

На правах рукописи

Во Тхань Тьен

**ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ТРУБНОЙ СТАЛИ ОТ  
КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ В  
СЛАБОКИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

специальность 05.17.03

«Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном  
Учреждении Науки высшего профессионального образования «Российский  
Государственный университет нефти и газа имени и.м. ГУБКИНА»

Научный руководитель: **Мурадов Александр Владимирович**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Ваграмян Тигран Ашотович**  
доктор технических наук, профессор  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И.Менделеева

**Игошин Руслан Вячеславович**  
кандидат химических наук

ПАО «Газпром»

Ведущая организация: Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г. в \_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета ВАК Д.002.259.01 в конференц-зале. Учреждения  
Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им.  
А.Н. Фрумкина (119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы РАН (Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д. 002.259.01

кандидат химических наук



Т.Р.Асламазова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) или стресс-коррозия является наиболее опасным видом подземной коррозии трубопроводов высокого давления. Статистика инцидентов в российской газотранспортной системе и мировой опыт эксплуатации магистральных газопроводов свидетельствует о том, что проблема предупреждения КРН внешней стенки трубопроводов остается актуальной, несмотря на определенный прогресс в решении многих организационных и технических вопросов, связанных со снижением риска аварий по причине КРН.

Стресс-коррозионные трещины на внешней стороне трубы появляются под отслоившимся изоляционным покрытием, поэтому электрохимическая защита трубопроводов не может предупредить возникновение и развитие дефектов КРН. Кроме того, выявление и идентификация большинства этих дефектов с помощью автоматизированных средств неразрушающего контроля труб в процессе их переизоляции недостаточно достоверны и трубы с неглубокими дефектами КРН могут оставаться в эксплуатации после ремонта. Следовательно, необходимо искать новые пути борьбы с этим опасным явлением. В этой связи, весьма перспективной представляется задача создания антикоррозионных защитных покрытий нового типа, которые должны не только изолировать металл от воздействия агрессивной среды, но и способствовать предупреждению повторного развития стресс-коррозионных дефектов.

Ингибиторы коррозии (ИК) – это вещества, способные значительно снижать (вплоть до полного предотвращения) скорость коррозии металлов без изменения концентрации в среде коррозивного агента. ИК доказали свою эффективность многолетним применением в различных областях промышленности, связанных с эксплуатацией металлических конструкций, сооружений и аппаратов. В трубопроводном транспорте использование ИК, как правило, направлено на снижение скорости внутренней коррозии на промысловых трубопроводах. Вместе с этим, перспективным направлением является создание ингибированных покрытий с целью консервации стресс-

коррозионных дефектов в тех случаях, когда технологический процесс ремонта труб не гарантирует полного удаления электролита из полости трещин, а также предупреждения их возможного развития в случае нарушения целостности покрытия газопровода в процессе длительной эксплуатации

В настоящее время установлено, что характер КРН трубных сталей определяется, в числе других факторов, составом коррозионной среды. В разбавленных электролитах с рН, близким к нейтральному (рН  $5 \div 7$ ), имеет место преимущественно транскристаллитное растрескивание трубной стали в области потенциалов ее активного растворения. Этот вид КРН характерен для магистральных газопроводов России, Канады и ряда других стран. Однако, до настоящего времени механизм КРН трубных сталей в рН-нейтральных и слабокислых грунтовых электролитах остается дискуссионным. Чтобы понять механизм защитного действия ингибиторов на процесс КРН стали, необходимо предварительно изучить их влияние на кинетику парциальных коррозионных реакций, а электрохимическое поведение трубной стали в ингибированных средах, моделирующих грунтовый электролит, изучено явно недостаточно.

**Цель работы:** установить влияние ингибиторов коррозии, относящихся к различным классам органических веществ, на скорость процесса КРН трубной стали в слабокислом и нейтральном растворах, моделирующих грунтовый (подпленочный) электролит, и определить возможность создания ингибированных покрытий трубопроводов.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи работы:

- показать влияние ингибиторов коррозии, принадлежащих к различным классам органических соединений, на электрохимическое поведение трубной стали в средах, моделирующих грунтовый (подпленочный) электролиты;
- установить влияние природы органических ингибиторов на рост трещин в трубной стали в слабокислом растворе при статической нагрузке и на общую трещиностойкость стали в рН-нейтральном подпленочном электролите;

- показать возможность ингибиторной защиты в интервале температур, отвечающем условиям эксплуатации подземного трубопровода;
- установить кинетику выхода ингибиторов из слоя праймера покрытий в подплёночный электролит;
- определить состав ингибирующих композиций, которые обеспечивают адгезионные свойства изоляции, сопоставимые со свойствами существующих покрытий трубопроводов;
- рекомендовать наиболее перспективных ингибиторных композиций для проведения стендовых и трассовых испытаний.

**Научная новизна.** Впервые проведены систематические исследования влияния ингибиторов коррозии, принадлежащих к различным классам органических соединений, на скорость роста коррозионной трещины и общую трещиностойкость трубной стали X70 в слабокислом и pH-нейтральном модельных грунтовых (подплёночных) электролитах. Определены типы ингибиторов, которые наиболее эффективно тормозят процесс КРН трубной стали в указанных фоновых растворах и в присутствии сульфид ионов.

Впервые установлено, что рост коррозионной трещины в трубной стали в слабокислом (pH 5,5) электролите ускоряется при повышении температуры. Определены формальные величины энергии активации роста трещины в растворах, содержащих и не содержащих сульфид ионы. Показано, что эффективность ингибиторной защиты усиливается с ростом температуры.

Показано, что ведущим механизмом роста трещин в трубной стали в слабокислых электролитах, содержащих различные органические ингибиторы, является локальное анодное растворение металла.

**Практическая значимость.** Разработаны способы оценки выхода ингибирующих агентов из полимерных покрытий в электролит или на поверхность металла.

Проведены сравнительные испытания на адгезионную прочность, водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию покрытий, полученных при существующей технологии изоляции трубопроводов и модифицированных

ингибиторными композициями. Показано увеличение адгезионных характеристик битумно-полимерных покрытий в присутствии кремнийорганических соединений.

Рекомендованы наиболее перспективные ингибиторные композиции, которые обеспечивают высокие антикоррозионные и адгезионные свойства битумно-полимерного и полиуретанового покрытий, для проведения стендовых и трассовых испытаний.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные данные по влиянию ингибиторов коррозии, принадлежащих к различным классам органических соединений, на скорость роста коррозионной трещины и общую трещиностойкость трубной стали X70 в слабокислом и рН-нейтральном модельных грунтовых (подпленочных) электролитах.

2. Температурные зависимости скорости роста коррозионной трещины в трубной стали в слабокислых электролитах.

3. Создание ингибиторных композиций, которые обеспечивают эффективную защиту трубной стали от КРН и адгезионные свойства изоляционных покрытий, удовлетворяющих требованиям ПАО «Газпром».

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на VI Международной научно-технической конференции «Газотранспортные системы: настоящее и будущее (GTS-2015)» 2015 г., М. ПАО «Газпром»; III Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященной 115-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Г.В. Акимова 2016 г; Юбилейной 70-й Международной молодежной научной конференции "Нефть и газ - 2016", приуроченной к III Национальному нефтегазовому форуму. Москва, 2016 г; 71-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2017» . Москва, 2017г.

Исследования по теме работы поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 16-08-00445а «Исследование механизма возникновения и развития коррозионного растрескивания под напряжением конструкционных сталей в природных электролитах и разработка эффективных путей предотвращения растрескивания».

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 3 статьях и 4 тезисах докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы и оглавления. Объем диссертации составляет 167 страниц, включая 50 рисунков, 19 таблиц и 181 ссылку на литературу.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы, ее научная новизна и практическая ценность.

**В первой главе** представлен обзор литературы, в котором освещены современные взгляды на механизм и кинетику КРН трубных сталей. Проанализированы основные факторы, определяющие развитие КРН подземных трубопроводов. Анализ изученной научной литературы показал, что существует принципиальная возможность ингибирования процесса КРН трубной стали, однако нет разработанного метода применения ингибиторной защиты внешней поверхности трубы от коррозионного растрескивания. Обращено внимание на необходимость совместить органические соединения, пригодные для ингибиторной защиты трубных сталей от КРН, с полимерными композициями наружных антикоррозионных покрытий труб. На основании анализа литературных данных определены задачи исследования.

**Во второй главе** описаны использованные материалы, вещества, оборудование, экспериментальные методики.

Скорость роста трещины определялась на образцах из стали класса прочности Х70, вырезанных из трубы производства ХТЗ Ду (1420 x 18,7 мм).

Образцы размерами 200 x 17 x 3 мм вырезали из трубы вдоль осевой линии на расстоянии 120 мм от продольного сварного шва. Предварительно на образцах нарезали концентраторы напряжений треугольной формы глубиной 3 мм. Затем выращивали усталостные трещины глубиной около 5 мм, которые служили инициаторами развития трещин при коррозионных экспериментах. Образцы с трещиной закрепляли в трехэлектродной электрохимической ячейке, которую заполняли исследуемым электролитом. К образцам прикладывали статическую механическую нагрузку. Расчёт коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины ( $K$ ) проводили с использованием выражения для балочных образцов со сквозной боковой трещиной

Скорость роста трещины определяли методом измерения электрического сопротивления образцов в районе трещины в процессе испытаний. Температурная поправка учитывалась путем измерения сопротивления участка образца без трещины. Сопротивление измеряли микроомметром с точностью  $10^{-8}$  Ом.

Испытания методом медленного растяжения (метод SSRT) проводились на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 2,5 мм, изготовленные в соответствии с ГОСТ 1497 – 84. Образцы закреплялись в захватах разрывной машины марки HYBER AB и вместе с захватами погружались в испытательную среду. Скорость растяжения составляла от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-4}$  мм/с. Время опыта при скорости  $2 \cdot 10^{-6}$  мм/с составляло около 10 дней.

После проведения опыта и разрыва образца определяли относительное сужение (RA) рабочей части образца:

$$RA = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $S_0$  - начальная площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;  $S_k$  - площадь поперечного сечения образца после разрыва, мм<sup>2</sup>.

Электрохимические измерения проводили в ячейке Деванатхана - Стахурского на мембранах из стальной (08кп) фольги толщиной 100 мкм.



Потенциодинамические (скорость развертки потенциала 1 мВ/с) поляризационные кривые снимали от  $-0.8$  до  $-0.3$  В при помощи потенциостата IPC – Pro – MF. Скорость внедрения водорода в металл определяли по методу электрохимической десорбции водорода. Значения потенциала даны относительно стандартного водородного электрода.

В качестве фоновых коррозионных сред использовали растворы следующего состава:

- 1) цитратный буфер с pH 5,5 ( $0,1$  М  $C_6H_8O_7$  +  $0,25$  М NaOH +  $0,1$  М KCl);
- 2) смесь синтетического грунтового электролита (NS4) и боратного буфера pH 7,0 ( $0,4$ М  $H_3BO_3$ + $0,01$ М  $Na_2B_4O_7$ ).

В ряде опытов в фоновые растворы добавляли 1-10 мМ  $Na_2S$ , в качестве компонента потенциально активного в отношении КРН стали. В качестве ингибиторов КРН исследовали следующие соединения и их композиции:

1. Азотсодержащие соединения – ИФХАН-29 и его модификации (ИК на основе жирных кислот талового масла), диметилалкилбензиламмоний хлорид (Катамин АБ);
2. Карбоксилаты – алкилкарбоксилат натрия (АКН);
3. ИК на базе фосформолибденовой кислоты (ФМК): ИФХАН-П-3 и ИФХАН-П-8 (ФМК + алициклический амин).
4. Кремнеорганические соединения - алкилтриэтоксисиланы (ВС и АС).

ИК добавлялись в фоновые растворы в концентрациях 1-4% (мас.).

Ряд опытов проводился в растворах, полученных путем экстракции ИК из грунтовки в фоновый раствор 2. Время экстракции составляло от 7 до 91 суток. Использовали битумно-полимерную грунтовку «Деком-Газ» и полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе терморезистивных материалов «РПУ-1001». Концентрацию ИК в водной вытяжке определяли спектрофотометрическим методом.

Контроль адгезионной прочности ингибированной битумно-полимерной композиции «Деком -Газ» проводили по ГОСТ Р 51164 методом отслаивания покрытия от металла под углом  $90^\circ$  и под углом  $180^\circ$  на образцах из стали Х70

размером 100×150×3 мм. Контроль адгезионной прочности ингибированного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» проводили по ГОСТ 32299-2013 на образцах из стали Х70 размером 30×30×3 мм. Определение водостойкости покрытия (адгезионной прочности покрытия после выдержки в воде в течение 1000 часов) проводили методом отслаивания согласно ГОСТ 411 (метод А). Определение стойкости покрытия к катодному отслаиванию (площади отслаивания покрытия при катодной поляризации магниевым протектором) проводили согласно ГОСТ Р 51164.

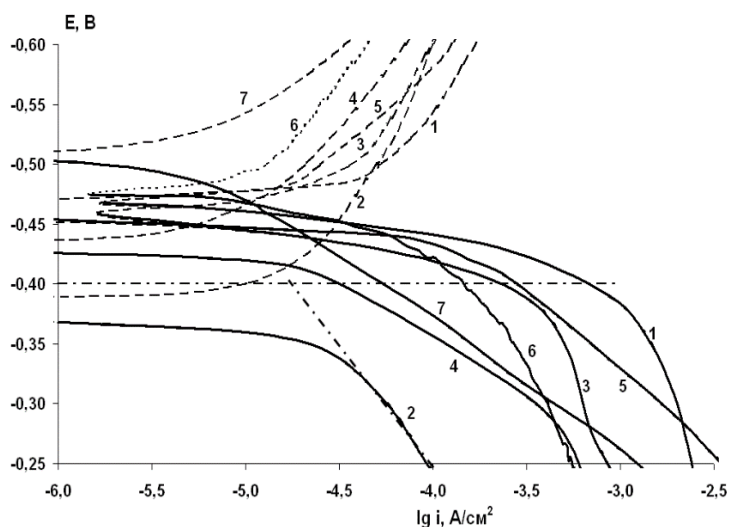
**В третьей главе** представлены основные экспериментальные результаты работы. Данная глава состоит из шести разделов.

В первом разделе приведены результаты изучения влияния органических ингибиторов коррозии электрохимическое поведение трубной стали Х70 и скорость роста трещины в слабокислом (рН 5,5) цитратном буфере (ЦБ).

На рис.1, приведены анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стальной мембране в фоновых растворах (кривые 1) и в присутствии добавок различных ИК. Потенциалы свободной коррозии стали ( $E_{кор}$ ) в этих средах и скорости внедрения водорода в металл ( $i_p$ ) при  $E_{кор}$  также даны в таблице 1. ИК уменьшают анодный ток как в цитратном буфере без добавки сульфида (рис.1), так и в сульфидсодержащей среде (Табл.1). Скорость катодной реакции в присутствии ИК, как правило, тоже уменьшается, а скорость внедрения водорода в металл при  $E_{кор}$  заметно снижается.

Показано, что действие исследуемых компонентов электролита на скорость растворения стали можно оценить при сравнении плотностей анодных токов ( $i_a$ ) в присутствии добавки и в фоновом электролите при  $E = -0,4$ В. Однако в присутствии некоторых ИК, например, ингибитора АКН в «чистом» цитратном буфере (рис.1, кривая 2),  $E_{кор} > -0,4$  В. В таких случаях величину  $i_a$  оценивали путем экстраполяции линейного участка анодной кривой на значение  $E = -0,4$  В (показано штрихпунктирами на рис.1). Величины  $i_a$  в фоновых растворах и с добавками некоторых ИК приведены в таблице 1. Там же даны значения  $E_{кор}$ ,  $i_p$

и  $i_a$ , измеренные в «чистом» цитратном буфере с добавкой смеси Катамина АБ и АКН.



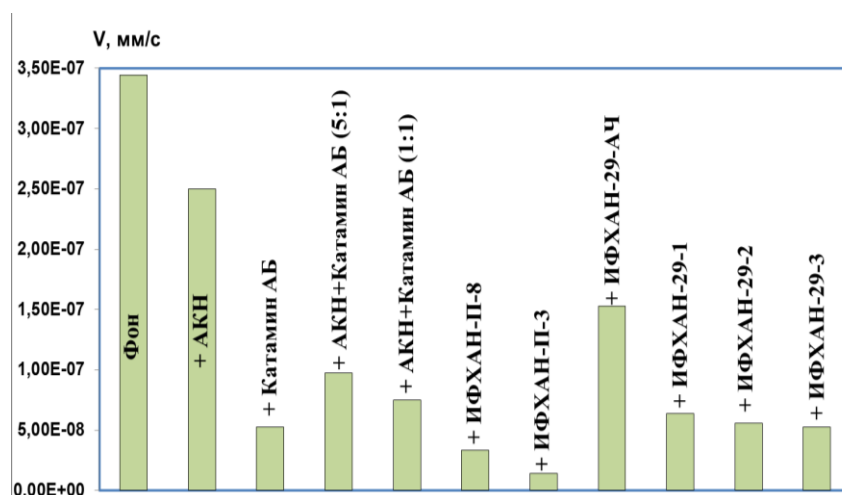
**Рисунок 1.** Анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стали в цитратном буферном растворе. Фоновый раствор (1) и с добавками ингибиторов коррозии: АКН (2), Катамин АБ (3), ИФХАН –П-3 (4), ИФХАН-29-АЧ (5), ИФХАН-29-1 (6), ИФХАН-29-2 (7).

Из полученных данных (рис.1 и таблица 7) следует, что все изученные ИК тормозят как реакцию анодного растворения стали, так и процесс наводороживания металла.

Из Табл. 1 следует, что наименьшие скорости роста трещины в фоновом растворе наблюдаются в присутствии ИФХАН-П-3. Хорошими ингибирующими свойствами в этом фоновом растворе обладает как сам АКН, так и его смесь с Катамином АБ. Трещина растет в сульфидсодержащем фоновом растворе в 2 раза быстрее, чем в «чистом» буфере, но эффективность ИК в присутствии сульфида, как правило, выше (рис. 2). Так, ИФХАН-П-3 уменьшает скорость роста трещины почти в 25 раз, а ИФХАН-П-8 – в 10 раз. Значительно (более, чем в 6 раз) тормозят рост трещины катамин АБ, ИФХАН-29-3, ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-1.

**Таблица 1.** Значения потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ), плотности анодного тока ( $i_a$ ) при  $E=-0,4В$ , плотности тока внедрения водорода в металл ( $i_p$ ) при  $E_{кор}$  и скорости роста трещины ( $V$ ) в трубной стали Х70 в исследуемых средах.

Среда	$E_{кор}, В$	$i_a,$ мкА/см <sup>2</sup>	$i_p,$ мкА/см <sup>2</sup>	$V,$ мм/с
<b>ЦБ рН 5,5</b>	-0,45	460	13	1,64E-07
+ АКН	-0,38	19	7	5,83E-08
+ Катамин АБ	-0,46	213	6,7	1,08E-07
+ АКН+Катамин АБ (5:1)	-0,4	8	7,7	4,44E-08
+ АКН+Катамин АБ (1:1)	-0,43	25	9,7	7,50E-08
+ ИФХАН-П-8	-0,45	21	6,2	7,22E-08
+ ИФХАН-П-3	-0,43	32	6	1,94E-08
+ ИФХАН-29-АЧ	-0,46		8	1,50E-07
+ ИФХАН-29-1	-0,46	281	4	6,94E-08
+ ИФХАН-29-2	-0,51	147	3	8,33E-08
+ ИФХАН-29-3	-0,43	56	3	5,56E-08
<b>ЦБ рН 5,5 + 1мМ Na<sub>2</sub>S</b>	-0,51	690	17	3,44E-07
+ АКН	-0,49	172	15	2,50E-07
+ Катамин АБ	-0,43	3	14	5,28E-08
+ ИФХАН-П-8	-0,38	59	8,7	3,33E-08
+ ИФХАН-П-3	-0,38	15	7	1,39E-08
+ ИФХАН-29-АЧ	-0,495		10	1,53E-07
+ ИФХАН-29-1	-0,46	280	1,5	6,39E-08
+ ИФХАН-29-2	-0,47	13	3,7	5,56E-08
+ ИФХАН-29-3	-0,51	55	5,6	5,28E-08



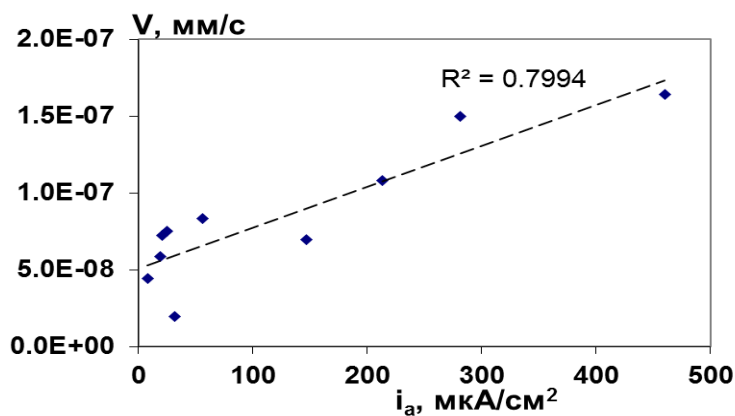
**Рисунок 2.** Скорости роста коррозионной трещины в стали X70 в цитратном буфере с добавкой 1мМ Na<sub>2</sub>S в присутствии различных ингибиторов коррозии.

Таким образом, как и в случае общей коррозии, способность органических соединений тормозить рост трещины зависит от их химической природы и состава коррозионной среды.

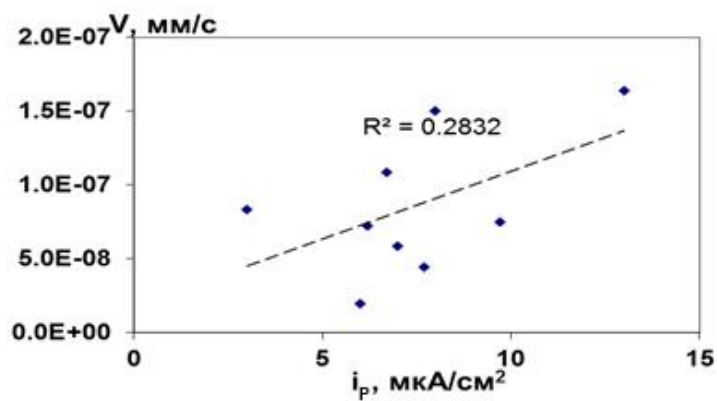
Связь роста трещины со скоростями анодного растворения и наводороживания стали.

На рис. 3 показано изменение величин  $V$  в зависимости от значений  $i_a$  и  $i_p$  в растворах с различными ИК (табл.1). Как видно, скорость роста трещины хорошо коррелирует со значениями плотности анодного тока при  $E=-0,4$  В, измеренными в «чистом» цитратном растворе (рис. 3а) с добавками ИК. Разброс точек на рис. 3 может иметь объективные причины. Прежде всего, рост трещины должен зависеть от скорости локального растворения металла в ее вершине, а величина  $i_a$  рассчитывается на геометрическую площадь электрода и не учитывает часть поверхности, которая может быть блокирована осадком продуктов коррозии, в частности, осадком плохо растворимого сульфида железа. Этот эффект может занижать величины  $i_a$ , особенно при больших скоростях растворения железа. Тем не менее, и при малых значениях  $i_a$  зависимости  $V$  от  $i_a$  явно не могут быть линейно экстраполированы в начало координат: при  $i_a$  стремящейся к нулю рост трещины продолжается. Возможно, это связано с медленной адсорбцией частиц ИК на стали. В отличие от электрода, на котором

были измерены плотности анодного тока, металл в вершине растущей трещины подвержен пластической деформации, следовательно, постоянно возникают участки свежесформированной поверхности металла и требуется определенное время для заполнения этой поверхности частицами ингибитора. В результате, скорость локального растворения металла в вершине трещины может существенно превышать измеренные значения  $i_a$ .



(а)



(б)

**Рисунок 3.** Зависимости скорости роста коррозионной трещины в стали X70 от плотности анодного тока при потенциале -0,4 В (а) и скорости внедрения водорода в сталь (б) в цитратном буфере с добавками ингибиторов коррозии.

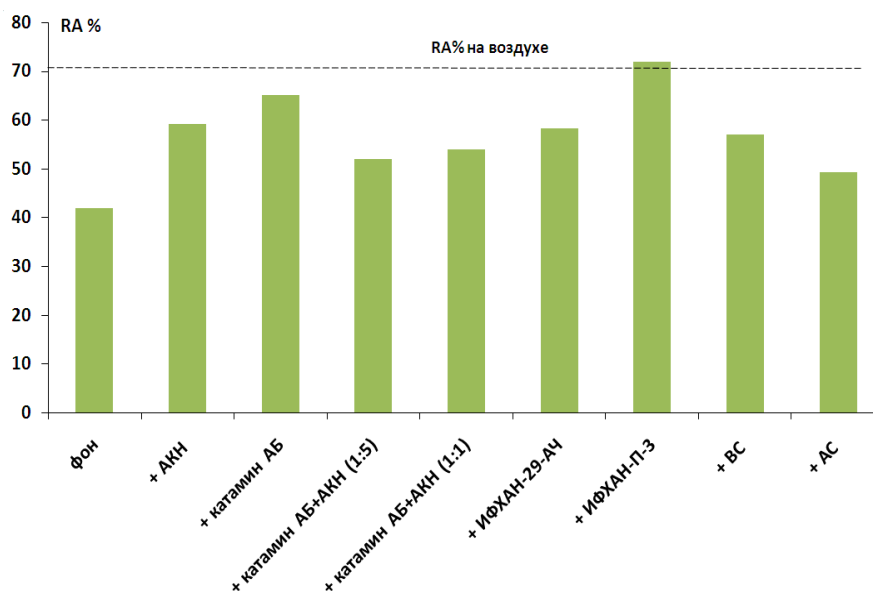
Другой причиной отличия от нуля скорости роста трещины при  $i_a \rightarrow 0$  могло бы быть влияние абсорбированного металлом водорода. Однако корреляция между величинами  $V$  и  $i_p$  слабая (рис. 3б), и наличие этой

зависимости связано, очевидно, с тем, что все изученные ИК тормозят не только анодное растворение стали, но и процесс внедрения водорода в металл (табл. 1).

Во втором разделе представлены данные о влиянии органических ингибиторов коррозии на трещиностойкость трубной стали X70 в нейтральной среде. Испытания в растворе NS4 в наибольшей степени соответствуют условиям протекания КРН трубных сталей в условиях эксплуатации трубопроводов.

При растяжении образца стали X70 в воздушной среде характеристики пластичности металла имеют высокие значения:  $RA \approx 71\%$ . Скорость растяжения образца была определена как  $2 \cdot 10^{-6}$  мм/час, так как при этой скорости достаточно хорошо проявляется влияние среды на характеристики разрушения. При большей скорости растяжения образца процесс его разрушения определяется только механическими свойствами стали материала и не зависит от коррозионной среды, а при меньшей скорости растяжения эксперименты становятся недопустимо длительными.

В присутствии ингибиторов процесс образования и распространения трещин в напряженной трубной стали замедляется, что выражается в увеличении пластичности образца (величины RA). Эффективными ингибиторами в растворе NS4 являются АКН (алкилкарбоксилат натрия), смесь АКН с Катамином АБ и ингибитор ИФХАН-29-АЧ. В коррозионной среде, содержащей ионы сульфида, процесс КРН интенсивно развивается (рис. 4). В этих условиях все исследованные ингибиторные композиции повышают стойкость трубной стали к КРН. Ингибиторы ИФХАН-П-3 и Катамин АБ наиболее эффективны в сульфидной среде.

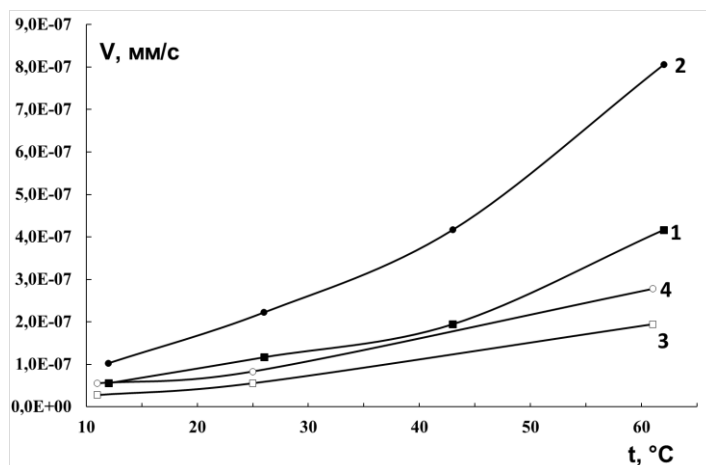


**Рисунок 4.** Зависимость величины относительно сужения образца трубной стали при испытаниях методом SSRT в фоновой среде (NS4 + боратный буфер + 10 мМ Na<sub>2</sub>S) с добавками ингибиторных систем.

В третьем разделе приведены результаты изучения влияние температуры на рост трещины в трубной стали X70 в слабокислых электролитах.

На рис. 5 показаны зависимости скорости роста трещины от температуры цитратного буфера (ЦБ) (кривая 1), ЦБ с добавкой сульфида (кривая 3) и этих растворов с добавкой ингибитора ИФХАН-29-3. Видно, что максимальное изменение скорости роста трещины ( $V$ ) от температуры наблюдается в фоновом цитратном буфере с добавкой сульфида. Введение ингибитора существенно тормозит рост трещины и зависимость  $V$  от температуры более слабая. Надо отметить, что разброс величин  $V$  при одинаковых внешних условиях, как правило, довольно значительный; по-видимому, это связано с неоднородностью структуры материала. Так, приведен диапазон значений  $V$  (рис. 5, пунктирный прямоугольник), которые получены в данной работе и в в растворе ЦБ при потенциале коррозии при комнатной температуре ( $22 \div 26^\circ\text{C}$ ). Эти величины  $V$  отличаются примерно в 2 раза, но видно, что изменение скорости роста трещины с температурой существенно превышает указанный разброс данных (рис. 5).





**Рисунок 5.** Изменение скорости роста трещины от температуры в растворах цитратного буфера ЦБ (1), ЦБ + Na<sub>2</sub>S (2), ЦБ + ИФХАН-29-3 (3) и ЦБ + Na<sub>2</sub>S + ИФХАН-29-3 (4).

Изменение  $V$  от температуры во всех изученных средах подчиняется Аррениусовской зависимости:

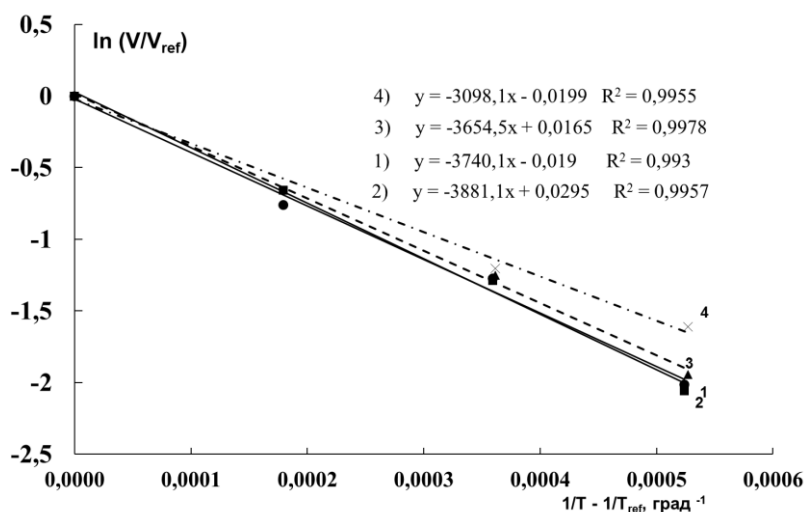
$$V = A \exp(-E_a/RT). \quad (2)$$

Чтобы исключить предэкспоненциальный член  $A$ , ур. (1) запишем в виде:

$$\ln(V/V_{ref}) = -E_a/R(1/T - 1/T_{ref}), \quad (3)$$

где  $V_{ref}$  – скорость роста трещины при температуре  $T_{ref}$ , которая выбрана для сравнения с другими  $V$ . В качестве  $V_{ref}$  выбраны скорости роста трещины при максимальных изученных температурах ( $T_{ref} = 335$  °К в фоновых растворах,  $T_{ref} = 334$  °К в ингибированных средах), поскольку, чем больше величина  $V$ , тем точнее она определяется за фиксированное время опыта. На рис. 6 показаны полученные в изученных растворах зависимости  $V$  от температуры в координатах, соответствующих ур. (2). Как видно, эти зависимости линейны с коэффициентами корреляции, близкими к 1. Аррениусовские зависимости, полученные в фоновых ЦБ и ЦБ+Na<sub>2</sub>S (рис.6, кривые 1 и 2), практически совпадают и соответствующие значения  $E_a = 31,1$  и  $32,3$  кДж/моль близки между собой. Данные величины находятся в пределах интервала значений энергии активации процессов коррозии углеродистых и малолегированных сталей в

кислотах и межкристаллитного КРН в карбонатно-бикарбонатных средах ( $20 \div 42,3$  кДж/моль). Это подтверждает, что ведущим механизмом КРН трубной стали в слабокислом электролите является локальное растворение металла

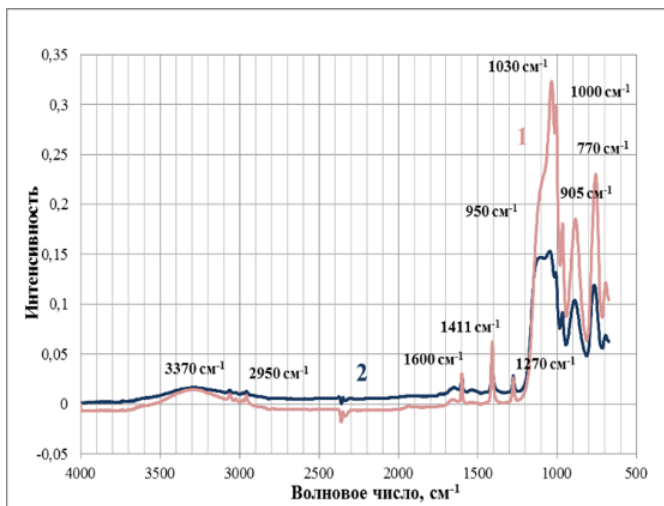


**Рисунок 6.** Аррениусовские зависимости скорости роста трещины в растворах ЦБ (1), ЦБ + Na<sub>2</sub>S (2), ЦБ + ИФХАН-29-3 (3) и ЦБ + Na<sub>2</sub>S + ИФХАН-29-3 (4).

Органический ингибитор коррозии ИФХАН-29-3 тормозит процесс КРН трубной стали в интервале температур 11-61°C, причем его ингибирующее действие усиливается с ростом температуры.

В четвертом разделе представлены данные о исследовании выхода ингибирующих компонентов и промоторов адгезии из объема полимерного покрытия к поверхности металла.

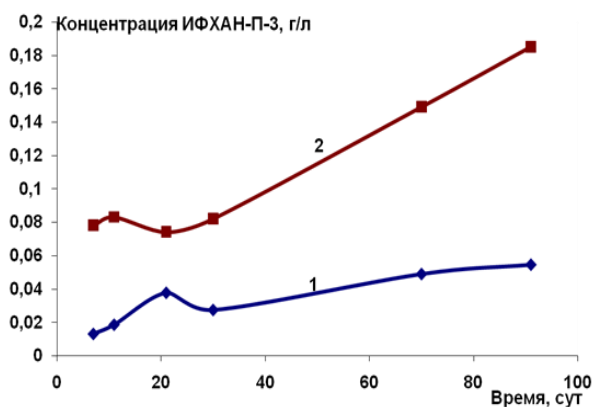
Коррозионное растрескивание происходит на стали под отслоившимся полимерным покрытием, а эффективность ингибирования определяется доступом молекул ингибитора к поверхности металла. Чтобы уменьшить вероятность возникновения дефекта КРН и/или снизить скорость роста трещины, ингибирующая добавка в полимерную композицию должна, мигрируя в объеме полимера, выходить в подпленочный раствор и адсорбироваться на поверхность металла. В связи с этим проведено исследование возможности и скорости выхода ингибитора из матрицы полимерного покрытия в подпленочный электролит.



**Рисунок 7.** ИК-Фурье спектр поверхности стали, обработанной: 1 - 1% водным раствором ВС; 2- водной вытяжкой ингибированной грунтовки «Деком-Газ» в течение 50 суток.

С помощью отражательной Фурье-ИК-спектроскопии показано, что кремнеорганические соединения, например, ВС способны выходить из покрытия в подпленочный электролит и адсорбироваться на поверхность трубной стали с образованием прочных поверхностных связей (рис. 7).

Был изучен переход органических ингибиторов из покрытий в модельный подпленочный электролит NS4 и показано, что АКН и Катамин АБ переходят в водный раствор из битумной грунтовки значительно интенсивнее, чем из эпоксидной грунтовки. Ингибитор ИФХАН-П-3 напротив быстрее (в 2-3 раза) переходит в раствор из эпоксидной грунтовки. Однако, абсолютная скорость перехода ИФХАН-П-3 в раствор невелика из любой грунтовки (рис. 8).



**Рисунок 8.** Концентрация ингибитора ИФХАН-П-3 в смеси раствора NS4 и боратного буфера, при экстракции из битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» (1) и полиуретанового защитного покрытия «РПУ-1001» (2).

Изучение анодного поведения трубной стали X70 в водных вытяжках ингибированных грунтовок показало, что скорость растворения трубной стали значительно уменьшается. Исходя из того, что ведущим механизмом КРН в данных средах является локальное анодное растворение стали, можно заключить, что концентрация ИК в подпленочном

электролите достаточна, чтобы эффективно тормозить процесс КРН трубной стали под отслоившимся покрытием.

Таким образом, установлено, что кремнийорганические соединения – промоторы адгезии способны мигрировать в объеме полимерного покрытия хемосорбироваться на поверхности трубной стали. Количество, вышедшего в подпленочный электролит органического ингибитора коррозии, является достаточным для эффективного торможения роста дефектов КРН.

В пятом разделе проведено исследование влияния разработанных ингибирующих составов на адгезионные характеристики полимерных покрытий, которые применяются для изоляции подземных трубопроводов.

Изучали свойства ингибированных битумной грунтовки «Деком-Газ» и двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001». Проведены сравнительные испытания на адгезионную прочность, водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию покрытий. Ведение ингибирующих КРН композиций в объем грунтовки способно как увеличивать, так и уменьшать адгезионную прочность покрытия. Так, эффективные ингибиторы КРН, такие как АКН, Катамин АБ и их смесь значительно снижают адгезионную прочность контакта «сталь-битумно-полимерная грунтовка». С другой стороны, введение в грунтовку ингибирующего состава ИФХАН-П-3 приводит к увеличению адгезии. Введение в грунтовку ИК типа ИФХАН-29 показало незначительное уменьшение адгезионной прочности, но добавление в ингибированную битумно-полимерную грунтовку смеси кремнеорганических соединений позволило улучшить ее адгезионные характеристики. Влияние природы органических ингибиторов на водостойкость и стойкость к катодному отслаиванию покрытий соответствует, в целом, влиянию ИК на адгезионную прочность покрытий в «сухом» состоянии.

Наиболее оптимальные ингибирующие составы: смеси ИФХАН-П-3 и ИФХАН-29 с кремнеорганическими соединениями, которые обеспечивают лучшие адгезионные характеристики битумно-полимерного покрытия, рекомендованы для проведения стендовых испытаний.

В шестом разделе приведены результаты стендовых испытаний адгезионной прочности битумно-полимерного покрытия с ингибирующими КРН композициями.

На опытно-экспериментальной базе одного из производителей защитного покрытия для МГ специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и ИФХЭ РАН были проведены испытания по нанесению защитного покрытия на основе термостойкого рулонного армированного материала (РАМ) с ингибиторами КРН ИФХАН-П-3 и ИФХАН-29. Ингибирующие композиции вводились в термостойкую битумно-полимерную грунтовку.

Испытательный стенд (труба Ду 1220мм был разделён на 3 участка, протяженностью 1,5 м каждый:

- участок №1 с нанесённым защитным покрытием без ингибирующей КРН композиции;

- участок №2 с нанесённым защитным покрытием, содержащим ингибирующую композицию на основе ИФХАН-П-3;

- участок №3 с нанесённым защитным покрытием, содержащим ингибирующую композицию на основе ИФХАН-29.

Конструкции защитных покрытий, нанесённые на поверхность испытательного стенда, представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Конструкция защитного покрытия, нанесенная испытательный стенд.

№ п/п	Наименование и обозначение слоев конструкции покрытия	Толщина слоя, мм.
1	Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки (на участке 2 и 3 с добавкой ингибирующей композиции).	0,1
2	Два слоя материала рулонного армированного мастичного	2*1,5±0,2
3	Слой обертки радиационно-модифицированной мастичной ленты	1,5±0,2
4	Общая толщина покрытия.	4,0-5,2

Через 5 дней был проведен контроль качества защитного покрытия нанесенного на трех участках. Контроль качества проводился по показателям

прочности адгезии методом отслаивания. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты опытно-промышленных испытаний защитного покрытия с ингибиторами и без ингибиторов КРН

№ п/п	Номер участка	Показатель адгезии норма	Показатель адгезии факт
1.	Участок 1	30 Н/см	65; 72; 85 / ср.74 Н/см
2.	Участок 2 (композиция ИФХАН-П-3)	30 Н/см	38; 25; 96 / ср. 53 Н/см
3.	Участок 3 (композиция ИФХАН-29)	30 Н/см	45; 124; 103 /ср. 91 Н/см

По результатам выполненных испытаний установлено следующее:

- Нанесение изоляционного покрытия с ингибирующими композициями на основе термостойкого РАМ ручным изоляционным приспособлением позволяет получить защитное покрытие соответствующее техническим требованиям ОАО «Газпром» в части целостности и отсутствия гофр, морщин и складок;
- Введение ингибирующих композиций ИФХАН-П-3 и ИФХАН-29 в термостойкую битумно-полимерную грунтовку позволяет получить защитное покрытие, соответствующее техническим требованиям ОАО «Газпром», предъявляемым к адгезионным свойствам для покрытий данного типа.

Таким образом, для трассовых испытаний было рекомендовано использовать защитные покрытия с ингибирующими КРН композициями ИФХАН-П3 и ИФХАН-29 на основе термостойкого РАМ.

В дальнейшем, на основе проведенных исследований была разработана ингибиторная композиция КР-60, содержащая в своем составе продукты реакции жирных аминов с различными смесями высших ненасыщенных карбоновых кислот. Эффективность указанной композиции экспериментально доказана по результатам испытаний образцов трубных сталей в модельных грунтовых электролитах, как при статической, так и при циклической нагрузке.

В настоящее время грунтовка, в состав которой входят КР-60 совместно с кремнеорганической добавкой, применяется на участках магистральных газопроводах в составе битумно-полимерных защитных покрытий холодного

нанесения, используемых в рамках «Программа опытно-промышленных испытаний проекта Временного порядка работ при трассовой переизоляции протяженных участков МГ с повреждениями поверхности металла труб глубиной до 10% от толщины стенки трубы, образованными в результате коррозионного растрескивания под напряжением».

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании изучения электрохимической кинетики электродных реакций, протекающих при коррозии трубной стали в средах, моделирующих грунтовый (подпленочный) электролит с рН, близким к нейтральному, установлено, что изученные органические соединения способны эффективно тормозить процессы анодного растворения стали, катодного выделения и внедрения водорода в металл.

2. Показано, что органические ингибиторы коррозии могут значительно замедлить рост коррозионной трещины при статических механических напряжениях трубной стали X70 в цитратном буфере (рН 5,5), моделирующем слабокислый грунтовый электролит.

3. Наблюдается хорошая корреляция между скоростью роста коррозионной трещины в трубной стали и скоростью анодного растворения стали в слабокислых электролитах, содержащих ингибиторы коррозии. Следовательно, ведущим механизмом роста трещин в трубной стали в слабокислых электролитах является локальное анодное растворение металла. Показано, что способность органических веществ ингибировать процесс КРН может быть оценена по величине плотности анодного тока при постоянном потенциале, выбранном в области активного растворения стали.

4. Методом медленного растяжения образца с постоянной скоростью определено влияние ингибиторов на трещиностойкость трубной стали в рН-нейтральном подпленочном электролите NS4 и определены наиболее эффективные в данных условиях типы органических ингибиторов. При введении

в фоновый раствор NS4 ионов сульфида процесс КРН интенсивно развивается, но все исследованные ингибиторы повышают стойкость трубной стали к КРН.

5. Получены зависимости от температуры скорости роста коррозионной трещины в слабокислом (pH 5,5) растворе и в том же растворе в присутствии сульфид ионов. Показано, что ингибитор ИФХАН-29-3 тормозит процесс КРН в интервале температур (11-61° С), отвечающем условиям эксплуатации газопроводов; эффективность действия ингибитора усиливается с ростом температуры. Определены формальные энергии активации процесса роста коррозионной трещины в фоновых растворах и в присутствии ингибитора.

6. Изучен процесс экстракции органических ингибиторов из битумно-полимерного и полиуретанового покрытий в модельный подплёночный электролит NS4 и показано, что обеспечиваются необходимые защитные концентрации ингибиторов для предупреждения процесса КРН трубной стали.

7. Проведены сравнительные испытания на адгезионную прочность, водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию покрытий, полученных при существующей технологии изоляции трубопроводов и модифицированных ингибиторными композициями. Рекомендованы составы ингибиторных композиций для использования в составе битумно-полимерного и полиуретанового покрытий.

8. Проведены стендовые испытания разработанных ингибиторных композиций в составе битумно-полимерного покрытия. Показано, что введение ингибирующих композиций на основе ИФХАН-П-3 и ИФХАН-29 в битумно-полимерную грунтовку позволяет получить защитное покрытие, соответствующее техническим требованиям ОАО «Газпром», предъявляемым к адгезионным свойствам для покрытий данного типа.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Игнатенко В.Э., Во Тьен, Маршаков А.И., Кузнецов Ю.И., Мурадов А.В., Ряховских И.В. Влияние органических ингибиторов коррозии на скорость



роста трещины в трубной стали X70 в слабокислом растворе // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 11. С. 27

2. Маршаков А.И., Ряховских И.В., Игнатенко В.Э., Петрунин М.А., Богданов Р.И., Тхань Тьен Во, Кузнецов Ю.И. Разработка ингибирующих композиций для предотвращения коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2016. Т.27. № 3. С.48-63.
3. A.I. Marshakov, Vo Tien, V.E. Ignatenko and A.V. Muradov. Effect of temperature on the crack growth in pipe steel X70 in a weakly acidic electrolyte // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2017. V.6. No. 2. P. 151–162.
4. Маршаков А.И., Игнатенко В.Э., Петрунин М.А., Малеева М.Л., Кузнецов Ю.И., Максеева Л.Б., Юрасова ТА, Во Тхань Тьен, Ряховских И.В., Богданов Р.И. Разработка ингибированных полимерных композиций с целью предотвращения риска КРН на магистральных газопроводах//Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции «Газотранспортные системы: настоящее и будущее (GTS-2015)», 2015 г., М. ПАО «Газпром» 2015. С. 150.
5. Во Тьен, Игнатенко В.Э., Маршаков А.И. Изучение возможности торможения процесса КРН трубной стали органическими ингибиторами ИФХЭ РАН 3 // Материалы III Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященной 115-летию со дня рождения члена- корреспондента АН СССР Акимова Г.В., Москва, ИФХЭ РАН, 2016 г.
6. Во Тхань Тьен. Изучение возможности торможения процесса КРН трубной стали органическими ингибиторами// Юбилейной 70-й Международной молодежной научной конференции "Нефть и газ - 2016", приуроченной к III Национальному нефтегазовому форуму. Москва, 2016 г;
7. Во Тхань Тьен. Изучение возможности торможения процесса КРН трубной стали органическими ингибиторами ИФХЭ РАН 3// 71-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2017» . Москва, 2017 г.