка в точку дуже малих розмірів. Можна відрегулювати РЕМ так, щоб діаметр точки в ньому не перевищував 0,2 нм, але, як правило, вона складає одиниці або десятки нанометрів. Ця точка безупинно оббігає деяку ділянку зразка аналогічно лучу, який оббігає екран телевізійної трубки.

Електричний сигнал, що виникає при бомбардуванні об'єкта електронами пучка, використовується для формування зображення на екрані телевізійного кінескопу чи електронно-променевої трубки, розгорнення якої

синхронізовано із системою відхилення електронного пучка. Збільшення в даному випадку розуміється як відношення розміру зображення на екрані до розміру області, яку оббігає пучок на зразку. Це збільшення складає від 10 до 10 млн. Взаємодія електронів сфокусованого пучка з атомами зразка може приводити не тільки до їх розсіювання, що використовується для одержання зображення в просвічуючій електронній мікроскопії, але і до збудження рентгенівського випромінювання, випускненню видимого світла та емісії вторинних електронів. Крім того, оскільки перед зразком в РЕМ є тільки лінзи, які фокусують, він дозволяє досліджувати масивні зразки. Товщина зразків, досліджуваних цим методом, визначається проникаючою здатністю електронів або їхньою енергією. Вдосконалення методу призвело до створення високовольтних мікроскопів з напругою, що прискорює, до декількох млн вольт (проти 100 000 В у звичайних ПЕМ).

Досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. В залежності від механізму реєстрації сигналу розрізняють кілька режимів роботи растрового електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодолюмінісценції тощо. Існують методики, що дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але і візуалізувати і одержувати інформацію про властивості підповерхневих структур.

Просторова роздільна здатність растрового електронного мікроскопа залежить від поперечного розміру електронного пучка, що у свою чергу залежить від електронно-оптичної системи, яка фокусує пучок. Роздільна здатність також обмежена розміром області взаємодії електронного зонда зі зразком, тобто від матеріалу мішені. Розмір електронного зонда і розмір області взаємодії зонда зі зразком набагато більше відстані між атомами мішені, таким чином, роздільна здатність растрового електронного мікроскопа не настільки велика, щоб відображати атомарні масштаби, як це можливо, наприклад, у ПЕМ.

Однак, растровий електронний мікроскоп має свої переваги, включаючи здатність візуалізувати порівняно велику область зразка, здатність досліджувати масивні мішені (а не тільки тонкі плівки), а також розмаїття аналітичних методів, що дозволяють вимірювати фундаментальні характеристики матеріалу мішені. У залежності від конкретного приладу і параметрів експерименту, може бути отримана роздільна здатність від десятків до одиниць нанометрів. Принципова відмінність РЕМ від ПЕМ полягає в тому, що зображення об'єкта формується при скануванні його поверхні електронним зондом (діаметром до 5-10 нм), а джерелом інформації найчастіше служать відбиті і вторинні електрони. Це визначає основні методичні особливості РЕМ. По-перше, стає можливим безпосереднє вивчення структури поверхні гальванічних покриттів у широкому діапазоні збільшень від 15 до 30 000 крат і 17 більш з досить високою роздільною здатністю (4 нм). Отже, у багатьох випадках відпадає необхідність у спеціальних зразках, прозорих для електронного променя, репліках і фольгах, методика готування яких складна і трудомістка. У більшості використовуваних у даний час мікроскопів стандартний зразок має діаметр 20 мм і висоту 10 мм, але можуть бути досліджені зразки багато менших розмірів. Їхня підготовка, як правило, проста і складається в очищенні поверхні від забруднень за допомогою різних розчинників в ультразвуковому диспергаторі. По-друге, у РЕМ досягається в сотні разів більша, ніж у ПЕМ, глибина фокуса, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури й об'єктивно оцінювати просторову конфігурацію її елементів.

Нарешті, РЕМ має цілий ряд аналітичних можливостей, що значно розширює область його застосування і дозволяє одержувати різноманітну й унікальну інформацію. До них відносять: дослідження зразків "на просвіт", вивчення кристалографічної і дислокаційної структури в режимі каналірованих електронів, спостереження за структурними змінами зразків безпосередньо в процесі проведення динамічних експериментів

(деформування, зношування, корозії, нагрівання, іонного травлення), аналіз локального хімічного складу.

Будова растрового мікроскопу наведена на рисунку 2.1.

У растровому мікроскопі первинний пучок електронів, який одержується за допомогою електронної пушки, прискорюється в полі високої напруги (до 30 кВ) і фокусується в зонд системою електромагнітних конденсорних лінз. Генератор сканування забезпечує синхронність переміщення електронного зонда за зразком і променями електронно-променевих трубок спостереження і фотореєстрації. Завдяки цьому кожна точка на зразку відповідає визначеній точці на екрані. Взаємодія первинного пучка електронів зі зразком приводить до ряду ефектів, зокрема до виникнення вторинних і відбитих електронів і характеристичного рентгенівського випромінювання. Вторинні і відбиті електрони уловлюються колектором і після відеопідсилення використовуються для модуляції яскравості світіння електронно-променевої трубки, тобто створення зображення растра на об'єкті. Вторинні електрони генеруються в приповерхніх шарах зразка з граничною товщиною для металів не більш 5 нм.

На коефіцієнт емісії електронів істотно впливає стан зразка, що створює локальний потенційний бар'єр. Зміна кількості вторинних електронів у залежності від топографії об'єкта призводить до утворення півтонів на екрані прибору і створює враження об'ємності зображення.

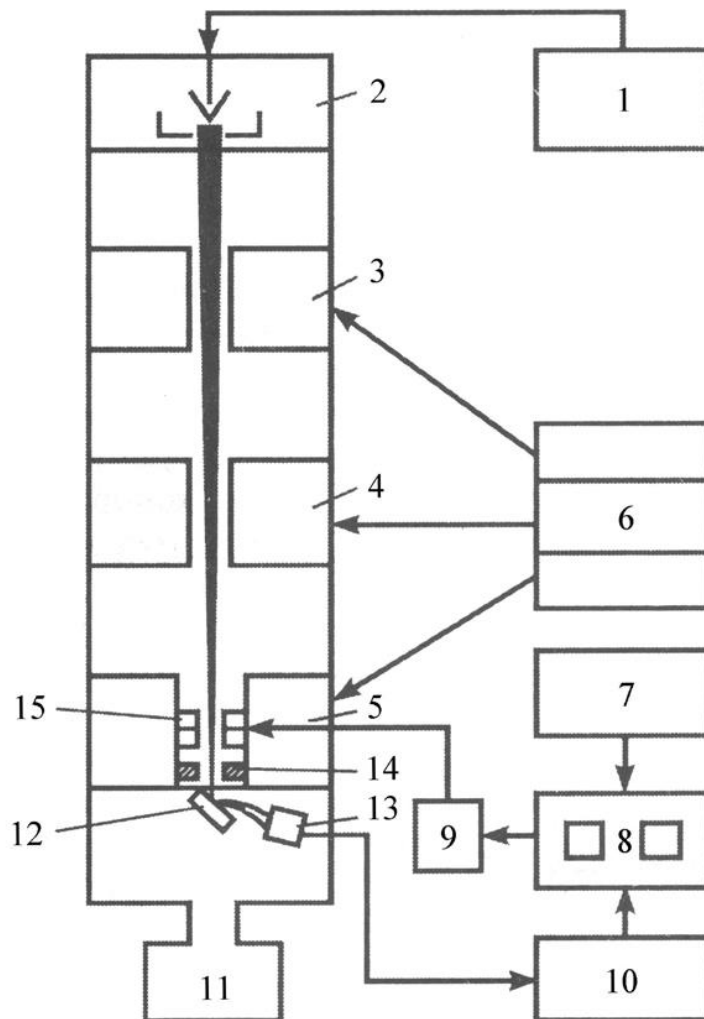


Рис. 2.1. Принципова схема растрового електронного мікроскопу:
1 – блок високої напруги; 2 – електронна пушка; 3-5 – конденсорні лінзи;
6 – блок живлення лінз; 7 – генератор сканування; 8 – екрани
спостереження і фотореєстрації; 9 – блок регулювання збільшення; 10 –
підсилювач відеосигналів; 11 – вакуумна система; 12 – зразок; 13 –
колекторна система; 14 – стігматор; 15 – скануючі котушки

Відбиті електрони виникають на глибині, яка у кілька разів перевищує глибину виникнення вторинних електронів. Коефіцієнт відображення залежить від атомного номера збудженого елемента, причому, чим більше 18 середній порядковий номер елементів ділянки зразка, тим більша кількість електронів відбивається від цієї ділянки. Ділянки з підвищеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані більш світлими, а зображення в

цілому має яскраво виражений чорно-білий контраст без півтонів і не створює ефекту об'ємності. Однак оскільки утворення контрасту обумовлене різним хімічним складом зразка, по зображенню можна судити про розподіл елементів по поверхні. Крім того, розподіл щільності наведеного струму на зразку дає зображення в поглинених електронах, що доповнює зображення у відбитих електронах і теж використовується для одержання контрасту, що залежить від порядкового номера елементів.

Інформація, отримана за допомогою РЕМ, досить велика, однак вона має в основному лише описовий характер, а кількісна оцінка параметрів поверхні обмежена (середній розмір поверхневих конгломератів, пір тощо).

В даній роботі застосовували растровий електронний мікроскоп РЕМ106 И.

2.4. Метод оптичної мікроскопії

Оптичний мікроскоп (або світловий мікроскоп) - це тип складеного мікроскопа, в якому використовується проста пара лінз для збільшення зображення малих об'єктів (дивись рис. 9). Як правило, для освітлення об'єкта використовується маленьке рухоме дзеркальце, укріплене під предметним столиком. Оптичний мікроскоп - найстаріший і простий у використанні і виробництві тип мікроскопів. Цей тип мікроскопів можна розділити на *монокулярні мікроскопи* і *бінокулярні мікроскопи* в залежності від способу спостереження.

Оптична система мікроскопа складається з об'єктивів, розташованих на револьверної голівці, окулярів, а також може включати в себе призменний блок.

Важливим параметром оптики є *апертура* – характеристика оптичного приладу, що описує його здатність збирати світло і протистояти дифракційному розмиттю деталей зображення. Чим більше апертура, тим сильніше об'єктив переломлює світлові промені і більше цих променів збирає. Апаратура простого скляного об'єктива ("сухого") може досягати

0,95. Якщо значення діафрагми досягає 0,65, об'єktiv можна назвати *високоапертурним*. Ще більш високі значення апертури можуть бути досягнуті *імерсійними об'єктивами*, які, на відміну від "сухих", застосовуються з імерсійною рідиною. Рідина покращує оптичні параметри, збільшуючи апертуру до 1,40.

Механічна система складається з тубуса, штатива, предметного столика, механізмів фокусування, револьверної голівки. Механізми фокусування використовують для фокусування зображення. Гвинт грубого (макрометричного) фокусування використовують при роботі з малими збільшеннями, а гвинт точного (мікрометричного) фокусування - при роботі з великими збільшеннями. Залежно від конструктивних особливостей мікроскопа фокусування може здійснюватися переміщенням предметного столика в вертикальній площині (вгору / вниз) або тубуса мікроскопа з його оптичним блоком також у вертикальній площині. На предметному столику розміщується досліджуваний об'єкт. Існує кілька видів предметних столиків: нерухомий (стаціонарний), рухливий, координатний та інші. Найбільш комфортним для роботи є саме координатний столик, за допомогою якого можна переміщати досліджуваний зразок в горизонтальній площині по осях X і Y.

На револьверній голівці розташовані об'єктиви. Повертаючи її, можна вибирати той чи інший об'єktiv, і таким чином змінювати збільшення.

В тубус мікроскопа вставляється окуляр. У разі біокулярної або триокулярної насадки є можливість регулювання міжзіничної відстані і корекції діоптрій для підстроювання під індивідуальні анатомічні особливості спостерігача.

Освітлювальна система складається з джерела світла, конденсора і діафрагми. Джерело світла може бути вбудоване або зовнішнє. За допомогою конденсора і діафрагми можна регулювати освітлення препарату. Конденсори бувають однолінзові, двохлінзові, трьохлінзові. Піднімаючи або опускаючи конденсор, можна, відповідно, конденсувати або розсіювати

світло, що потрапляє на зразок. Діафрагма може бути ірисовою - з плавною зміною діаметра отвору, або ступінчастою - з декількома отворами різних діаметрів. Так, зменшуючи або збільшуючи діаметр отвору, можна, відповідно, обмежувати або збільшувати потік світла, що падає на досліджуваний об'єкт. Конденсор може бути оснащений фільтротримачем для закріплення різних світлофільтрів.

2.5. Зразки для досліджень

Зразки для досліджень виготовляли зі сталевого листа товщиною 16,5 мм та труби тривалоексплуатованого магістрального газопроводу товщиною 15,7 мм поперек прокату. Їх хімічний склад та механічні властивості наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей.

Характеристи ка зразка	Вагова частка елементів, %								
	C	Mn	Si	S	P	V	Mo	Al	Nb
Лист	0,096	1,71	0,208	0,009	0,007	0,06	0,03	0,035	0,052
Експлуато- вана труба	0,09	1,39	0,40	0,006	0,023	0,071	<0,01	0,021	0,029
Вимоги ТУ 14-3-995 [48]	0,12	1,70	0,50	0,010	0,020	0,08	0,30	0,050	0,06

Робочий розчин – модельний ґрунтовий електроліт NS4 складу: 0,122 г/л KCl + 0,483 г/л NaHCO₃ + 0,181 г/л CaCl₂ + 0,131 г/л MgSO₄, pH 8,2 [26].

Таблиця 2. Механічні властивості досліджуваних сталей та зварного з'єднання

Характеристика зразка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %
Лист	440	590	20
Експлуатована труба	491,4	588,3	18,7
Вимоги ТУ 14-3-995 [48]	441	588	20

2.6. Дослідження електролітичного наводнювання сталі

Дослідження електролітичного наводнювання сталі проводили згідно з [49]. Для досліджень застосовано лабораторну установку з електрохімічною коміркою. Електрохімічна комірка, має дві роздільні камери: окиснювальну (анодну) та камеру наводнювання (катодну), рис. 2.2.

В кожній камері розташовані допоміжний електрод і електрод порівняння. Робочий електрод, виготовлений з досліджуваної сталі розміщували між цими камерами. Кожний комплект з трьох електродів (робочий, допоміжний та електрод порівняння) приєднували до двох потенціостатів ПИ-50-1.1 з програматорами ПР-8, що працюють незалежно один від одного. В камері окислення на робочий електрод задавали анодний потенціал, по досягненні його сталого значення в камеру наводнювання вводили розчин NS4 і задавали потенціали поляризації -0,75 В, -0,95 та -1,05 В (відносно хлоридсрібного електрода порівняння, х.с.е.). Контролювали весь струм окиснення, включаючи фоновий струм, який, як правило, дорівнював струму поляризації, до стабілізації його значень. Фіксували час затримки виходу водню з зразка τ_o , тобто час насичення воднем.

В анодній камері використовували розчин 0,1 М NaOH, в катодній – модельний ґрунтовий електроліт NS4. Тривалість наводнювання встановлювали рівною 60 хв.

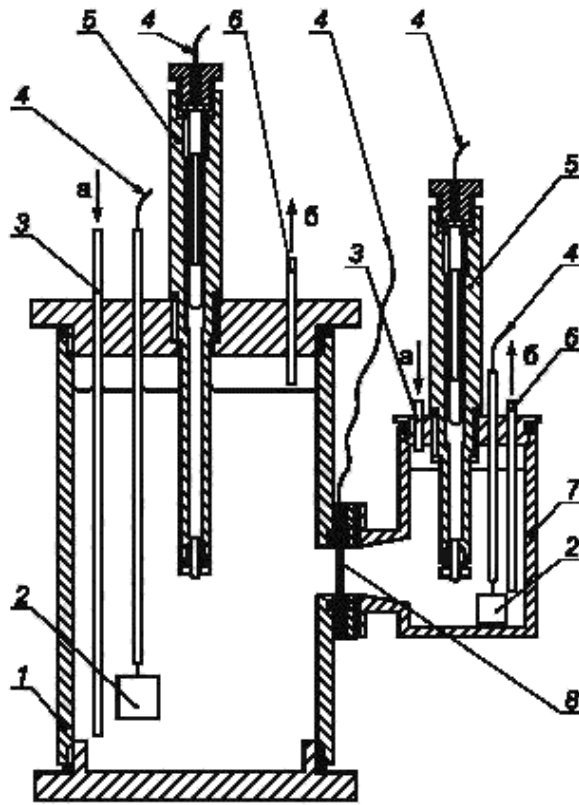


Рис. 2.2. Схема випробувальної установки: 1 – камера наводнення, 2 - допоміжний електрод, 3 – трубка для входу інертного газу, 4 – струмопровід, 5 – електрод порівняння, 6 – трубка для виходу інертного газу; 7 – окиснювальна камера, 8 – досліджуваний зразок, а - вхід інертного газу, б – вихід інертного газу.

Концентрацію водню, що проникає в поверхневий шар, обчислювали за формулою:

$$C_0 = \frac{I_{ст} \cdot L}{D_{H_2} F S} \quad (1)$$

$J_{ст}$ – потік проникнення водню в поверхневий шар кристалічної ґратки на окислювальній стороні зразка при стаціонарному режимі, моль/(м²·с);

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

S – площа досліджуваного зразка, м^2 ($0,00096 \text{ м}^2$);

F – постійна Фарадея, 96485 Кл/моль ;

D_{H_2} – коефіцієнт дифузії водню, рівний $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$;

C_0 – концентрація водню, що проникає в метал, $\text{моль}/\text{м}^3$;

L – товщина зразка, м .

$$I_{\text{ст}} = I_{\text{H}_2} - I_{\text{ф}} \quad (2)$$

I_{H_2} – сила струму, обумовленого проникненням водню, А ;

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

2.7. Корозійно-механічні випробування зразків

Ескіз зразка для корозійно-механічних випробувань наведено на рис. 2.3. Випробування проводили в повітрі та в розчині шляхом розтягування зразків зі швидкістю 10^{-6} с^{-1} на розривній машині АИМА-5-1.

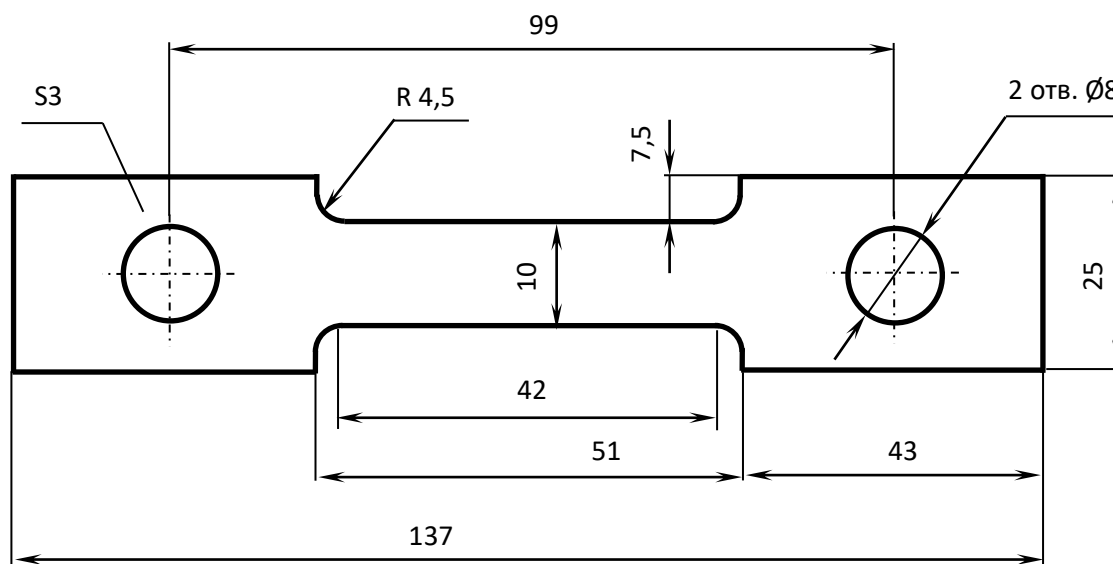


Рис. 2.3. Ескіз зразка для корозійно-механічних випробувань при малій швидкості деформації.

Корозійно-механічні випробовували проводили за періодичного змочування розчином за циклом 50 хвилин у розчині, 10 хвилин у повітрі за таких самих потенціалів поляризації, як і наводнювання.

Схильність сталі до корозійного розтріскування оцінювали за безрозмірним коефіцієнтом $K_S = \frac{\psi_n}{\psi_p}$, згідно з розробленою раніше методикою [2], де ψ_n , ψ_p – відносне звуження зразків у повітрі та розчині, відповідно.

Висновки до розділу 2

В розділі 2 розглянуто теоретичні основи застосовуваних в роботі методів дослідження, таких, як методи потенціометрії, вольтамперометрії, растрової (скануючої) електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії.

Описано також склад та механічні характеристики досліджуваних зразків із сталевого листа і з труби тривало експлуатованого магістрального газопроводу, склад робочого розчину - модельного ґрунтового електроліту NS4 і метод дослідження електролітичного наводнювання сталі, а також методику корозійно-механічних випробувань зразків на схильність до корозійного розтріскування.

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Визначення мікроструктури досліджуваних зразків

Мікроструктура сталевого листа – дисперсна феритно-перлітна суміш з видовженням зерен в напрямку прокату (рис. 3.1). Розмір феритного зерна 7-10 μm згідно з [50]; смугастість металу відповідає (3-4) балу, ряд Б згідно з [50]. Мікроструктура металу експлуатованої труби є сумішшю фериту і перліту (рис. 3.2). Смужки перлітної складової несучільні, кількість перліту не більше 10 %, перлітні складові в основному розташовані на границях зерен фериту. Розмір феритного зерна 10-20 μm згідно з ДСТУ 8972 [50], смугастість відповідає балу 2 [51].

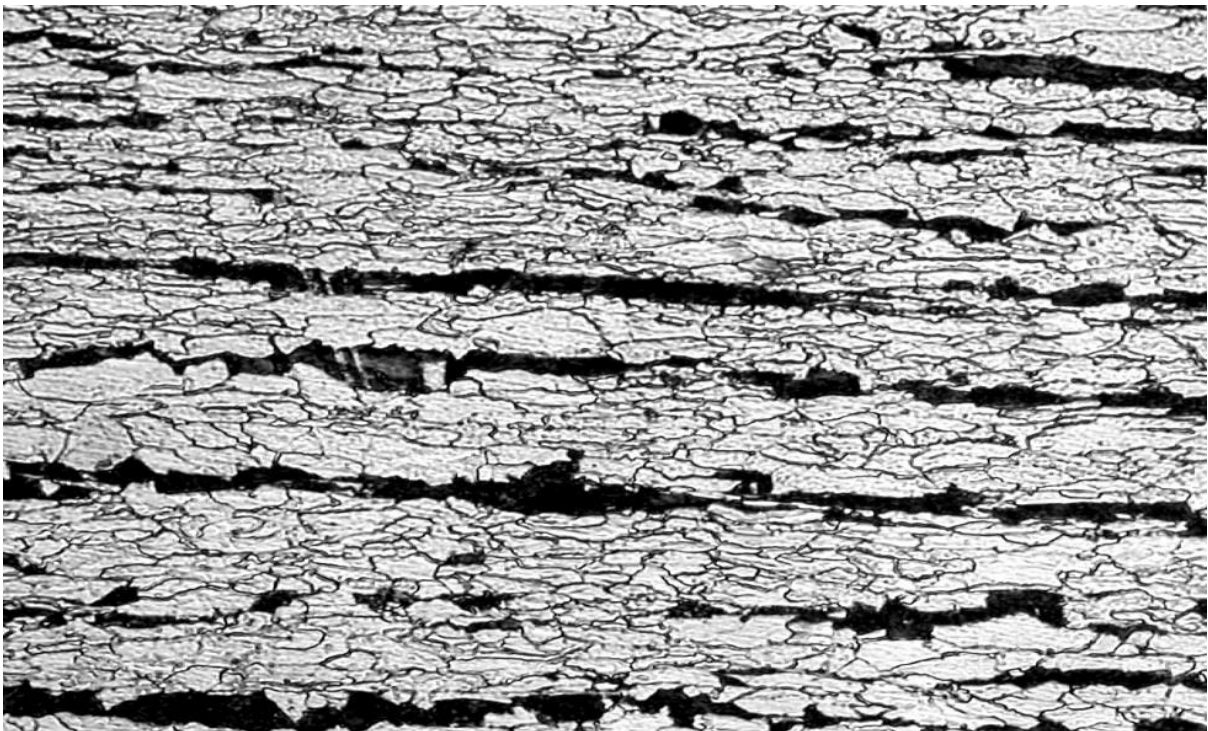


Рис. 3.1. Мікроструктура зразка зі сталевого листа ($\times 200$)

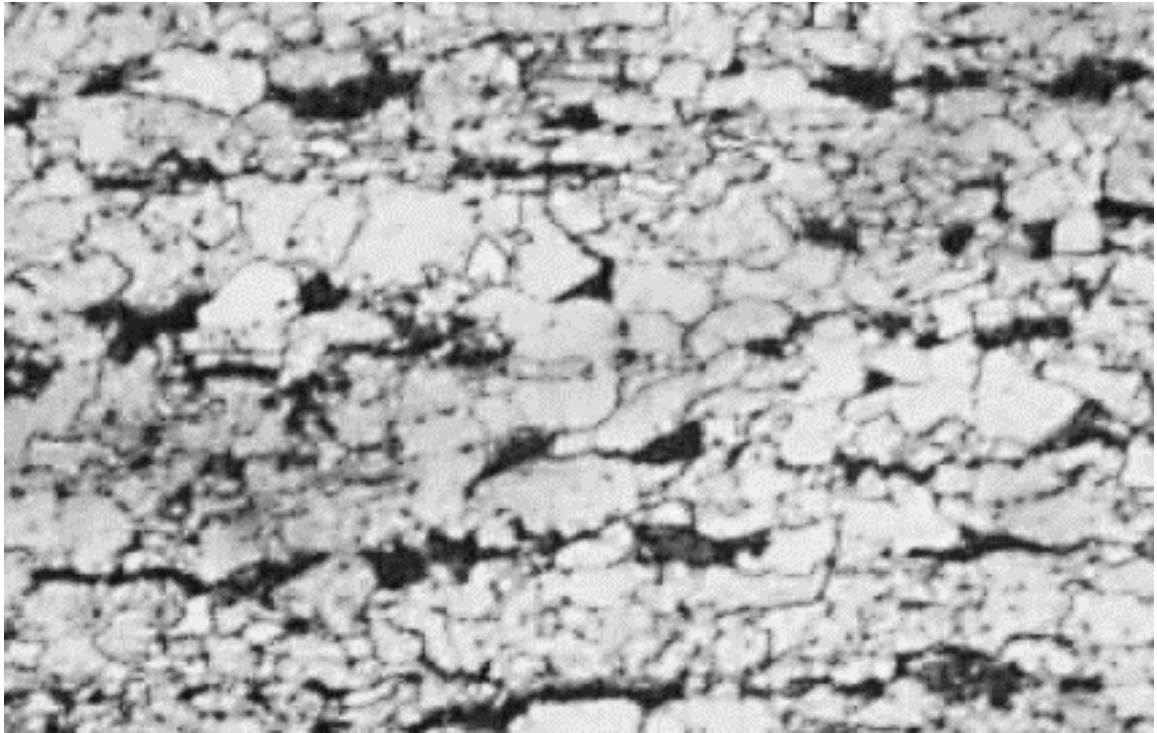


Рис. 3.2. Мікроструктура зразка експлуатованої труби (×320)

3.2. Електрохімічні дослідження.

Потенціал корозії зразка з листа зі сталі X70 у розчині NS4 становить -0,780 мВ, експлуатованої труби – позитивніше на 40 мВ, -0,740 В (рис. 3.3). Анодні нахили дорівнюють 0,036 та 0,063 В. Граничний дифузійний струм відновлення кисню становить 0,128 та 1,69 А/м² для зразків з листа та експлуатованої труби, відповідно (рис. 3.4). Нижчі значення граничного дифузійного струму свідчать про меншу швидкість корозії зразків з листа. Швидкість корозії, визначена з поляризаційних кривих, дорівнює 0,033 та 0,01 А/м², відповідно.

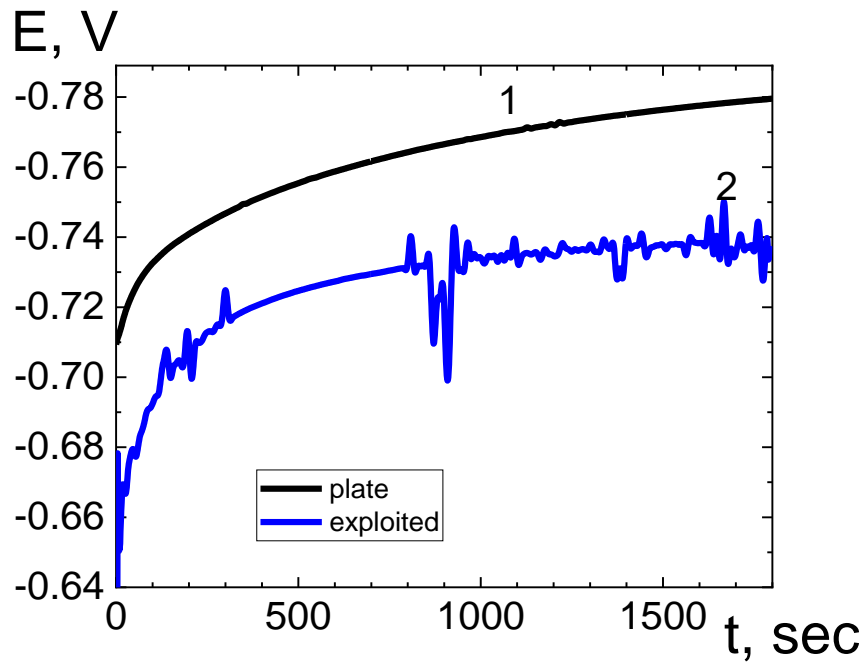


Рис. 3.3. Потенціали корозії сталі X70 у розчині NS4: 1 – зразок зі сталевго листа; 2 – зразок тривалоексплуатованої труби.

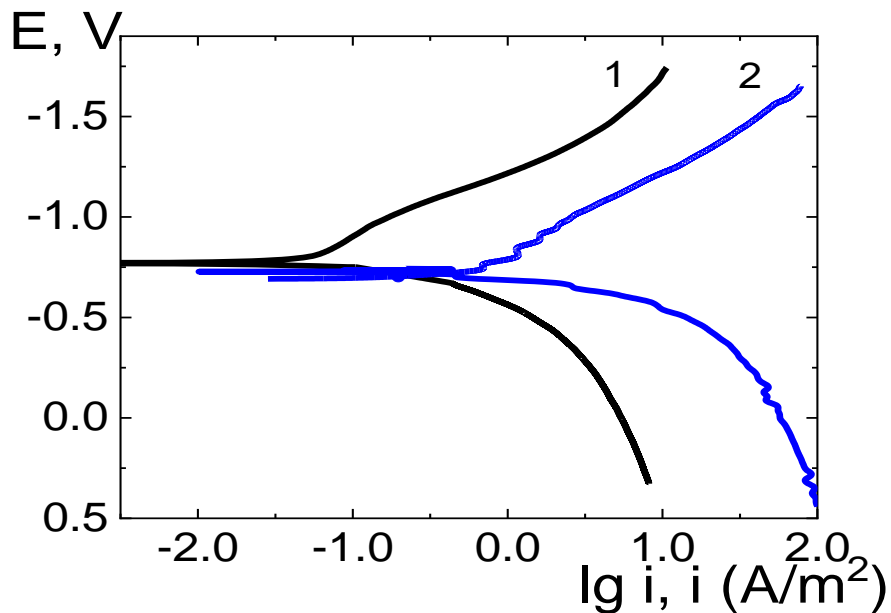


Рис. 3.4. Поляризаційні криві (б) сталі X70 у розчині NS4: 1 – зразок зі сталевго листа; 2 – зразок тривалоексплуатованої труби.

3.3. Дослідження електролітичного наводнювання.

Електролітичне наводнювання сталей вивчали за потенціалів пасивації, визначених з області стійкої пасивації з анодних поляризаційних кривих (рис. 3.5 - 3.6), які встановлювали на анодній стороні сталевого зразка, відповідно - 0,250 В для сталевого листа та 0,2 В для експлуатованої труби.

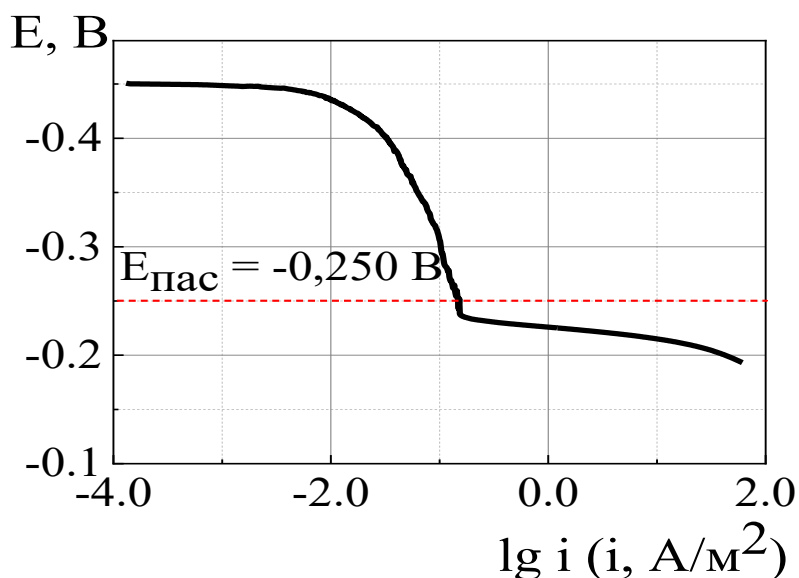


Рис.3.5. Анодна поляризаційна крива на зразку зі сталі X70 в 0,1 М NaOH та потенціал пасивації в камері окиснення (лист)

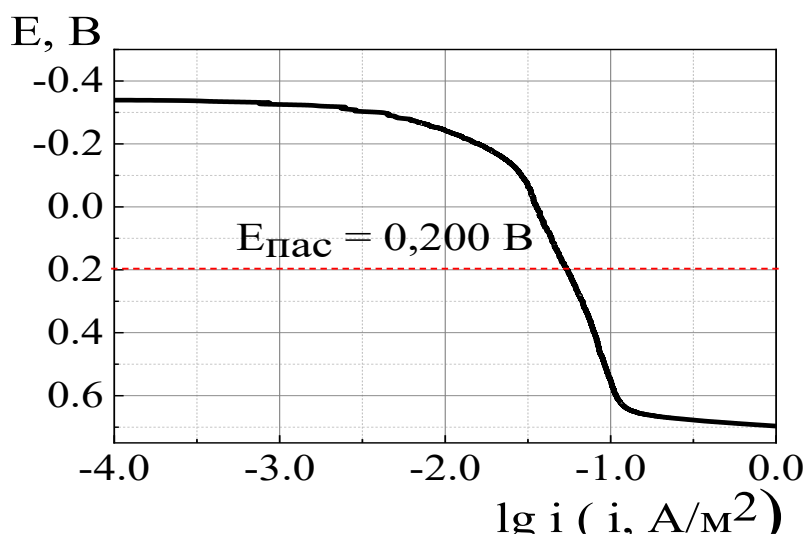


Рис. 3.6. Анодна поляризаційна крива на зразку зі сталі X70 в 0,1 М NaOH та потенціал пасивації в камері окиснення (експлуатована труба)

За потенціалу поляризації $-0,75$ В (рис. 3.7 – 3.8) на поверхні сталі (як для зразків з листа, так і для експлуатованої труби) з боку окислювальної камери значення фонових струмів впродовж всього часу вимірювань продовжувало зменшуватися. Це свідчило про те, що за таких потенціалів водень в сталь не проникає.

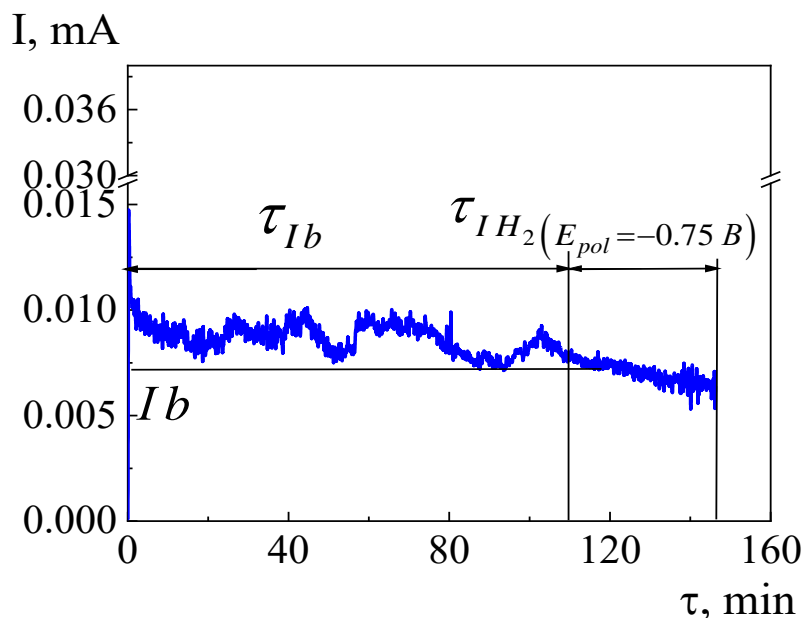


Рис. 3.7. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок зі сталевого листа) за потенціалу поляризації $-0,75$ В

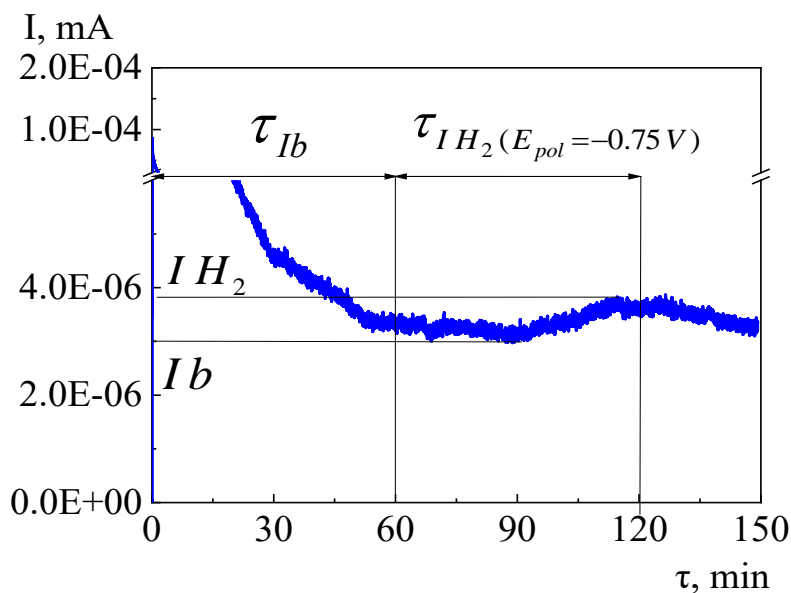


Рис. 3.8. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок тривалоексплуатованої труби) за потенціалу поляризації $-0,75$ В

Для зразків з листа підвищення струму в анодній камері почалося за потенціалу $-0,95$ В (рис. 3.9). Стаціонарний струм наводнювання становив $3,3 \cdot 10^{-6}$ А, концентрація водню на окислювальній стороні дорівнювала $0,023$ моль/м³, час затримки виходу водню – 10 хв.

За потенціалу поляризації $-1,05$ В для зразка зі сталевго листа (рис.3.10) при встановленні фонового значення струму спостерігали стрибкоподібні підвищення струму проникнення водню; значення струмів склали $0,0079$ мА та $0,0160$ мА. Концентрації водню на поверхні зразка в камері окислення, яка відповідала цим струмам, становила $0,057$ моль/м³ та $0,114$ моль/м³.

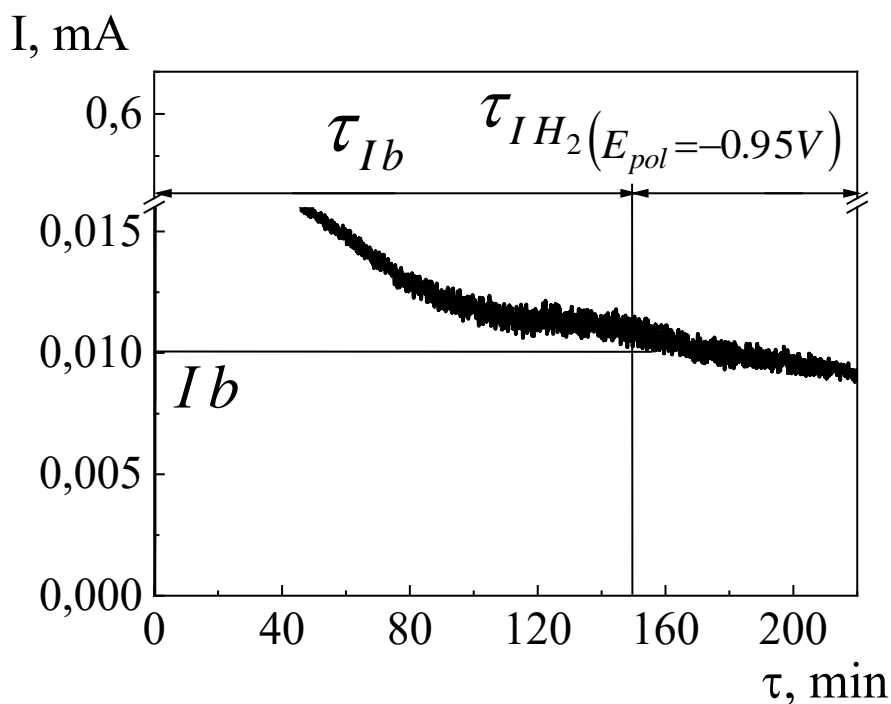


Рис. 3.9. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок зі сталевго листа) за потенціалу поляризації $-0,95$ В

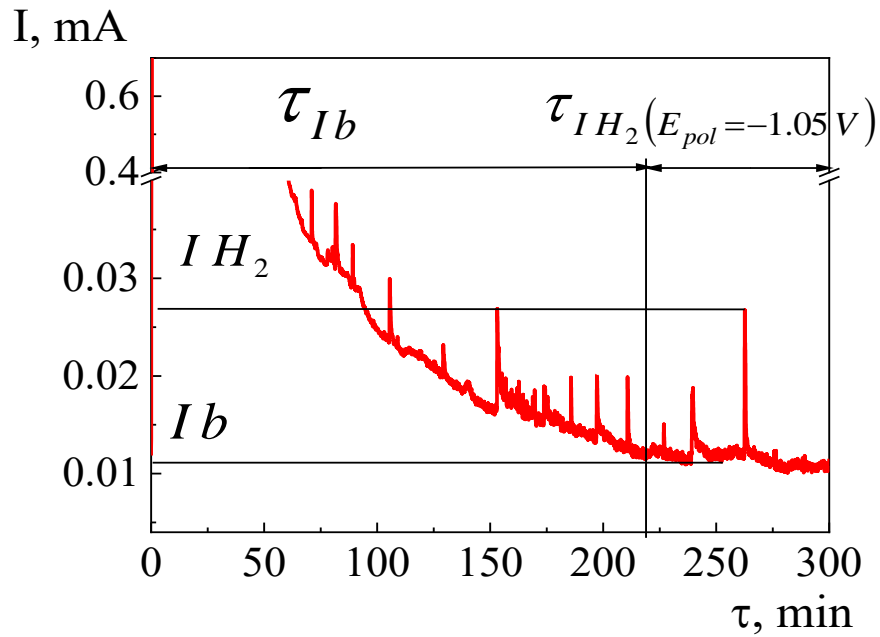


Рис. 3.10. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок зі сталевого листа) за потенціалу поляризації $-1,05$ В

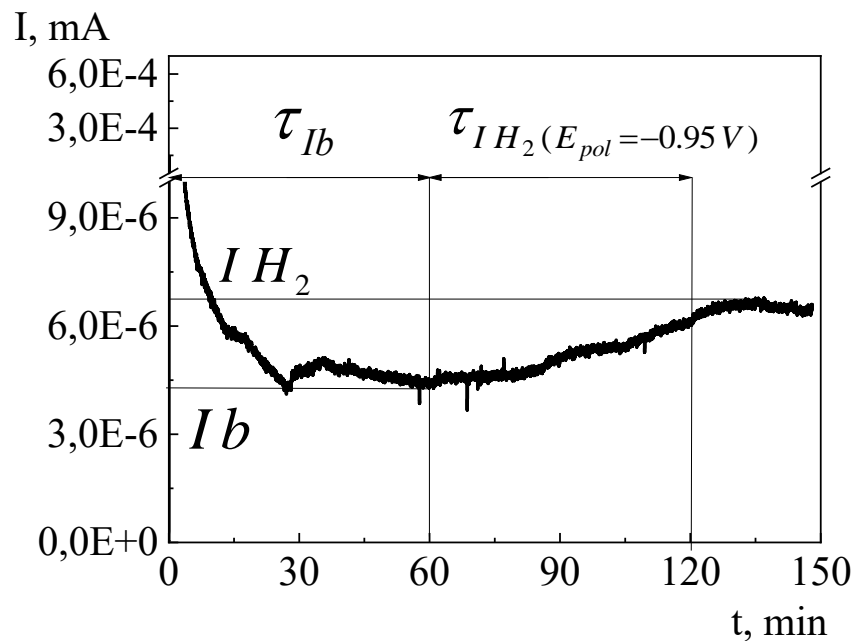


Рис. 3.11. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок тривалоексплуатованої труби) за потенціалу поляризації $-0,95$ В

Для зразків з експлуатованої труби за потенціалу $-0,95$ В збільшення струму відносно фонового значення становило $2,51 \cdot 10^{-6}$ А (рис. 3.11), що відповідало концентрації водню $0,0191$ моль/м³. Час затримки виходу водню складав 25 хв. За потенціалу $-1,05$ В (рис. 3.12), струм наводнювання зріс до $3,17 \cdot 10^{-6}$ А, що відповідало концентрації водню $0,0241$ моль/м³. Час затримки виходу водню дорівнював 6 хв.

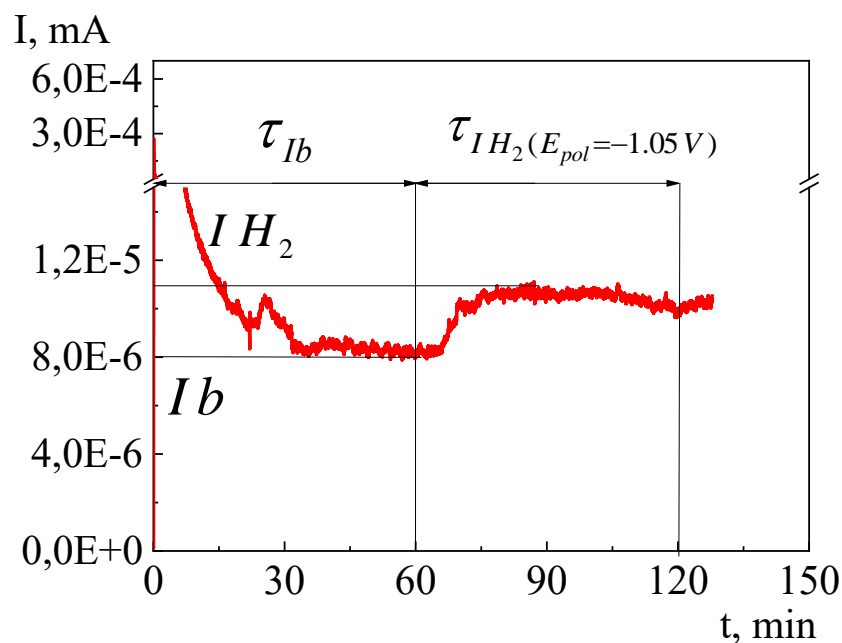


Рис. 3.12. Зміна струму на сталі X70 в камері окислення в розчині NS4 (зразок тривалоексплуатованої труби) за потенціалу поляризації $-1,05$ В

Встановлено, що для обох видів зразків концентрація водню, що проникає в сталь при катодній поляризації, немонотонно зростає із зміщенням потенціалу від $-0,75$ В до $-1,05$ В. Ці потенціали відповідають мінімальному та максимальному захисному потенціалам, що застосовуються для катодного захисту магістральних газопроводів від корозії. Відзначено, що наводнювання зразків експлуатованої сталі починається за нижчого потенціалу катодної поляризації, ніж зразків зі сталевих листа: за $-0,95$ В та

-1,05 В, відповідно. Концентрація водню, що дифундує в сталь, для зразків з листа змінюється в ряду $0 \rightarrow 0 \rightarrow 0,057$ моль/м³ [52], для зразків з експлуатованої труби – $0 \rightarrow 0,019 \rightarrow 0,024$ моль/м³.

Після електролітичного наводнювання змінюються електрохімічні властивості та схильність до корозійного розтріскування зразків обох видів, зокрема потенціал при нульовому струмі, визначений з поляризаційних кривих (рис. 3.13 – 3.14). Отже, при збільшенні потенціалу катодної поляризації в ряду **-0,75 В → -0,95 В → -1,05 В** для зразків з листової сталі потенціал при нульовому струмі змінюється в послідовності **-0,735 В → -0,792 В → -0,862 В**, а для зразків експлуатованої труби – **-0,738 В → -0,719 В → -0,704 В** (табл. 3).

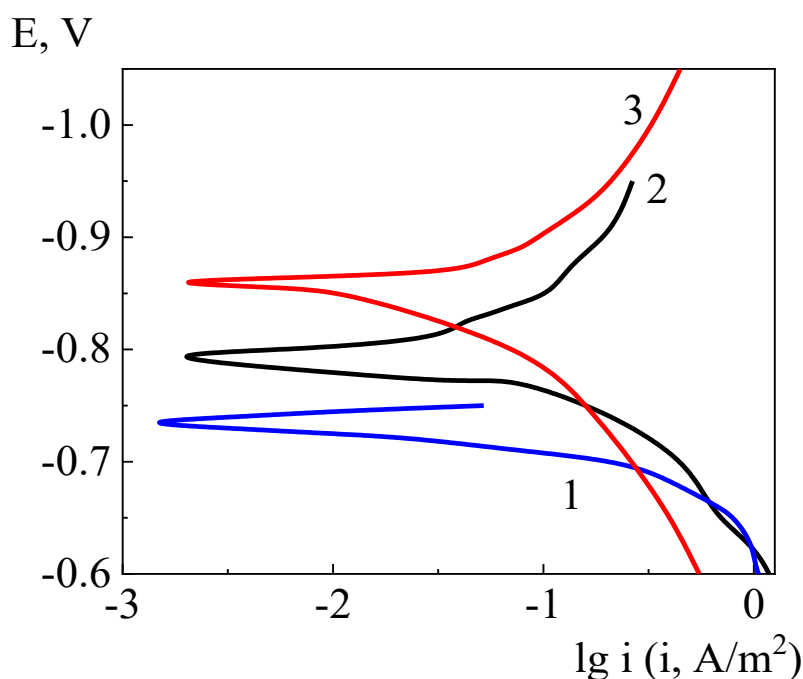


Рис. 3.13. Поляризаційні криві на сталі X70 після дослідження наводнювання за потенціалів катодної поляризації -0,75 В (1), -0,95 В (2) та -1,05 В (3), (зразок зі сталевго листа); швидкість розгортки 0,5 В/с.

Висловлено припущення, що у серії досліджень сталевго листа утворений за катодної поляризації водень залишається у розчині біля поверхні та не дифундує в сталь, викликаючи окрихчення її біляповерхневого

шару, що сприяє зміщенню до від'ємніших значень потенціалу при нульовому струмі. А у випадку зразків з експлуатованої труби частина утвореного водню дифундувала в сталь, тому й потенціал при нульовому струмі набув позитивнішого, ніж для вищезазначених зразків, значень.

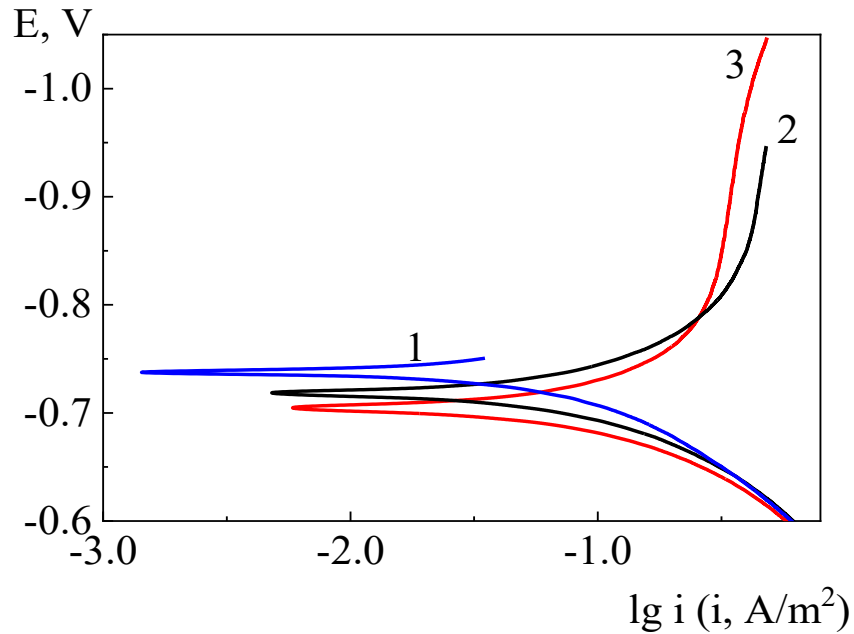


Рис. 3.14. Поляризаційні криві на сталі X70 після дослідження наводнювання за потенціалів катодної поляризації -0,75 В (1), -0,95 В (2) та -1,05 В (3), (зразок тривалоексплуатованої труби), швидкість розгортки 0,5 В/с.

Таблиця 3. Зміна потенціалу при нульовому струмі досліджених зразків після наводнювання

Потенціал поляризації під час наводнювання, В	Потенціал при нульовому струмі, В	
	Сталевий лист	Експлуатована труба
-0,75	-0,735	-0,738
-0,95	-0,792	-0,719
-1,05	-0,862	-0,704

3.4. Вольтамперометричне визначення діапазону зміни механізму корозійного розтріскування.

Згідно з літературними даними [53] під час розвитку корозійного розтріскування сталі кінчик тріщини завжди знаходиться в активному електрохімічному стані. Навпаки, стінки тріщини вкриті шарами продуктів корозії, що є наслідком електрохімічної реакції у квазістабільному стані. Різниця електрохімічних станів у вершині тріщини та стінці тріщини є причиною спільного впливу водню та анодного розчинення на процес корозійного розтріскування.

В процесі утворення нової тріщини, електроліт негайно потрапляє всередину до її вершини, і наведений потенціал починає заряджати подвійний електричний шар та катодно поляризувати поверхню. Вважають, що катодна поляризація у вершині тріщини нижче, ніж поза тріщиною, яка рівномірно поляризована при наведенні катодного потенціалу.

В роботі [53] запропоновано теоретичну модель, відповідно до якої стан у вершині тріщини при розвитку корозійного розтріскування можна змоделювати на свіжозачищеній поверхні металу в корозивному середовищі шляхом порівняння поляризаційних кривих, знятих з повільною та швидкою швидкістю розгортки потенціалу. Крива з високою швидкістю сканування потенціалу відображає електрохімічні особливості на вершині тріщини, крива з повільною швидкістю сканування – електрохімічний стан сталі на поверхні без тріщини (рівна поверхня або береги тріщини).

Зазвичай потенціал корозії кривої при повільному скануванні потенціалу позитивніший, ніж при швидкому скануванні, що вказує на більшу ймовірність протікання електрохімічної реакції у вершині тріщини, ніж на ділянці поверхні поза тріщиною через різницю потенціалів поляризації. Отримані та проаналізовані поляризаційні криві з малою та високою швидкостями розгортки потенціалу (рис. 3.15 – 3.16). За потенціалами при

нульовому струмі E_0 визначено області, в яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування сталі X70 з листа та експлуатованої труби.

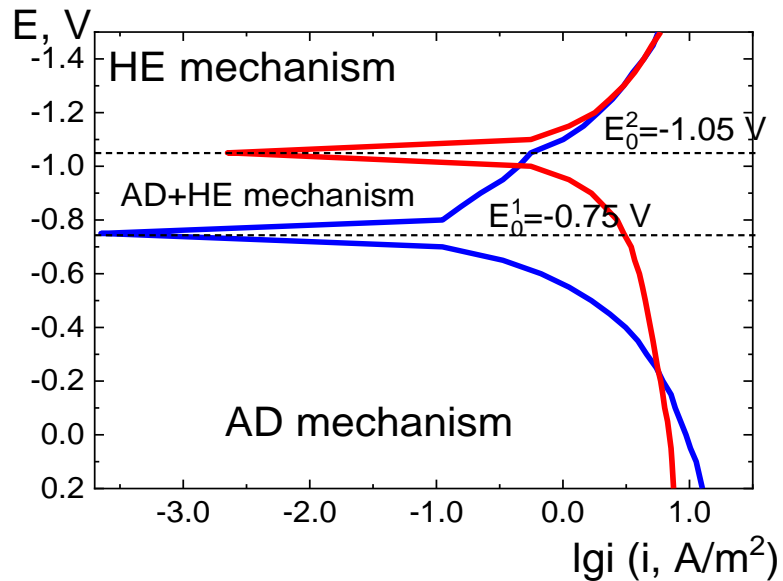


Рис. 3.15. Поляризаційні криві зразків сталі, виміряні за високої (100 мВ/с) та низької (0,5 мВ/с) швидкостей сканування потенціалу в розчині NS4; (зразок зі сталевого листа)

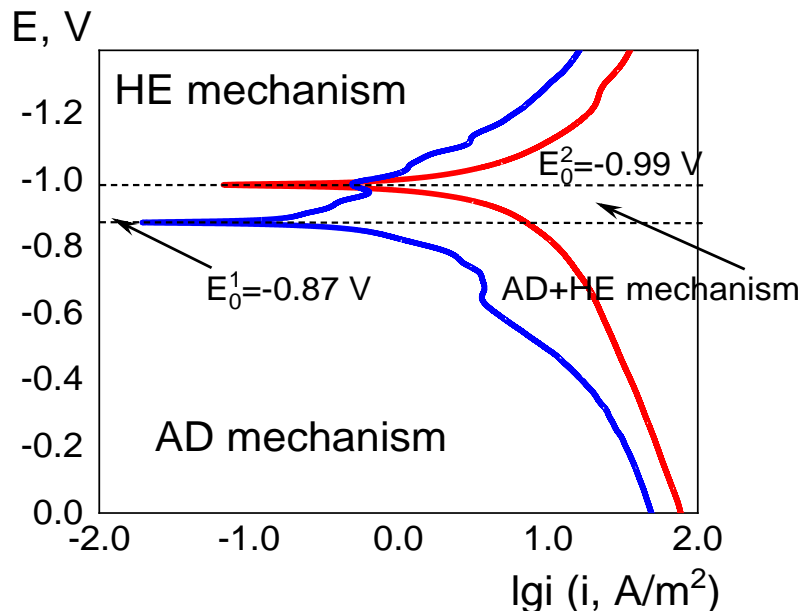


Рис. 3.16. Поляризаційні криві зразків сталі, виміряні за високої (100 мВ/с) та низької (0,5 мВ/с) швидкостей сканування потенціалу в розчині NS4; (експлуатована труба)

Встановили, що потенціали при нульовому струмі для зразків з листа та експлуатованої труби дорівнюють, відповідно: $E_{i=0}^1 = -0,75$ В, $E_{i=0}^2 = -1,05$ В та $E_{i=0}^1 = -0,87$ В та $E_{i=0}^2 = -0,99$ В (рис. 3.15 – 3.16).

Отже для зразків з листа, в діапазоні потенціалів, позитивніших $E_{i=0}^1 = -0,75$ В корозійне розтріскування перебігає за механізмом анодного розчинення, за потенціалів, від'ємніших $E_{i=0}^2 = -1,05$ В – за механізмом водневого розтріскування. В діапазоні потенціалів від $-0,75$ В до $-1,05$ В корозійне розтріскування перебігає за змішаним механізмом – анодного розчинення та водневого окрихчення.

Для зразків експлуатованої труби корозійне розтріскування перебігає за механізмом анодного розчинення, за потенціалів від'ємніших $E_{i=0}^2 = -1,05$ В – за механізмом водневого окрихчення. В діапазоні потенціалів від $-0,75$ В до $-1,05$ В корозійне розтріскування перебігає за змішаним механізмом – анодного розчинення та водневого окрихчення.

Визначено, що ширина області потенціалів, в якій корозійне розтріскування відбувається за змішаним механізмом, менше для експлуатованої труби ніж для сталевого листа, і становить 120 мВ та 300 мВ, відповідно (рис. 3.15, 3.16).

3.5. Корозійно-механічні та фрактографічні дослідження

Лист зі сталі X70

Руйнування зразків з листа на повітрі відбувалося в'язко, видно характерне утягування біля місця розриву та наявність ділянок, що зазнали пластичної деформації, рис. 3.17.

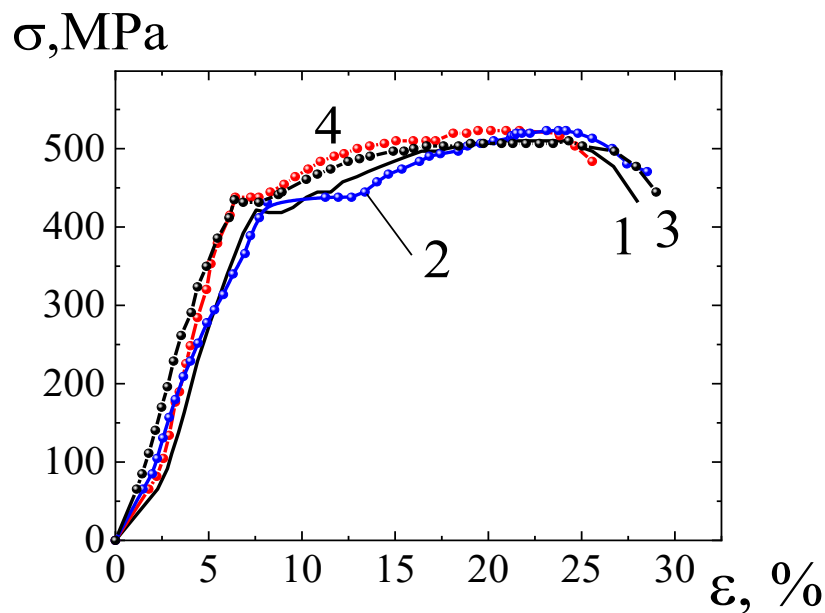


Рис. 3.17. Криві руйнування зразків листа зі сталі X70 у розчині NS4: 1) у повітрі; 2) $E_{\text{пол}} = -0,75 \text{ В}$; 3) $E_{\text{пол}} = -0,95 \text{ В}$; 4) $E_{\text{пол}} = -1,05 \text{ В}$

Відносне подовження складало 28%, відносне звуження – 73,8% (табл. 4).

Таблиця 4. Механічні властивості сталі X70 після тривалої експлуатації й зберігання у повітрі та в модельному ґрунтовому електроді NS4 за різних потенціалів поляризації

Умови випробувань	δ , %	S, мм ²	Ψ , %	K_S	C_0 , моль/м ³	δ , %	S, мм ²	Ψ , %	K_S	C_0 , моль/м ³
	<i>Зразок з листа зі сталі X70</i>					<i>Зразок експлуатованої труби</i>				
Повітря	28,0	7,90	73,8	-	-	19,1	8,79	70,7	0	-
-0,75 В	28,5	9,20	69,4	1,06	0	17,1	13,09	56,4	1,25	0
-0,95 В	29,0	9,12	69,6	1,06	0	15,7	14,23	52,6	1,35	0,019
-1,05 В	24,8	11,2	63,6	1,18	0,057	14,8	16,16	46,1	1,53	0,024

Морфологія зламу на повітрі в'язка (ямкового характеру), розмір ямок, в основному, не перевищує 50 мкм (рис. 3.18):

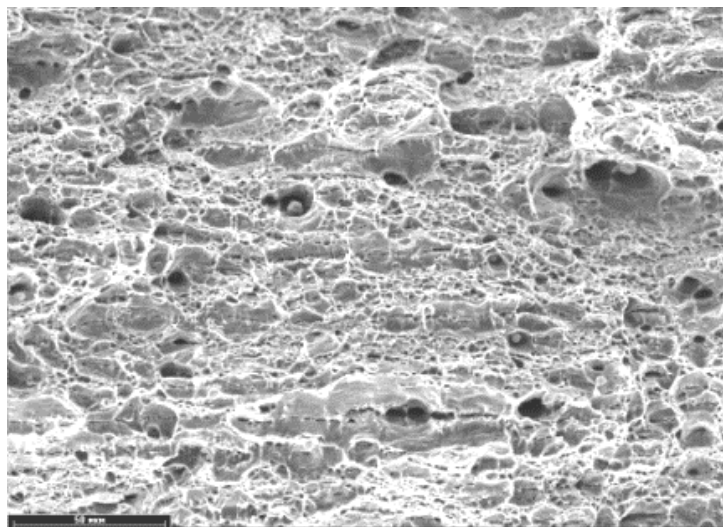


Рис 3.18. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування зразків листа зі сталі у повітрі

За мінімального захисного потенціалу $-0,75$ В руйнування також відбувалося переважно в'язко. Спостерігали незначне зростання відносного подовження до 28,5% та зменшення відносного звуження до 69,4%, (табл. 4). Характер руйнування, як і на повітрі, в'язкий, але візуально видно укрупнення розміру ямок та зменшення їх глибини (рис. 3.19)

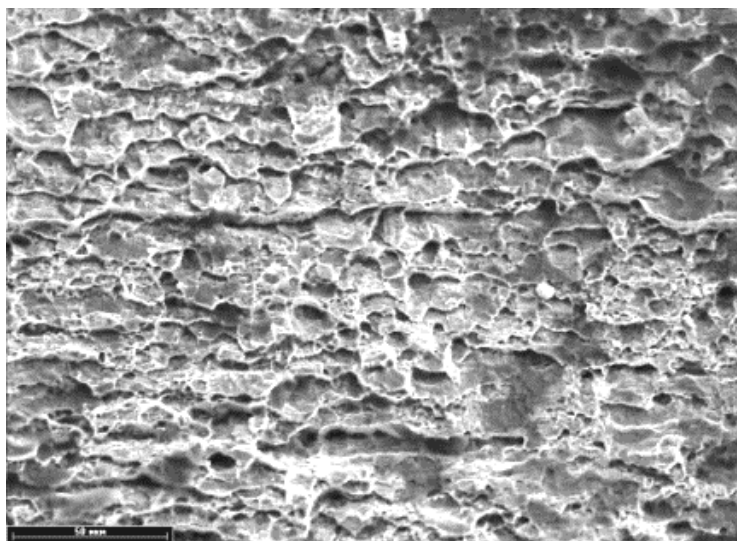


Рис 3.19. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування зразків листа зі сталі за мінімального захисного потенціалу $-0,75$ В

За потенціалу $-0,95\text{ В}$ відносне подовження становило $29,0\%$ та відносного звуження до $69,6\%$, (табл. 4). Характер руйнування, як і на повітрі, в'язкий, але візуально видно укрупнення розміру ямок та зменшення їх глибини, рис. 3.20.

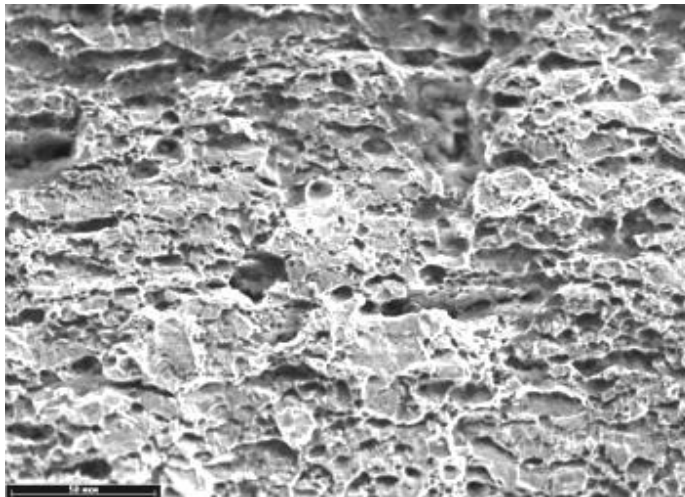


Рис 3.20. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування зразків листа зі сталі за захисного потенціалу $-0,95\text{ В}$

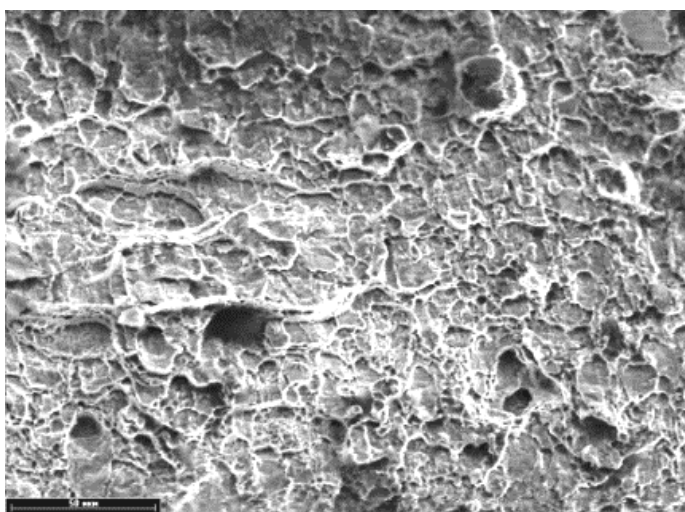


Рис 3.21. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування зразків листа зі сталі за максимального захисного потенціалу $-1,05\text{ В}$

За максимального захисного потенціалу $-1,05\text{ В}$ в руйнуванні відмічено зростання частки крихкого руйнування, відносне подовження зменшилося до $24,8\%$, відносне звуження – до $63,6\%$, коефіцієнт схильності до корозійного

розтріскування 1,13, рис. 3.17 (крива 4). 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. 3.21.

Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування при зміні потенціалу поляризації у ряду $-0,75 \text{ В} \rightarrow -0,95 \text{ В} \rightarrow -1,05 \text{ В}$ змінився відповідно $1,06 \rightarrow 1,06 \rightarrow 1,18$.

Експлуатована труба

Після руйнування у повітрі зразка труби властиве в'язке руйнування: утягування біля місця розриву та наявність ділянок, що зазнали пластичної деформації, рис. 3.22. Відносне подовження після розриву становило 19,1%, площа перерізу – 8,79%, відносне звуження – 70,7% (табл. 4). На поверхні зламу простежуються ямки різних розмірів, є окремі плоскі ділянки крихкого руйнування, рис. 3.23.

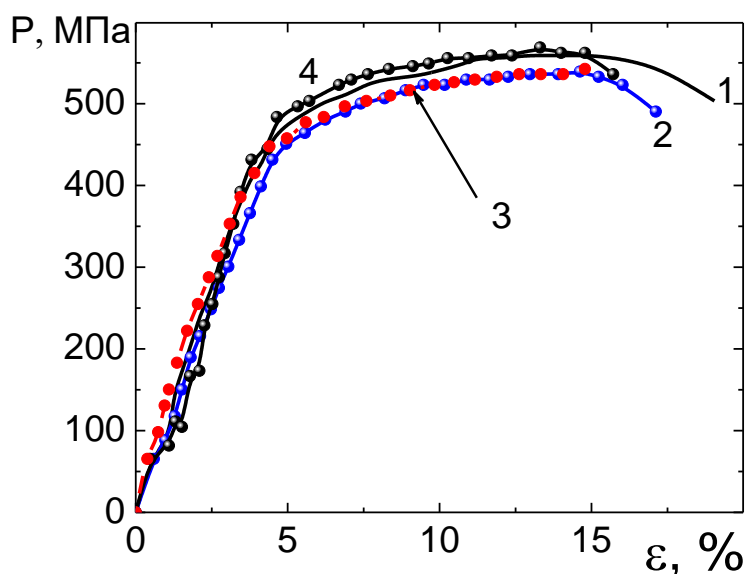


Рис. 3.22. Криві руйнування зразків експлуатованої труби зі сталі X70 у розчині NS4: 1) у повітрі; 2) $E_{\text{пол}} = -0,75 \text{ В}$; 3) $E_{\text{пол}} = -0,95 \text{ В}$; 4) $E_{\text{пол}} = -1,05 \text{ В}$

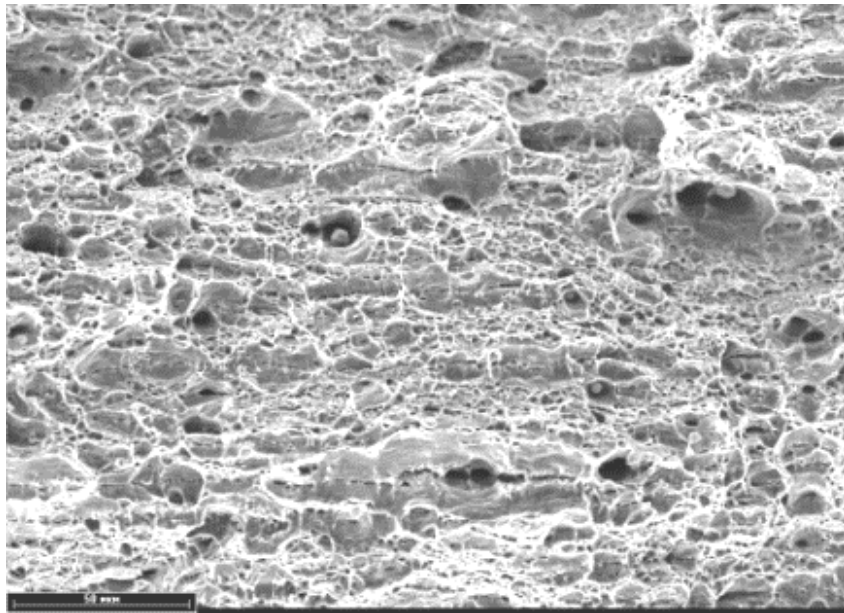


Рис 3.23. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування сталевих зразків, вирізаних з експлуатованої труби у повітрі

На кривих руйнування у розчині за катодної поляризації відмічене зменшення довжини спадних кривих ділянок, що вказує на зміну характеру руйнування під дією корозивного середовища та поляризації. На поверхнях зламів всіх зразків виявлені розшарування, що може бути обумовлено застосованою технологією виготовлення сталі (зокрема контрольованою прокаткою).

Руйнування за мінімального захисного потенціалу $-0,75$ В в'язке, відносне подовження та відносне звуження зменшилися до $17,1$ та $56,4\%$. Характер руйнування, як і у повітрі, в'язкий, але за візуальним оцінюванням встановлено, що частка крихких ділянок не більше 10% , рис. 3.24.

За потенціалу $-0,95$ В спостерігається тенденція до зменшення частки в'язкого руйнування порівняно із повітрям, на що вказує поява східчастоподібних ділянок на лінії розриву, зменшення відносного подовження до $15,7\%$ та відносного звуження до $52,6\%$ (табл. 4). На поверхні зламу біля одної з крайок розриву виявлено протяжну область з плоским характером руйнування, яка відповідає $(30-40)\%$ площі, рис. 3.25.

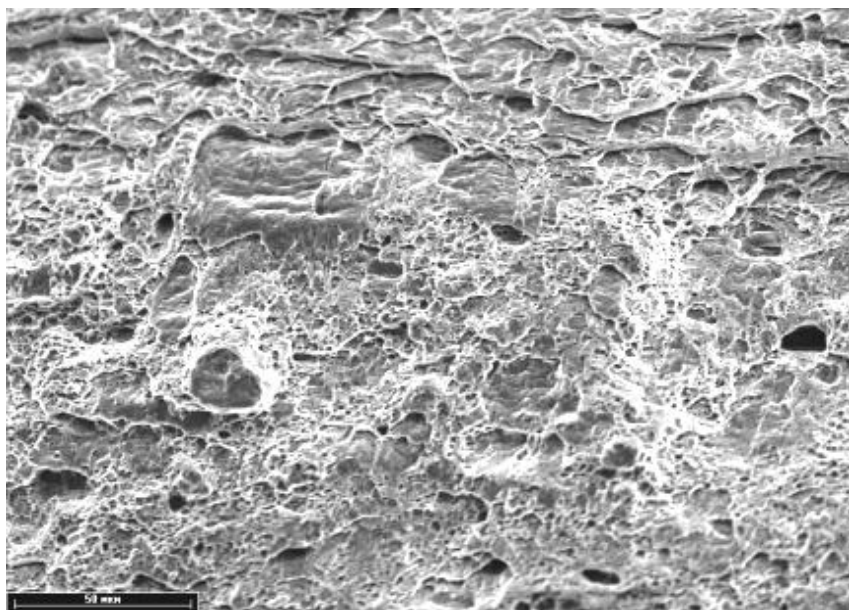


Рис 3.24. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування сталевих зразків, вирізаних з експлуатованої труби за мінімального захисного потенціалу $-0,75\text{ В}$

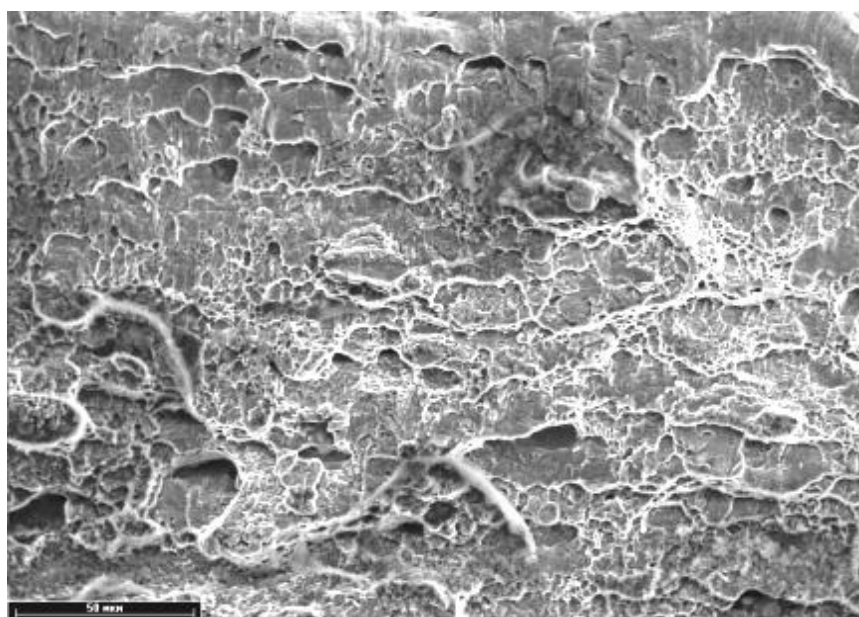


Рис 3.25. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування сталевих зразків, вирізаних з експлуатованої труби за захисного потенціалу $-0,95\text{ В}$

На зразках, випробовуваних за *максимального захисного потенціалу* - 1,05 В зовнішні ознаки руйнування схожі на ті, що властиві для зразка, зруйнованого за потенціалу -0,95 В: відносне подовження та відносне звуження зменшилися до 14,8 та 46,1 % (табл. 4). Для цього зразка на поверхні руйнування виявлені фасетки (елементи поверхні руйнування з чіткими границями, що лежить в одній або близьких площинах) сколу, частка поверхні руйнуванні крихкого характеру становить приблизно (20-30) %, рис. 3.26.

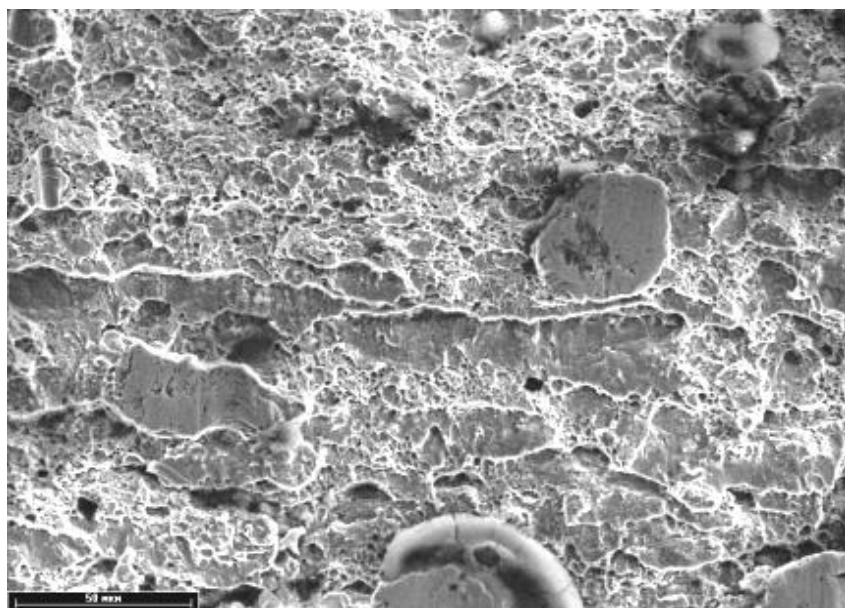


Рис 3.26. SEM зображення морфології поверхні зламу після руйнування сталевих зразків, вирізаних з експлуатованої труби за максимального захисного потенціалу -1,05 В

Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування експлуатованої труби при зміні потенціалу поляризації у ряду -0,75 В → -0,95 В → -1,05 В змінився відповідно 1,25 → 1,35 → 1,53.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що концентрація водню, що проникає в сталь при катодній поляризації обох видів зразків, немонотонно зростає із зміщенням потенціалу від $-0,75$ В до $-1,05$ В: наводнювання зразків експлуатованої сталі починається за нижчого захисного потенціалу, ніж зразків зі сталевого листа: за $-0,95$ В та $-1,05$ В, відповідно. Концентрація водню, що дифундує в сталь, для зразків з листа змінюється в ряду $0 \rightarrow 0 \rightarrow 0,057$ моль/м³, для зразків з експлуатованої труби – $0 \rightarrow 0,019 \rightarrow 0,024$ моль/м³.

2. Визначено, що після електролітичного наводнювання змінюються електрохімічні властивості зразків обох видів. При збільшенні потенціалу катодної поляризації в ряду $-0,75$ В \rightarrow $-0,95$ В \rightarrow $-1,05$ В для зразків з листової сталі потенціал при нульовому струмі змінюється, у послідовності $-0,735$ В \rightarrow $-0,792$ В \rightarrow $-0,862$ В, а для зразків експлуатованої труби – $-0,738$ В \rightarrow $-0,719$ В \rightarrow $-0,704$ В.

3. Як наслідок перебігу процесу дифузії водню в сталь спостерігали підвищення схильності до корозійного розтріскування зразків з експлуатованої труби порівняно із зразками з листової сталі. Коефіцієнт схильності до корозійного розтріскування K_S для листа зі сталі змінювався менш інтенсивно, ніж для зразків з експлуатованої труби, відповідно: $1,06 \rightarrow 1,06 \rightarrow 1,18$ та $1,25 \rightarrow 1,35 \rightarrow 1,53$.

4. Таким чином, встановлено підвищення схильності до електролітичного наводнювання зразків тривалоексплуатованого в умовах комплексного протикорозійного захисту магістрального газопроводу порівняно із зразками зі сталевого листа, і як наслідок – підвищення схильності до корозійного розтріскування.

ВИСНОВКИ

1. Згідно з аналізом останніх літературних джерел з проблеми корозії промислових газопроводів, показано, що електролітичне наводнювання труб в умовах катодного захисту викликає розтріскуючу корозію, яка є небезпечною для тривалої експлуатації газопроводів. Найвні дослідження присвячені, в основному, впливу тривалої експлуатації труб на механічні властивості сталей, з яких вони вироблені. Бракує даних про вплив електролітичного наводнювання на розтріскуючу корозію, тому дана робота є актуальною.

2. Для вирішення поставленого завдання застосовані методи потенціометрії, вольтамперометрії, растрової електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії, методи дослідження електролітичного наводнювання сталі та корозійно-механічних випробувань зразків на схильність до корозійного розтріскування.

3. В роботі експериментально досліджено і визначено:

досліджено схильність до електролітичного наводнювання зразків сталевого листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70;

визначено, як змінюються потенціал при нульовому струмі після електролітичного наводнювання зразків сталевого листа та експлуатованого газопроводу;

визначено діапазони зміни механізму корозійного розтріскування зазначених зразків;

досліджена та порівняна схильність до корозійного розтріскування в залежності від електролітичного наводнювання зразків сталевого листа та труби експлуатованого магістрального газопроводу зі сталі X70;

встановлено підвищення схильності до електролітичного наводнювання зразків тривалоексплуатованого в умовах комплексного протикорозійного захисту магістрального газопроводу порівняно із зразками

зі сталевих листів, і як наслідок – підвищення схильності до корозійного розтріскування.

4. Накопичення нових даних щодо схильності сталей у різному стані (лист, тривалоексплуатовані труби) до корозійного розтріскування необхідні для оптимізації заходів захисту від корозії та безпечної експлуатації газопроводів України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Nyrkova, L., Osadchuk S., 2023. Stress-corrosion cracking of the steels of main gas pipeline: assessment and prevention. *Naukova dumka*. 216 p. <https://doi.org/10.15407/978-966-00-1845-7>
2. Nyrkova, L., 2020, Stress-corrosion cracking of pipe steel under complex influence of factors, *Engineering Failure Analysis*, 116, 104757. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104757>
3. Laureys, A., Depraetere, R., Cauwels, M., Depover, T., Hertelé, S., & Verbeken, K., 2022, Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 104534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104534>
4. Shirband, Z., Shishesaz, MR., & Ashrafi, A, 2011, Hydrogen degradation of steels and its related parameters, a review, *Phase Transitions*, vol. 84, iss. 11-12, pp. 924-943. <https://doi.org/10.1080/01411594.2011.561774>
5. Rybakov, AA., Goncharenko, LV, Filipchuk, TN, Lokhman, IV, Burak, IZ, 2014, Reasons of stress corrosion failure of erection girth joint of main gas pipeline, *The Paton Welding Journal*, No 3, pp. 49-52. <https://doi.org/10.15407/tpwj2014.03.09>
6. Polyakov SG, Rybakov AA, 2009, The main mechanisms of stress corrosion cracking in natural gas trunk lines, *Strength of Materials*, No 41, pp. 456–463. <https://doi.org/10.1007/s11223-009-9164-x>
7. Nyrkova, L, Rybakov, A, Goncharenko, L, Osadchuk, S, & Kharchenko Yu, 2023, Analysis of the causes of fracture of the main gas pipeline, *Zaštita materijala*, vol. 64, No. 2, pp. 177-189. <https://doi.org/10.5937/zasmat2302177N>

8. Lu, WC, Wu, JK, 1996, The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels, *Corrosion Science*, vol. 38, pp. 239–245. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00109-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00109-6)

9. Cheng Y. F. Stress corrosion of pipeline / edited by R. Winston. New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2013. 288 P

10. Ратушняк Г. С. Управління змістом проектів із забезпечення надійності зовнішніх газорозподільних мереж: монографія / Г. С. Ратушняк, О. І. Ободянська. – Вінниця, 2014. – 128 с. – ISBN 978-966-641-582-3.

11. Ратушняк Г. С. Оцінка технічного стану сталевих підземних газопроводів з врахуванням впливу блукаючих струмів на інтенсивність електрохімічної корозії / Г. С. Ратушняк, О. І. Ободянська // Нова тема. – 2011. – № 3(29). – С. 42–43.

12. Яворський А. В., Цих В. С., Побережний Л. Я. Корозія прибудинкових газових мереж під дією змінного струму // Electronic archive of Ternopil National Ivan Puluj Technical University. – режим доступу <https://core.ac.uk/download/pdf/161261339.pdf>

13. Ратушняк Г. С. Корозійно-діагностичний моніторинг підземної сталевій газотранспортної мережі / Г. С. Ратушняк, О. І. Ободянська // Вісник машинобудування та транспорту. – 2017. – № 1 (5). – С. 90–98.

14. Борисенко Ю.В. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник. – К. : КНУТД, 2016. – 112 с.

15. Мазур М.П., Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Внутрішньотрубна корозія промислових газопроводів // Electronic archive of Ternopil National Ivan Puluj Technical University. – режим доступу <https://core.ac.uk/reader/60803550>

16. Chu W. Y., Qiao L. J. Hydrogen embrittlement and stress corrosion. Beijing: Science Press. 2013. 116. P. 368.

17. Capelle, J., Dmytrakh, I., & Pluvinage, G. (2010). Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with

different strength. *Corrosion Science*, 52(5), 1554-1559.
doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.011

17. S. Dey, A.K. Mandhyan, S.K. Sondhi, I. Chatteraj, Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media, *Corrosion Science* 48 (2006) 2676–2688.

18. B.T. Lu, J.L. Luo, P.R. Norton, H.Y. Ma, Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH, *Acta Materialia* 57 (2009) 41–49.

19. G.Z. Meng, C. Zhang, Y.F. Cheng, Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 3116–3122.

20. L. Niu, Y.F. Cheng, Corrosion behavior of X-70 pipe steel in near-neutral Ph solution, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8626–8631.

21. B.R. Linter, G.T. Burstein, Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions, *Corrosion Science* 41 (1999) 117–139.

22. 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. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.167

23. W.C. Luu, J.K. Wu, The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels, *Corrosion Science* 38 (1996) 239–245.

24. Gyu Tae Park, Sung Ung Koh, Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim, Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, *Corrosion Science* 50 (2008) 1865–1871.

25. A.-M. Brass, J. Chene, Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy Cr–Mo steels, *Corrosion Science* 48 (2006) 481–497.

26. B.T. Lu, J.L. Luo, P.R. Norton, H.Y. Ma, Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH, *Acta Materialia* 57 (2009) 41–49.

27. 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. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.120124](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120124).

28. 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. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2008.09.020](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.020)

29. 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. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.08.118](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.118)

30. 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. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.09.214](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.214)

31. 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. DOI: [10.1016/j.corsci.2017.11.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.013)

32. 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. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.167>.

33. Dey, S, Mandhyan, AK, Sondhi, SK, Chatteraj, I, 2006, Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media, *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2676–2688. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.003>

34. Lu, BT, Luo, JL, Norton, PR, Ma, HY, 2009, Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH, *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 41–49.

35. Meng, GZ, Zhang, C, Cheng, YF, 2008, Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution, *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 3116–3122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.026>

36. Nykyforchyn, HM, 2011, Specific features of hydrogen-induced corrosion degradation of steels of gas and oil pipelines and oil storage reservoirs, *Materials Science*, vol. 47, pp. 127–136. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9390-9>

37. Kryzhaniv's'kyi, EI, Nykyforchyn HM, 2013, Corrosion-hydrogen degradation of gas transport systems, *Scientific Notes*, vol. 41, iss. 1, pp. 148-153.

38. Paton, BE, Semenov, SE, Rybakov, AA, Vasilenko, SK, Vasilyuk, VM, 2000, Ageing and procedure of evaluation of the state of metal of the main pipelines in service, *The Paton welding journal*, No. 7, pp. 2-20.

39. Semenov, SE, Rybakov, AA, Kirian VI, Filipchuk, TN, Goncharenko, LV, Vasilyuk, VM, Vlasyuk, FS, 2001, Experimental evaluation of the state of metal of long-serviced welded oil pipelines, *The Paton welding journal*, No. 5, pp. 17-21.

40. Semyonov, SE, Rybakov, AA, Goncharenko, LV, Filipchuk, TN, Drogomiretsky, MN, Pedko, BI, 2003, Evaluation of condition of metal of welded pipes of long-operated gas pipelines, *The Paton welding journal*, No. 4, pp. 2-6.

41. Nyrkova, LI, Goncharenko, LV, Rybakov, AO, Osadchuk, SO, Klymenko, AV, & Kharchenko, YV, 2023, Investigation of welded joints of long-term operated gas pipeline controllable rolled X70 steel, *FME Transactions*, vol. 51, iss. 1, pp. 71-80. <https://doi.org/10.5937/fme2301071N>

42. Rahman, KMM, Qin, W, Szpunar, JA, Kozinski, J, Song, M, & Zhu, N, 2021, New insight into the role of inclusions in hydrogen-induced degradation of fracture toughness: three-dimensional imaging and modeling, *Philosophical*

Magazine, vol. 101, iss. 8, pp. 976-996.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2021.1876267>]

43. Peng, Z, Cao, C, Huang, F, Wang, L, Xue, Z, & Liu, J, 2023, Effect of slow strain rates on the hydrogen migration and different crack propagation modes in pipeline steel, *Steel research international*, First published: 11 March.
<https://doi.org/10.1002/srin.202300070>

44. [20] Kryzhanivs'kyi, EI, 2014, Degradation of materials of oil and gas facilities in long-term operation and ways to ensure their operability, *Development of deposits: Collection of sci. works*, vol. 8, pp. 241-253.

45. Krechkovs'ka, HV, Tsyryl'nyk, OT, & Student, OZ, 2019, In-Service Degradation of Mechanical Characteristics of Pipe Steels in Gas Mains, *Strength Materials*, vol. 51, pp. 406–417. <https://doi.org/10.1007/s11223-019-00087-4>

46. Zvirko, OI, 2021, In-Service Degradation of Structural Steels (A Survey), *Materials Sciences*, vol. 57, pp. 319–330. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00547-w>

47. Maruschak, PO., Danyliuk, IM., Bishchak, RT. et al., 2014, Low temperature impact toughness of the main gas pipeline steel after long-term degradation, *Central European Journal of Engineering*, vol. 4, pp. 408–415.
<https://doi.org/10.2478/s13531-013-0178-6>

48. Technical Specification 14-3-995-81. Expanded electric-welded longitudinally welded steel pipes with a diameter of 1420 mm from X70 grade steel.

49. GOST R 9.915-2010 Unified system of corrosion and ageing protection. Metals, alloys, coatings, products. Test methods of hydrogen embrittlement. - Standartinform Publ., 2011, 31 p.

50. DSTU 8972:2019 Steel and alloys. Methods for detection and determination of grain size.

51. GOST 5640-68 Steel. Metallographic method for determination of microstructure of sheds and bands.

52. Nyrkova, LI., Klymenko, AV, Osadchuk, SO, & Kovalenko SYu, 2023, Comparative investigation of electrolytic hydrogenation of pipe assortment steel under cathodic polarization, *International Journal of Hydrogen Energy*, Available online 12 July 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.316>

53. Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. In-situ characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of anX70 steel in a near-neutral pH solution. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 936-938. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.025>