

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ  
И.М. ГУБКИНА»

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.

Диссертация на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
проф. д.т.н. А.В. Мурадов

Москва - 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ .....	9
1.1.1. Механизмы коррозионного растрескивания.....	9
1.1.2. Водородное охрупчивание.....	11
1.1.3. Анодное растворение, рост и разрушение оксидных пленок .....	15
1.1.4. О механизмах растрескивания трубных сталей в условиях эксплуатации .....	18
1.2. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАЗВИТИЕ КРН ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ .....	21
1.2.1. Температура.....	22
1.2.2. Химический состав коррозионной среды .....	24
1.2.2.1. Величина рН грунтового и подпленочного электролитов .....	25
1.2.2.2. Концентрация углекислого газа и карбонат ионов .....	26
1.2.2.3. Анионный состав коррозионной среды.....	28
1.2.2.4. Кислород.....	29
1.2.2.5. Катионный состав коррозионной среды .....	29
1.2.3. Роль потенциала, анодного растворения металла и сорбированного водорода в процессе транскристаллитного КРН трубных сталей .....	30
1.3. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ТРУБНОЙ СТАЛИ ПО ОТНОШЕНИЮ К КРН.....	37
1.3.1. Ингибиторы коррозионного растрескивания сталей .....	37
1.3.1.1. Неорганические ингибиторы коррозионного растрескивания сталей .....	46
1.3.1.2. Органические ингибиторы коррозионного растрескивания сталей .....	54
1.4. ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....	58
1.4.1. Конструкция битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ».....	58
1.4.2. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе терморезактивных материалов «РПУ-1001».....	61
1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	62
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	64
2.1. МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ.....	64

2.2. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА ОДНООСНОЕ СТАТИЧЕСКОЕ РАСТЯЖЕНИЕ.....	66
2.3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ТРЕЩИН.....	67
2.3.1. Подготовка образцов .....	67
2.3.2. Схема рабочей установки.....	68
2.3.3. Расчет скорости роста трещин.....	71
2.4. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА РАСТЯЖЕНИЕ С МЕДЛЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМАЦИИ (МЕТОД SSRT).....	72
2.4.1. Подготовка образцов .....	73
2.4.2. Схема рабочей установки.....	74
2.4.3. Критерии оценки стойкости стали к КРН после испытаний по методу SSRT .....	76
2.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	77
2.5.1. Поляризационные измерения .....	77
2.5.2. Метод измерения скорости внедрения водорода в сталь .....	78
2.6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРА .....	81
2.7. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ .....	83
2.8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТОЙКОСТИ АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЙ К КАТОДНОМУ ОТСЛАИВАНИЮ.....	88
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	92
3.1 ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА СКОРОСТЬ РОСТА ТРЕЩИНЫ В ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В СЛАБОКИСЛОМ РАСТВОРЕ. ....	92
3.1.1. Влияние ингибиторов коррозии на скорости анодного растворения железа и внедрения водорода в металл в слабокислом растворе .....	92
3.1.2. Влияние ингибиторов коррозии на скорость роста коррозионной трещины в трубной стали X70.....	95
3.1.3. Связь роста трещины со скоростями анодного растворения и наводороживания стали.....	97
3.2. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ .....	101
3.2.1. Влияние ингибиторов коррозии на скорости анодного растворения железа и внедрения водорода в металл в нейтральной среде .....	102

3.2.2. Влияние ингибиторов на общую трещиностойкость трубной стали. результаты коррозионно-механических испытаний стали X70 методом медленного растяжения образца с постоянной скоростью .....	104
3.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РОСТ ТРЕЩИНЫ В ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В СЛАБОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ .....	115
3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ ИЗ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА. ....	122
3.4.1. ИК-Фурье спектроскопия водных вытяжек ингибированной грунтовки «Деком-Газ» .....	122
3.4.2. ИК спектроскопия адсорбции ВС на поверхности трубной стали из водной вытяжки ингибированной грунтовки «Деком-Газ» .....	124
3.4.3. Кинетика выхода кремнийорганических соединений из объема полимерного покрытия в электролит.....	126
3.4.4. Кинетика выхода органических ингибиторов из объема полимерного покрытия в электролит.....	127
3.4.5. Электрохимическое поведение трубной стали в водных вытяжках из грунтовочного покрытия содержащего ингибиторы коррозии.....	130
3.5. РАЗРАБОТКА ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ.....	133
3.5.1. Влияние ингибирующих КРН составов на адгезионную прочность полимерных покрытий в «сухом» состоянии .....	134
3.5.2. Влияние ингибирующих КРН составов на водостойкость адгезии полимерных покрытий .....	140
3.5.3. Влияние ингибирующих КРН составов на стойкость адгезии битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ» к катодному отслаиванию .....	142
3.6. СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ БИТУМНО-ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ С ИНГИБИРУЮЩИМИ КРН КОМПОЗИЦИЯМИ .....	143
ВЫВОДЫ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы:

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 коррозионного 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 промышленных 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 ÷ 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 грунтовой (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 подпленочный электролит;
- определить состав ингибирующих композиций, которые обеспечивают адгезионные свойства изоляции, сопоставимые со свойствами существующих покрытий трубопроводов;
- рекомендовать наиболее перспективных ингибиторные композиции 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 рН-нейтральном модельных грунтовых (подпленочных) 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 (рН 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.

#### **Практическое значение:**

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. Ингибиторные композиции, которые обеспечивают эффективную защиту трубной стали от КРН и адгезионные свойства изоляционных покрытий, удовлетворяющих требованиям ПАО «Газпром».



## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

#### 1.1.1. Механизмы коррозионного растрескивания

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) обусловлено совместным действием статического или циклического растягивающего напряжения, среды и металлургических факторов. Как правило, при коррозионном растрескивании сталей возникают и распространяются тонкие трещины с большим аспектным отношением (отношением длины трещины к ее раскрытию). Растрескивание может быть межкристаллитным, смешанным и внутрикристаллитным, но в любом случае характеризуется малыми остаточными деформациями и с макроскопической точки зрения является хрупким.

В настоящее время общепризнано, что падение длительной прочности конструкционных сталей при эксплуатации в водных средах обусловлено, главным образом, следующими факторами [1, 2, 3]:

- неравномерным анодным растворением участков поверхности, приводящим к образованию в приповерхностном слое трещиноподобных дефектов – концентраторов напряжений
- охрупчивающим действием водорода, выделяющегося на катодных участках поверхности и диффундирующего в поверхностный слой металла
- понижением поверхностной энергии тела при адсорбции активных компонентов среды, т.е. адсорбционным понижением прочности (АПП, эффектом Ребиндера).

Перечисленные общие механизмы КРН в значительной степени универсальны в том смысле, что проявляются при растрескивании самых разных по химическому составу и структуре сталей. Однако вопрос об

относительном вкладе каждого из этих механизмов в наблюдаемый в конкретных условиях эффект снижения долговечности далек от разрешения. Проблема в том, что в большинстве экспериментов наблюдается лишь интегральный эффект, выделить из которого ведущий механизм обычно весьма сложно. Кроме того, скорости перечисленных процессов сильно зависят как от состава и свойств системы «материал - среда», так и от условий испытания. В процессе эволюции коррозионных трещин соотношение скоростей может существенно измениться, что еще больше осложняет ситуацию [4].

Коррозионное поражение анодных участков приводит к возникновению язв, являющихся концентраторами механических напряжений. Вследствие концентрации напряжений и разрыва защитных оксидных пленок имеет место смещение электродного потенциала в отрицательную сторону, так что дно коррозионных язв анодно по отношению к их стенкам и внешней поверхности металла. В результате коррозионные язвы приобретают тенденцию к углублению вплоть до образования поверхностных трещин с большим аспектным отношением [4, 5].

Выделение водорода на катодных участках влечет за собой его адсорбцию на поверхности металла и последующий перенос в приповерхностные слои. Адсорбция, очевидно, имеет следствием снижение поверхностной энергии, облегчение разрушения или пластификацию металла. Адсорбированный водород снижает активационные барьеры выхода на поверхность дислокаций, порожденных внутренними источниками, и эмиссии дислокаций из поверхностных источников или из вершины трещины. Водород же, поглощенный в приповерхностных слоях металла, влияет на подвижность дислокаций. В целом охрупчивающее действие водорода на металлы естественно рассматривать как специфичное проявление эффекта Ребиндера. Специфика водородного охрупчивания связана, в основном, с исключительно высокой подвижностью водорода в

металлах.

Вопрос о роли АПП в растрескивании сталей в водных средах в настоящее время недостаточно исследован. Очевидно, АПП как самостоятельная причина охрупчивания металла и снижения длительной прочности не имеет большого значения в сравнении с конкурирующими механизмами анодного растворения и водородного охрупчивания. Ниже обсуждаются существующие представления о роли и условиях проявления водородных и коррозионных механизмов при растрескивании низколегированных, в т.ч. трубных, сталей в водных средах.

### **1.1.2. Водородное охрупчивание**

Под термином водородное охрупчивание (ВО) обычно понимают ухудшение механических свойств конструкционных сплавов под влиянием наводороживания из жидкой или газовой среды. Феноменология и возможные механизмы изменения деформационных свойств, снижения прочности и долговечности сталей при взаимодействии с водородом обсуждались в огромном числе оригинальных работ, обзоров [6, 5, 7, 8, 9] и монографий [4, 10, 11]. В настоящее время общепризнано, что водородное охрупчивание не является следствием какого-либо универсального механизма взаимодействия «водород – металл». В процессе охрупчивания принимает участие ряд механизмов, выделить из которых ведущий далеко не всегда удается. Известные (и экспериментально обоснованные) на сегодняшний день механизмы водородного охрупчивания низколегированных конструкционных сталей включают:

- механизмы декогезии – облегчение разрыва межатомных связей, вызывающее локальное снижение когезионной прочности металла
- дислокационные механизмы – локальное изменение пластичности металла, обусловленное увеличением или снижением подвижности, интенсивности эмиссии и скорости размножения дислокации

- возникновение очагов высокого давления – полостей, возникающих в зонах пересыщения и заполненных газофазным водородом в равновесии с его пересыщенным раствором.

Сценарии понижения когезионной прочности [12, 13] основаны на предположении, что химическое взаимодействие водорода с металлом приводит к ослаблению межатомных связей, облегчая тем самым их разрыв под действием растягивающих напряжений. При этом взаимодействие может как ограничиваться хемосорбцией, так и сопровождаться диффузией водорода в разрушаемое твердое тело. В первом случае влияние водорода должно быть локализовано в приповерхностном слое толщиной порядка дебаевской длины экранировки, составляющей несколько межатомных расстояний. Во втором - характерный размер зоны влияния зависит от времени и определяется диффузионной длиной.

Модельные представления о понижении когезионной прочности использовались для объяснения водородного охрупчивания с привлечением критерия хрупкости Келли-Тайсона-Коттрелла [28]. Однако в работах [5, 14, 15, 16, 17] было установлено, что водородное охрупчивание в исходно пластичных материалах, как правило, характеризуется сильно локализованной пластичностью, так что рассмотренный механизм вряд ли имеет место в этих случаях.

В основе дислокационных сценариев роста трещин при водородном охрупчивании [5, 7] лежит предположение, что рост обусловлен локализованными у вершины пластическими деформациями. В соответствии с развитыми в [14, 15, 18] представлениями, роль водорода прежде всего заключается в облегчении зарождения дислокаций в вершине трещины, что приводит к значительно большей локализации пластической деформации, нежели в случае инактивной среды.

По мере увеличения степени пластической деформации локальное

пересыщение по водороду возрастает и давление восстановленного водорода в микрополости увеличивается. При этом максимально достижимый уровень давления должен определяться соотношением скоростей притока водорода по механизму дислокационно - динамической диффузии и оттока его в решетку за счет концентрационной диффузии. Количественная оценка пересыщения по водороду сталкивается с серьезными трудностями. В некоторых работах максимальная степень пересыщения ферритных сталей оценивается величиной порядка  $10^5$  и выше [19], в других предсказывается относительно невысокий уровень пересыщения, недостаточный для развития трещин под воздействием давления водорода [20].

Теоретическая форма зависимости  $C_{H,C}$  от величины напряжений зависит от принятой модели ВО материала. В общем случае предлагается следующее выражение [21]

$$C_{H,C} = C_{H,S} \exp \frac{E_B + (\sigma_H V_H)}{RT}, \quad (1)$$

где  $C_{H,S}$  – концентрация водорода в металле на границе металл-электролит («берега» трещины),  $\sigma_H$  - гидростатическое напряжение в зоне разрушения, то есть перед растущей трещиной,  $E_B$  – энергия связи между атомами водорода и примесными атомами (фазами)-ловушками водорода,  $V_H$  – парциальный молярный объем водорода в кристаллической решетке. Таким образом, концентрация водорода в зоне разрушения должна зависеть от его количества, абсорбированного металлом при протекании коррозионных реакций, типа и количества ловушек, то есть от структуры и состава стали, от механической нагрузки. Теоретическая оценка  $C_{H,S}$  для некоторых материалов дают огромные значения. Так, для границы мартенсита принимается  $E_B=40$  кДж/моль, и  $\sigma_H \cdot V_H = 9-30$  кДж/моль для  $\sigma_H = 4-15$  ГПа, тогда  $C_{H,S} = 6 \cdot 10^6 C_H$  ( $C_H$  – концентрация водорода в объеме металла) [21].

В ряде работ [22, 23, 24, 25, 26] постулируется связь между механическим напряжением и концентрацией в стали диффузионно-

подвижного водорода ( $C$ ), определяемой методом электрохимической десорбции (метод Деванатхана-Стахурского [25]). Используя этот метод, концентрацию водорода в приповерхностном слое металла можно рассчитать по диффузионному потоку водорода через мембрану, который в стационарных условиях эквивалентен скорости внедрения водорода в сталь -  $i_p$  (мкА/см<sup>2</sup>):

$$C (M_{кр/г}) = i_p L M / F \rho D \quad (2)$$

где  $L$  - толщина мембраны (см),  $M$  - атомный вес водорода,  $F$  - число Фарадея,  $\rho$  - плотность стали (г/см<sup>3</sup>),  $D$  - коэффициент диффузии водорода в стали (см<sup>2</sup>/с).

Полученные зависимости  $K_H = f(C)$  различаются не только численными значениями коэффициентов, но и видом функции  $f(C)$ , которая может быть экспоненциальной [25, 27], логарифмической [24] или степенной [22]. При этом всегда существует критическая концентрация водорода в объеме металла ( $C_C$ ), при превышении которой развивается водородное охрупчивание стали при данном уровне нагрузки.

Проведенное обсуждение не касалось весьма важного вопроса о переносе водорода в металл из внешней среды, поскольку механизмы охрупчивания, коль скоро оно имеет место, не связаны с механизмом переноса водорода через межфазную границу «металл - среда». Тем не менее, механизм и скорость переноса водорода оказывают основное влияние на характер его распределения в металле, преимущественную форму охрупчивания и, главное, на кинетику растрескивания. По-видимому, наиболее эффективным путем снижения восприимчивости сталей к водородному охрупчиванию является воздействие на скорость переноса водорода в металл. Одним из таких путей является рассматриваемое ниже применение ингибиторов, блокирующих центры адсорбции и поглощения водорода металлом.

### **1.1.3. Анодное растворение, рост и разрушение оксидных пленок**

Рассматриваемые здесь механизмы КРН имеют место в часто встречающейся ситуации, когда образование и развитие поверхностных трещин происходит путем локального анодного растворения, сопряженного с ростом и разрушением защитных оксидных пленок. Растрескивание в этом случае, как и при адсорбционном и водородном охрупчивании, развивается при напряжениях, значительно меньших предела текучести, и имеет макроскопически хрупкий характер [6].

При ведущей роли анодного растворения КРН связано с электрохимической неоднородностью поверхности металла: различие в величине электродного потенциала разных участков поверхности приводит к возникновению гальванических пар и, как следствие, к локализованному растворению анодных участков. Образование поверхностных трещиноподобных дефектов – зародышевых микротрещин или язв, - за счет анодных процессов может осуществляться различными путями, например, избирательным растворением межфазных или межзеренных границ, дефектов упаковки, полос скольжения. Последующее формирование и развитие глубоких трещин с большим аспектным отношением обусловлено высокой скоростью растворения металла в вершине трещины по сравнению со скоростью растворения стенок [6, 24]. Роль механических напряжений определяется при этом двумя факторами. Во-первых, механические напряжения, повышая химический потенциал атомов деформированного металла, оказывают непосредственное влияние на его активность по отношению к растворению. Во-вторых, пластическая деформация металла, обусловленная ползучестью или переменной (циклической) нагрузкой, может повлечь за собой разрыв относительно хрупких защитных пленок и локальное обнажение активной поверхности.

Прежде всего, механические напряжения активируют химические превращения и ускоряют процесс анодного растворения. Наибольший

эффект – возрастание скорости растворения на несколько порядков, - имеет место в зонах больших локальных напряжений, по-видимому, главным образом, вблизи микроскопических концентраторов - заторможенных дислокационных скоплений, образующихся на стадии деформационного упрочнения [26].

В зависимости от соотношения скоростей пластической деформации, растворения и конкурирующего с ним восстановления защитной пленки возможны несколько различающиеся варианты сценариев развития коррозионной трещины по механизму «разрушение защитной пленки – анодное растворение». Если восстановление пленки является медленным процессом по сравнению с растворением, ее разрыв фактически запускает механизм роста. Единичное событие разрыва пленки обеспечивает при этом прорастание трещины на большую глубину, вплоть до соизмеримой с размером зерна. В противоположном предельном случае пленка быстро восстанавливается, и следующий акт разрыва должен произойти после накопления достаточно высокой степени пластической деформации вследствие ползучести или циклического деформирования. Глубина прорастания трещины за единичный акт должна, очевидно, определяться толщиной пленки и принадлежать к нанометровому диапазону.

Анодное растворение ювенильной поверхности металла образующейся после разрыва защитной пленки, является сильно неравномерным вдоль фронта трещины. В ряде работ отмечалось развитие на фронте транскристаллитных коррозионных трещин изъязвлений или цилиндрических питтингов, что влечет за собой дополнительную концентрацию напряжений на отдельных участках фронта [28, 29]

В настоящее время существуют несколько механизмов, конкретизирующих представления о локальном растворении металла как причине роста трещины. Так, в рамках механохимической теории была



получена связь между скоростью роста трещины в нержавеющей стали (с одной стороны) и коэффициентом интенсивности напряжений ( $K$ ), анодным током ( $i_a$ ) и природой металла (с другой стороны) [30]. При этом скорость роста трещины связана:

- с  $K$  через скорость растяжения (пластической деформации) металла в вершине трещины, которая, в свою очередь, зависит от скорости движения дислокаций;

- с природой материала через плотность дислокаций, число дислокаций, участвующих в образовании полосы скольжения, количество активных полос скольжения и другие параметры;

- с  $i_a$  по закону Фарадея, но при этом учитывается кинетика образования пассивного слоя на ювенильной поверхности стали, а именно

$$i_a = i_0 \left( \frac{t}{t_0} \right)^{-n}, \quad (3)$$

где  $i_0$  – скорость растворения ювенильной поверхности металла,  $t_0$  – константа времени,  $n$  – коэффициент, который, по мнению авторов, зависит от величины коррозионного потенциала, электропроводности среды и степени обеднения по хрому межзеренной границы стали. Интегрируя (3) во времени, получена связь  $i_a$  со временем разрыва пассивной пленки при образовании ступени скольжения. Это время определяется скоростью движения дислокаций и, следовательно, со скоростью пластической деформации.

Другая точка зрения на связь скорости растворения металла с механической нагрузкой представлена в цикле работ Галвела, предложившим, так называемый, механизм аномально высокой поверхностной подвижности адатомов металла [31]. Механизм Галвела не раз критиковался [29] и с электрохимической точки зрения он представляется сомнительным, так как неизвестны системы металл-раствор, в которых

анодное растворение металла лимитировалось стадией поверхностной диффузии его атомов

#### **1.1.4. О механизмах растрескивания трубных сталей в условиях эксплуатации**

Возможность и характер проявления того или иного механизма КРН при эксплуатации магистральных газопроводов зависят от множества факторов, включающих состав грунтовых вод в околотрубном пространстве, условия эксплуатации трубопровода, состав и структуру материала труб. В зависимости от состава коррозионно-активной водной среды принято выделять два основных типа КРН трубных сталей [32].

В отличие от межкристаллитного разрушения, транскристаллитное КРН в концентрированных карбонатных средах наблюдается при следующих условиях:

- рН от 6 до 9,5 (межкристаллитное при рН от 6,75 до 11)
- более отрицательных потенциалах,
- более жестких условиях пластической деформации стали.

Многочисленная группа исследователей [33, 34, 35, 36, 37, 38] полагает, что причиной транскристаллитного КРН трубных сталей является синергетический эффект анодного растворения и наводороживания сталей. Согласно [39, 40], наводороживание металла в вершине трещины активирует растворение металла (вершина трещины имеет более отрицательный потенциал коррозии). В результате образуется гальванопара между вершиной и стенками трещины; это приводит к локальному анодному растворению металла в вершине трещины. Существенное отличие этой гипотезы от «классического» механизма локального растворения в том, что КРН может происходить при потенциалах активного растворения стали (как правило, значения потенциала коррозии трубных сталей в грунтах отвечают области активного растворения). Теоретическое объяснение эффекта активации

растворения металла абсорбированным водородом дано в [41]. В дальнейшем было экспериментально доказано, что абсорбированный металлом водород может сдвигать потенциал свободной коррозии железа в отрицательную сторону [42] и ускорять растворение металла даже при потенциалах положительнее коррозионного [43].

По-видимому наиболее последовательная точка зрения на синергетический механизм транскристаллитного КРН сформулирована в [34, 35]. Согласно этим работам развитие процесса КРН определяется следующими факторами:

- величиной и скоростью изменения механической (циклической) нагрузки
- скоростью растворения металла
- концентрацией абсорбированного водорода

Влияние этих факторов на развитие КРН взаимосвязано, так что, по мнению авторов, приписать какому-либо из них доминирующую роль в наблюдаемом общем эффекте не имеет смысла.

Роль механической нагрузки заключается в эмиссии дислокаций, протекающей более интенсивно в присутствии водорода. Растворение (коррозия) металла приводит к образованию водорода и, одновременно, к формированию защитного слоя карбоната и/или оксида железа. Циклическое нагружение, совместно с ползучестью под действием статической нагрузки, влияет на целостность этого слоя и ускоряет растворение стали. Растворение, в свою очередь, облегчает эмиссию дислокаций за счет хемомеханического эффекта и последующее формирование дислокационных скоплений. Таким образом, рост трещины происходит путем синергетического действия механической нагрузки, наводороживания и растворения металла.

Описанные представления частично подтверждаются опытами с модифицированной ячейкой Деванатхана-Стахурского [44], где вместо

мембраны использовался образец трубной стали X60, подвергавшийся циклическому нагружению [35]. Авторы [35] полагают, что их модель транскристаллитного КРН трубных сталей согласуется также и с результатами испытаний методом SSRT [45].

Следует отметить, что предположенный в [35] сценарий в действительности относится к развитию коррозионных трещин в металлической матрице. Зарождения же трещин в трубных сталях в реальных условиях происходит, как правило, на врожденных несовершенствах структуры и обусловлено рядом дополнительных факторов.

Таким образом, в настоящее время надежно установлено, что КРН трубных сталей при высоких рН происходит по механизму локального растворения межкристаллитных границ [51, 52, 1, 50, 2, 47, 56]. Представление о механизме рН-нейтрального КРН менее определенные. Большая группа исследователей считает, что рост транскристаллитной трещины происходит по механизму коррозионной усталости и инициируется абсорбированным металлом водородом [2, 47, 56]. При этом часто высказывались предположение о синергетическом эффекте локального растворения и наводороживания металла [51]. Было показано, что природа ведущего механизма рН-нейтрального КРН трубной стали X70 зависит от режима циклической механической нагрузки и электродного потенциала [57, 58, 59, 60]. Так, при относительно малой амплитуде изменения циклических напряжений и при потенциале коррозии стали в растворе NS4 (рН 6,8), ведущим механизмом КРН является локальное растворение металла. Водородное охрупчивание металла может становиться преобладающим механизмом КРН трубной стали при значительном сдвиге потенциала в отрицательную сторону и при «жестких» режимах механической нагрузки, например, при испытаниях методом SSRT [61]. В слабокислом буферном электролите с рН 5,5 рост трещины происходит не только при циклической, но и при постоянной растягивающей нагрузке. При этом было установлено,

что ведущим механизмом транскристаллитного роста трещины является локальное растворение металла [57, 58, 59, 60, 61]. Очевидно, что КРН в слабокислом буферном электролите является особым случаем транскристаллитного КРН трубных сталей и может обладать рядом специфических черт.

## **1.2. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАЗВИТИЕ КРН ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ**

На развитие процесса КРН стенки трубопровода должно влиять одновременное сочетание четырех условий:

1. наличие контакта металла с коррозионно-агрессивной средой, что определяется типом и состоянием изоляционного покрытия трубопровода;
2. особые физико-химические свойства коррозионной среды (прежде всего, температура и химический состав),
3. уровень механической нагрузки трубопровода и величина остаточных напряжений в стенке трубы;
4. поверхностные и объемные физико-химические свойства трубной стали, то есть ее структура, химический состав и состояние поверхности.

В соответствии с этим большое количество факторов, влияющих на КРН, может быть разделено на несколько основные группы. При этом надо отметить, что такие факторы, как величина электродного потенциала металла, скорость анодного растворения железа, скорость внедрения водорода в металл являются интегральными, то есть определяется свойствами коррозионной среды и трубной стали, уровнем механической нагрузки, а также наличием катодной защиты. Ниже будет кратко рассмотрено влияние физико-химические свойств коррозионной среды

(вторая группа факторов) на процесс КРН, преимущественно второго типа (при рН близком к нейтральному).

### 1.2.1. Температура

В настоящее время достаточно надежно установлено, что характер КРН трубных сталей в условиях эксплуатации трубопроводов определяется, главным образом, составом грунтового электролита. В достаточно концентрированных карбонатных электролитах со значениями рН больше 9 наблюдается «классическое» межкристаллитное КРН, проявляющееся в узком диапазоне потенциалов вблизи активно-пассивного перехода. В разбавленных электролитах с рН, близким к нейтральному (рН 5 ÷ 7.5), имеет место преимущественно транскристаллитное растрескивание трубной стали в области потенциалов ее активного растворения. Два этих типа КРН существенно отличаются друг от друга влиянием на рост трещины химического состава коррозионной среды, электродного потенциала, режима механического нагружения. Температура также является одним из факторов, который различно влияет на рост трещины в щелочных и нейтральных электролитах.

Закономерности КРН 1 типа (при высоких рН) изучалось в диапазоне от 20°C до 90°C, и скорость роста трещины экспоненциально возрастала с увеличением температуры [46, 2, 47, 48]. Скорость роста трещины зависела как от потенциала, так и от температуры, и приблизительно находилась в диапазоне от  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$  мм/с. Область потенциалов, отвечающая КРН, сдвигалась в отрицательную сторону с ростом температуры и зависела от состава карбонатно-бикарбонатного раствора [49]. Энергия активации ( $E_a$ ) роста трещин также изменялась от состава электролита: в 1 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  она равнялась 20,2 или 20 кДж/моль в растворе насыщенных  $\text{CO}_2$  и без него, соответственно, в карбонатно-бикарбонатной смеси 0,125 М  $\text{NaHCO}_3$  + 0,062 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 42,3 кДж/моль, а в 1 М  $\text{NaHCO}_3$  + 0,75 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворе - 34,8 кДж/моль. Надо отметить, что скорость роста трещины

определялась при растяжении образцов металла с постоянной медленной скоростью (метод SSRT) [49], поэтому величина  $E_a$  могла относиться как в процессу зарождения коррозионного дефекта (концентратора напряжений), так и собственно к процессу роста коррозионной трещины. Однако, в опытах, проведенных в 1 М  $\text{NaHCO}_3$  + 0,5 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворе на образцах стали с предварительно выращенной усталостной трещиной, была получена примерно такая же величина  $E_a = 41,8$  кДж/моль. Следовательно, полученные значения  $E_a$  относятся преимущественно к процессу роста трещины.

Температура трубы и околотрубного грунта зависят от расстояния до компрессорной станции и может изменяться от 40°C на выходе трубопровода из станции до отрицательных величин. На основании полученной температурной зависимости роста трещины в карбонатно-бикарбонатных растворах было объяснено преимущественное появление дефектов КРН I типа вблизи компрессорных станций [1, 50, 2, 47, 48]. Транскристаллитные трещины, то есть, рН-нейтральное КРН (или КРН II типа), наблюдались на значительном расстоянии (до 67 км) от компрессорной станции [45]. Это послужило основанием считать, что КРН II типа не зависит от температуры. Однако, в последующем отмечалось, что максимальное количество дефектов КРН наблюдается вблизи компрессорных станций [51], что, впрочем, может быть связано с влиянием других факторов, и, прежде всего, с большей амплитудой изменения механических напряжений металла трубы.

Устойчивость стали X65 к КРН II типа было изучено методом SSRT в диапазоне от 5 до 45°C в растворе NS4, который моделирует состав «подпленочного» электролита под отслоившимся покрытием [45]. Влияние температуры не обнаружено, но данные [45] имеют значительный разброс, который может маскировать температурный эффект [52]. В чистых бикарбонатных (0,1 - 1 г/л) растворах, через которые барботировался инертный газ с добавкой  $\text{CO}_2$  для создания нейтрального рН, также не

выявлено заметного изменения скорости роста трещины в диапазоне температур от 15 до 35° С [53]. Незначительное увеличение скорости роста трещины (с  $7,10^{-6}$  до  $9,10^{-6}$  мм/с) наблюдалось при увеличении температуры с 35 до 60 °С, но эту разницу нельзя считать статистически значимой [54]. Таким образом, отсутствие температурной зависимости считается одним из признаков транскристаллитного рН-нейтрального КРН, хотя причины независимости роста трещины от температуры неизвестны.

Испытания трубных сталей X60 и X65 методом SSRT в стандартном растворе NACE, насыщенном сероводородом, показали незначительное, но при этом, ясно наблюдаемое, увеличение чувствительности материала к транскристаллитному КРН с ростом температуры от 25 °С до 50°С [12]. Кислотность раствора NACE (раствор В) должна быть в пределах:  $3,4 < \text{pH} < 4$  [55]. Следовательно, зависимость транскристаллитного КРН от температуры более ярко проявляется в кислых электролитах.

### **1.2.2. Химический состав коррозионной среды**

КРН трубной стали наблюдается в грунтовом электролите, который представляет собой сильно разбавленный раствор довольно сложного и непостоянного состава. Химический состав природной грунтовой воды весьма зависит от глубины, сезона, растительности, слагающих горных пород. С увеличением глубины концентрация солей в грунтовой воде возрастает. Концентрация углекислого газа, наоборот, несколько уменьшается с глубиной. В верхнем слое почвы в результате разложения органики парциальное давление углекислого газа в среднем на два порядка больше, чем в атмосфере. На глубине 5 м содержание  $\text{CO}_2$  примерно вдвое снижается по сравнению с верхним слоем [63].

Величина рН грунтового электролита изменяется в зависимости от его общей минерализации и состава. По величине рН различают грунты сильнокислые (3-4,5), кислые (4,5-5,5), слабокислые (5,5-6,5), нейтральные



(6,5-7,0), слабощелочные (7,0-7,5), щелочные (7,5-8,5), сильнощелочные (8,5 и более).

Отмечаются сезонные и даже суточные изменения рН грунтового электролита [64, 65]. Например, по данным [64] величина рН зимой на глубине 1,3 - 1,7 метра составляет 6,4, а летом – 8,2, а в другой испытательной точке наблюдаются обратные изменения (зимой рН равно 7,0, а летом – 5,9).

Следовательно, приведенная выше классификация грунтов по величине рН достаточно условна. Важна не столько величина рН, сколько буферирующая способность грунта ("общая кислотность"). Так, песчаный грунт даже при рН 5,0 характеризуется незначительной общей кислотностью, а у глины уже при рН несколько ниже 7,0 общая кислотность велика [66]. Минеральные и органические кислоты образуются в результате растворения атмосферных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) и жизнедеятельности растений и микроорганизмов в верхнем почвенном слое. Затем кислоты просачиваются в глубинные слои и нейтрализуются вследствие растворения  $\text{CaCO}_3$ . В грунтах лишенных  $\text{CaCO}_3$  рН не может быть выше 7 [66].

Таким образом, состав коррозионной среды, в которой протекает коррозия трубопроводов, изменяется по протяженности трубопровода, по глубине грунта и во времени. Необходимо выделить основные параметры коррозионной среды, определяющие возникновение и развитие КРН трубопроводов.

#### **1.2.2.1. Величина рН грунтового и подпочвенного электролитов**

Величина рН грунтового электролита составляет, как правило, 6-8 единиц, редко встречаются отклонения до 4 в болотных грунтах и до 9,5 в карбонатных породах. Подобные данные часто приводятся в литературе [66],

но без анализа методики измерений, возможных изменений рН по глубине почвы, сезонных и суточных колебаний кислотности грунта, влияния «скрытого» рН, то есть концентрации молекул слабых кислот и оснований, которые могут диссоциировать в диффузионном слое грунтового электролита, прилегающего к поверхности корродирующего металла.

Величина рН электролита, взятого из-под отслоившиеся покрытия в местах КРН дефектов 2 типа, обычно находится в пределах от 6 до 7 [2]. Иногда эти пределы расширяют: от 5,5 до 7,5 [3]. Важно было сопоставить - как отличаются значения рН подпленочного электролита в местах колоний трещин (200 проб) и в местах, где КРН не обнаружено (1000 проб) [32]. В местах трещин рН всегда был меньше 7,5, а его среднее значение равнялось 6,5. Величина рН в местах, где не было КРН, изменялась в более широком диапазоне (от 6 до 10), а среднее значение было выше, чем в местах КРН.

КРН дефекты 1 типа наблюдаются при рН подпленочного электролита более 9,5 и такие высокие значения рН связывают действием катодной защиты [32].

Таким образом, можно считать установленным, что КРН дефекты 2 типа наблюдается при рН подпленочного электролита меньше 7,5. Однако, одного этого критерия явно недостаточно для трассовой диагностики КРН по следующим причинам:

- связь между значениями рН грунтового и подпленочного электролита не показана, тем более с учетом изменений рН по глубине почвы, сезонных и суточных колебаний кислотности грунта (см. выше);

- в местах отсутствия КРН значения рН подпленочного электролита также могут быть меньше 7,5.

#### **1.2.2.2. Концентрация углекислого газа и карбонат ионов**

Химический анализ многочисленных проб раствора под отслоившимся покрытием показал наличие в нем ионов бикарбонатов и карбонатов [1, 45].

Кроме того, газовая фаза грунта содержит  $\text{CO}_2$ , содержание которого меняется в зависимости от 4 до 23 % [67]. На основании этих данных был разработан ряд испытательных растворов (см. п.), которые продувались газовой смесью  $\text{CO}_2$  и инертного газа (как правило, азота) для создания определенного pH раствора. Концентрация  $\text{CO}_2$  варьировалась от 5 до 100 %.

Хотя, начиная с работы Паркинса [45], необходимыми компонентами испытательной среды считаются соли бикарбоната и растворенный  $\text{CO}_2$ , транскристаллитное растрескивание трубной стали X 52 наблюдали в растворе 0,1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с pH 6,2 и в том же деаэрированном растворе с pH 8 [68]. Знаменательно, что добавка 0,1 N  $\text{NaHCO}_3$  увеличивала время до разрыва и относительное поперечное сужение образца (испытания SSRT).

Однако, несмотря на вышеупомянутый результат, изучению влияния концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой фазе на рост трещины был посвящен целый ряд исследований. Так считают [69], что увеличение содержания  $\text{CO}_2$  с 0 до 15 % существенно ускоряет рост трещины ( $V$ ) на образцах X65 в растворе NS4: в чистом азоте  $V = 4 \cdot 10^{-9}$  мм/с (1 опыт), при 5 %  $\text{CO}_2$  -  $V$  лежит в пределах от  $4,4 \cdot 10^{-9}$  до  $3,35 \cdot 10^{-8}$  мм/с (со средним значением в 9 опытах, равным  $2,25 \cdot 10^{-8}$  мм/с), а при 15 %  $\text{CO}_2$  значение  $V = 1,8 - 3,6 \cdot 10^{-8}$  мм/с (2 опыта). Надо отметить, что увеличение содержания  $\text{CO}_2$  (от 0 до 100%) в газе над раствором NS4 приводит не только к снижению трещиностойкости стали X70 (величина RA уменьшается от 72 до 52 %), но и pH раствора (с 9 до 5,8) [70]. Естественно, что одновременно увеличивается концентрация бикарбонат ионов в коррозионной среде. Влияние концентрации бикарбоната на скорость роста трещины в стали X65 было изучено методом SSRT в чистых карбонат-бикарбонатных растворах с 5%  $\text{CO}_2$  в газовой фазе [71]. Показано, что при увеличении содержания  $\text{HCO}_3^-$  от 0,1 до 10 г/л скорость роста изменяется незначительно ( $1,2 - 0,8 \cdot 10^{-6}$  мм/с), по-видимому, в пределах разброса данных.

Таким образом, ускорение роста трещины при увеличении содержания

CO<sub>2</sub> в газовой фазе должно быть связано с ростом концентрации ионов водорода в растворе [70, 71]. Тем не менее, продолжает существовать мнение, что механизм КРН может быть объяснен только путем описания равновесий в простой системе CO<sub>2</sub> - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, не рассматривая влияние каких-либо других компонентов грунтового электролита [72, 73].

### **1.2.2.3. Анионный состав коррозионной среды**

Как правило, в местах обнаружения КРН, кроме карбонат ионов, присутствуют еще хлориды, сульфаты и нитраты. Известно, что эти анионы могут влиять на скорость активного растворения железа и величину потенциала питтингообразования, но целенаправленных исследований действия активаторов активного растворения и локальной коррозии на склонность трубных сталей к КРН проведено не было.

Можно отметить, что в водных вытяжках грунтов, в которых содержание хлоридов и сульфатов на 1-2 порядка величины, а карбонатов в несколько раз меньше чем в NS4, скорость роста трещины больше [74]. Но в данном случае ускорение КРН может быть связано с влиянием неизвестного компонента грунта, который отсутствует в синтетическом модельном растворе.

Таким активатором КРН, который обычно не определяется при хим. анализе грунта, может быть сероводород или бисульфид и сульфид ионы. Так, показано, что добавка 1% H<sub>2</sub>S в смесь инертного газа с 10% CO<sub>2</sub> ускоряет рост трещины до 5 раз [75]. Опыты проводились на образцах стали Х70 при циклической нагрузке с частотой 4-0,04 Гц и разными величинами max и min нагрузки (R = 0,65 и 0,85). Максимальное действие H<sub>2</sub>S наблюдается при низкой частоте. Высказано предположение, что в естественном грунтовом электролите H<sub>2</sub>S образуется как продукт жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) [75], что впрочем было уже давно показано в работах специалистов ВНИИСТА,

ВНИИГАЗа, ИФХЭ РАН и других российских организаций.

#### **1.2.2.4. Кислород**

Грунты могут быть разделены на аэробные (окислительные) и анаэробные (восстановительные). Анаэробные грунты это, главным образом, сильно влажные плотные глины, в которых создаются условия для развития КРН второго типа (при рН близком к нейтральному). В анаэробных условиях могут развиваться сульфатредуцирующие бактерии, выделяя в процессе жизнедеятельности сероводород, тионовые кислоты и способствуя наводороживанию стали [66]. Характеристикой окислительно-восстановительных свойств грунта служит редокс-потенциал платинового электрода. В работе [76] показана связь между низкими значениями редокс-потенциала (анаэробные условия) и наличием КРН на данном участке трубопровода. Данных о концентрации кислорода в грунтовом электролите в местах КРН трубопроводов в изученной литературе не найдено.

Таким образом, до недавнего времени предполагалось, что кислород в грунте оказывает только косвенное влияние на КРН: при его малой концентрации развиваются СВБ. Однако, в работе [69] показано, что введение кислорода (1-20%) в газовую смесь (с 5% CO<sub>2</sub>) может влиять на скорость роста трещины при потенциале коррозии в NS4. Было проведено ограниченное число опытов и получено, что увеличение кислорода неоднозначно влияет на рост трещины (наблюдается увеличение  $V$  при 10 % O<sub>2</sub>).

#### **1.2.2.5. Катионный состав коррозионной среды**

По сравнению с анионами, влияние катионов на скорость электрохимических реакций менее значительно. Как правило, оно проявляется в результате образования плотных осадков карбонатов кальция и магния при катодной поляризации, которые блокируют часть поверхности металла, и, соответственно уменьшают его растворение и наводороживание.

Высказывались предположение, что в условиях катодной защиты трубопроводов наличие в коррозионной среде ионов кальция может привести к тому, что рН приэлектродного слоя остается близким к нейтральному, и это может приводить к КРН трубной стали [67, 75]. Однако, более подробно этот эффект не изучен. Кроме того, известно, что другие катионы, которые содержатся в грунтах, в частности, ионы аммония, могут ускорять или тормозить растворение железа в нейтральных средах, поэтому необходимо изучить влияние катионного состава на процесс КРН трубных сталей.

### **1.2.3. Роль потенциала, анодного растворения металла и сорбированного водорода в процессе транскристаллитного КРН трубных сталей**

В большинстве работ, посвященных растрескиванию трубных сталей в водных вытяжках грунтов или модельных растворах (NS4 и другие), делается вывод, что КРН 2 типа наблюдается при потенциале коррозии или на 50-100 мВ отрицательнее него [47]. В [45] показано, сдвиг потенциала еще на 50-100 мВ отрицательнее коррозионного приводит к повышению трещиностойкости стали (увеличению RA), дальнейший сдвиг потенциала в катодную сторону значительно уменьшает RA. Авторы связывают растрескивание стали при достаточно отрицательных E с ее водородным охрупчиванием при растяжении образца (метод SSRT) и считают, что этот эффект не может наблюдаться в реальных условиях эксплуатации трубопроводов.

Исследования, проведенные на методом SSRT ( $10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ) образцах стали X52 и TUE360 ( $S < 50 \text{ ppm}$ ) в NS4 (рН 6,7), показали, время разрушения образца уменьшается при сдвиге потенциала в катодную сторону ( $E = -1,2 \rightarrow -1,7 \text{ В(sce)}$ ) от коррозионного [37]. Разрушение при катодных потенциалах имеет хрупкий характер. При циклических испытаниях ( $8 \cdot 10^{-3} \text{ Гц}$ ,  $\sigma_{\text{max}} = 0,95\sigma_{0,2}$ ,  $R=0,5$ ), проведенных на образцах с микровырезом глубиной около 150 микрон, потенциал, при котором наблюдается хрупкое транскристаллитное растрескивание, смещается в положительную сторону: для стали X52 - с -1,7 В до -1,2 В, а для стали TUE360 – с -1,2 В до

потенциала коррозии (-0,75 В (sce)). По-видимому, в последнем случае авторы не наблюдали ярко выраженной трещины, так как значения глубины или скорости роста трещины не приводятся.

Влияние катодной поляризации на зарождение трещин в близкой к нейтральной среде изучали в [77]. Образцы стали X52 подвергали низкочастотной циклической нагрузке (25 циклов в день) в синтетическом электролите NS4 (см. п. 4). Показано, что трещины зарождались на дефектах поверхности стали, но в зависимости от величины потенциала различные дефекты являлись инициаторами роста трещины. При потенциалах недозащиты (-0,950 В (sce)) образовывались питтинги, вследствие растворения включений MnS. При потенциалах перезащиты (-1,350 В (sce)) наблюдался поверхностный блистеринг (водородные пузыри) в местах, где вблизи поверхности были включения MnS. При потенциалах свободной коррозии интенсивное растворение поверхности не приводило к образованию поверхностных зародышей трещин.

В [78] изучали наводороживание стали X-65 при катодной поляризации в растворе NS4 с рН «близкому к нейтральному». Нашли, что содержание водорода в стали зависит от комбинированного воздействия двух факторов - катодного потенциала и формирования со временем поверхностной плёнки  $\text{CaCO}_3$ , которая уменьшает адсорбцию водорода. Плёнка начинает формироваться при потенциалах отрицательнее -0,900 В и становится максимально плотной при -1,200 В. В этом диапазоне значений наводороживание стали уменьшается с ростом (по абсолютной величине) катодного потенциала. В разбавленных растворах  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  степень наводороживания линейно увеличивается с ростом катодного потенциала и существенно выше, чем в растворе NS4.

Влияние потенциала на стойкость стали X70 к КРН определялась при разных скоростях растяжения образца (метод SSRT) в диапазоне  $4 \cdot 10^{-7} \rightarrow 10^{-5}$

$\text{с}^{-1}$  [38]. При наименьшей скорости растяжения стойкость стали к КРН (значение RA) уменьшается при сдвиге от -0,3 (анодный потенциал) до -1,3 В (sce). Получены зависимости RA при увеличении скорости растяжения: при наиболее катодном потенциале (-1,3 В) значение RA уменьшается, при  $E = -0,8$  В возрастает, при потенциале коррозии остается практически неизменным, а при анодном потенциале, равном -0,5 В, - проходит через минимум.

Исследования [79], проведенные методом SSRT на X70 в водных вытяжках грунтов, в целом подтвердили данные [45], а именно, наличие локального максимума чувствительности к КРН при потенциалах близких к коррозионному, уменьшение RA при потенциалах отрицательнее -0,8 В (sce), и существенное увеличение RA при потенциалах положительнее. Авторы вводят понятие: критический потенциал КРН, положительнее которого, по их мнению, развитие КРН не возможно.

Величины проникновения водорода в трубную сталь в естественных грунтах сравнительно невелики даже в условиях катодной защиты. Так, в работе [80] проведены результаты длительных замеров скоростей проникновения водорода в сталь в реальных условиях эксплуатации на аварийном участке Краснотурьинского узла с помощью полевых датчиков. Эти величины (до  $10^{-12}$  мкА/см<sup>2</sup>) в несколько раз меньше критических величин, выше которых наблюдается водородное охрупчивание трубной стали марок X70 (100 мкА/см<sup>2</sup>) и 14Г2САФ12 (30 мкА/см<sup>2</sup>) [57]. Близкие результаты получили и в работе [81]. Следовательно, водородное охрупчивание трубной стали можно ожидать только в специфических условиях на трассе, прежде всего, при интенсивной жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий или в грунтах, загрязненных промышленными стоками, содержащими промоторы наводороживания. Кроме сероводорода, промоторами наводороживания железа являются



катионы некоторых тяжелых металлов, цианид, роданид, тиомочевина, кислородные соединения мышьяка, селена и теллура [81, 82, 83].

Несмотря на вышеописанные результаты, ряд авторов продолжает связывать возникновение и рост трещин в трубных сталях только с их наводороживанием [85, 86], однако наиболее многочисленная группа исследователей [33, 34, 35, 36, 37, 38], вслед за Паркинсом /1996/, полагает, что причиной транскристаллитного КРН трубных сталей является синергетический эффект анодного растворения и наводороживания сталей.

Показано, что трещина растет быстрее в растворе, где скорость коррозии, определенная по массопотери образца, выше [33]. Более высокая скорость коррозии связана с ее меньшим торможением во времени. В более коррозионно агрессивном растворе образуются более узкие трещины, что объясняется эффектом ползучести металла в вершине трещины. Пластическая деформация затупляет вершину трещины, причем время, в течение которого металла в вершине трещины подвергается *creep deformation*, тем больше, чем выше скорость коррозии. Из результатов [69] можно сделать вывод, что ведущим механизмом роста трещины является анодное растворение железа, хотя авторы [33] и допускают влияние абсорбированного водорода.

Было попытка установить влияние водорода на КРН, изучая изотопный эффект, то есть различное поведение трубных сталей в растворах, содержащих обычную воду (с атомами протия) и «тяжелую» воду (с атомами дейтерия) [36]. Были определены скорости роста трещины, равномерной коррозии, катодного выделения водорода и величины диффузионных потоков различных изотопов водорода в трубных сталях. Показано, что в обычной воде все указанные величины выше, чем в «тяжелой». В итоге делается не слишком обоснованный вывод, что сопряжение катодного и анодного процессов не позволяет выделить вклад парциальных реакций (то

есть анодного растворения металла, катодного выделения, абсорбции и диффузии атомарного водорода) в КРН и определить лимитирующую стадию этого процесса.

Наиболее полно представления канадских исследователей о механизме КРН изложены в [34, 35]. Так, считают, что процесс КРН определяется 4 факторами: величиной коэффициента интенсивности напряжений ( $K$ ), изменением  $K$  в процессе циклической нагрузки ( $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ ), скоростью растворения металла и концентрацией абсорбированного водорода (рис.1). Действие этих факторов на КРН взаимосвязанное и нельзя выделить - какой фактор оказывает доминирующее влияние на рост трещины.

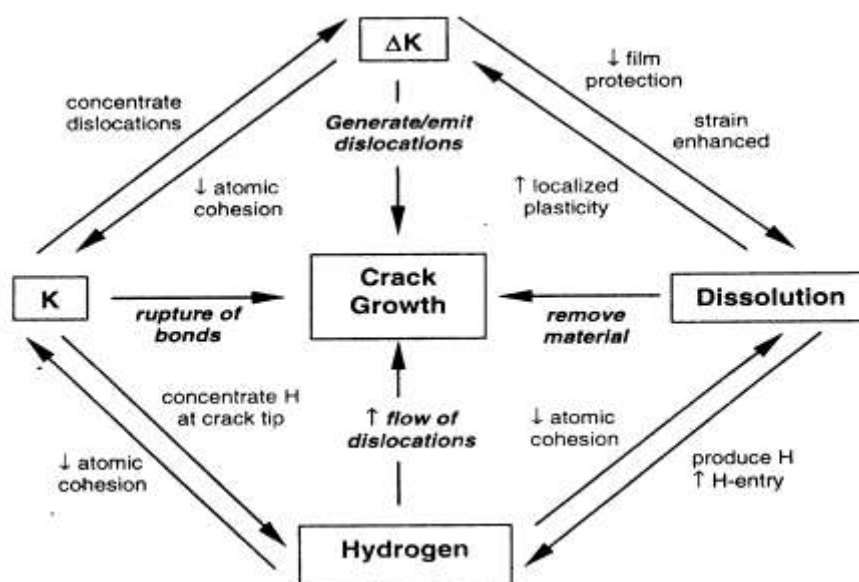


Рисунок 1. Схема, иллюстрирующая взаимодействие между движущими силами при КРН трубной стали [34].

Сходные представления лежат в основе более детально сформулированного механизма зарождения трещин [35]. Авторы выделяют следующие этапы инициирования КРН:

1. Циклическое нагружение приводит к образованию дислокационной полосы на поверхности металла и, соответственно, к появлению ювенильной поверхности, которая растворяется с большой скоростью.

2. Анодное растворение промотирует образование полос скольжения благодаря механо-химическому эффекту, то есть в процессе растворения образуются вакансии, которые снижают энергию активации реакции нуклеации (объединения) дислокаций на поверхности металла [35].

3. Поскольку полосы скольжения окружены эластичной матрицей, возникает локальное растягивающее напряжение в направлении перпендикулярном полосе скольжения, что является причиной диффузии водорода в зону локальной пластической деформации. Возможно, что пластическая деформация ускоряет разряд ионов водорода, а движение дислокаций – захват атомарного водорода металлом. В свою очередь, обогащение водородом поверхностного слоя ускоряет движение дислокаций и увеличивает локальные напряжения и их градиент. В итоге, локализованная поверхностная пластичность металла будет возрастать.

4. Трещины образуются, когда достигается критический уровень аккумулированной пластической деформации.

5. После того как трещина образовалась, и ее вершина достигает зоны металла в исходном состоянии, формируется новая зона локальной пластической деформации и процесс повторяется, приводя к дальнейшему росту трещины.

Вышеописанные представления были частично подтверждены в опытах с модифицированной ячейкой Деванатхана-Стахурского [44] где вместо мембраны использовался образец трубной стали X60, подвергавшийся циклическому нагружению [35]. Измерялась плотность трещин  $D$  (их количество на единицу площади) и приращение длины трещины на поверхности металла на обеих сторонах образца, одна из которых наводороживалась при различных потенциалах, другая – растворялась при потенциале коррозии в растворе NS4. Авторы показали, что скорость роста длины трещины на обеих сторонах образца увеличивается

при сдвиге потенциала в катодную сторону. На основании этого сделан вывод, что анодное растворение не играет значительной роли в процессе роста трещины, так как и скорость этого процесса нельзя определить, исходя из плотности тока растворения металла. Авторы [35] считают, что их модель транскристаллитного КРН трубных сталей подтверждается результатами SSRT опытов [45], но умалчивают отмеченные различия в характере трещин, образовавшихся при катодных потенциалах – почему катодная защита предупреждает развитие КРН трубных сталей.

В работах [87] показано, что процесс КРН трубной стали X70 в слабокислых (рН 5,5) и нейтральных (рН 7,0) модельных грунтовых электролитах при статических нагрузках и циклических напряжениях с относительно малой амплитудой изменения коэффициента интенсивности напряжений протекает по механизму локального растворения металла. Стимулирующее действие ряда компонентов грунтового электролита (бикарбоната, сульфида, фосфата) на рост коррозионной трещины в трубной стали X70 в цитратном буфере с рН 5.5 связано с ускорением активного растворения железа в присутствии этих веществ. Компоненты электролита, которые не влияют на кинетику анодной реакции в данной коррозионной среде, не изменяют и скорость роста трещины в трубной стали.

Циклическая трещиностойкость трубной стали в буферном растворе NS4 с рН 7.0 определяется, в основном, закономерностями усталостного разрушения металла [87]. Только при малых амплитудах изменения коэффициента интенсивности напряжений ( $\approx 5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$ ) скорость роста трещины существенно зависит от состава коррозионной среды: ускоряется в присутствии активаторов растворения металла (сульфид, тиомочевина), и тормозится при введении ингибитора коррозии (катамина АБ) в сульфидсодержащую среду. Водородное охрупчивание металла становится преобладающим механизмом КРН трубной стали при значительном сдвиге

потенциала в отрицательную сторону в растворах, содержащих промотор наводороживания стали ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

### **1.3. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ТРУБНОЙ СТАЛИ ПО ОТНОШЕНИЮ К КРН**

#### **1.3.1. Ингибиторы коррозионного растрескивания сталей**

Ингибиторы коррозии (ИК) – это вещества, способные значительно снижать (вплоть до полного предотвращения) скорость коррозии металлов без изменения концентрации в среде коррозионного агента. ИК доказали свою эффективность многолетним применением в различных областях промышленности, связанных с эксплуатацией металлических конструкций, сооружений и аппаратов [152]. Кроме того, применение ИК является наиболее технологичным и экономичным способом снижения коррозионных потерь металла по сравнению с другими применяемыми на практике методами борьбы с коррозией.

Как показано выше, совместное воздействие на сталь коррозионной среды и механических напряжений усиливает ее разрушение. Неудивительно, что в борьбе с этим опасным явлением такой мощный метод противокоррозионной защиты, как использование ингибиторов, т.е. замедлителей коррозии, давно обсуждается в литературе. Основанием для этого логичного подхода к выбору средств защиты сталей от КРН служит хорошо известный факт, заключающийся в том, что, по меньшей мере, развитие трещины, а нередко и ее зарождение, представляет собой электрохимический процесс, активируемый механическими напряжениями. Следовательно, независимо от того, какой из вышеперечисленных механизмов КРН имеет место ингибиторы, замедляющие анодное растворение стали (в том числе и его локальные формы), либо катодные реакции, протекающие на ее поверхности, либо оба парциальных электрохимических процесса должны препятствовать и КРН.

Хотя в литературе можно найти много ссылок на способность ингибиторов предотвращать или замедлять КРН, они не всегда эффективны на практике [88]. Проблема состоит, как и в случае защиты металлов от коррозии, в корректном и рациональном выборе типа ингибитора. При нем следует учитывать многие факторы, влияющие на скорость КРН, природу ингибитора и механизм его влияния на кинетику электрохимических реакций. Существенно помнить, что электрохимический фактор проявляется при малых значениях цикла напряжений, а при их увеличении его роль становится незначительной [89]. Важную роль в выборе ингибитора играют и особенности состава среды, в первую очередь ее pH и природа растворителя, поскольку от них может сильно зависеть адсорбция ингибитора на поверхности стали.

Заслуживает особого внимания наличие в коррозионной среде  $H_2S$ , поскольку он способен значительно ускорить КР сталей. Однако известно и то, что действие многих эффективных ингибиторов сероводородной коррозии в водных растворах, например, в пластовой воде резко снижается при малых концентрациях  $H_2S$  ( $CH_2S \leq 25$  мг/л;  $Z < 60\%$ ) или в его отсутствие [90, 91, 92].

В своих многочисленных работах, обобщенных в ряде обзоров [88, 93, 94], Р. Паркинс отмечал, что рост трещины, независимо от ее характера (межкристаллитного или транскристаллитного), включает локальное растворение в вершине трещины более интенсивное, чем на остальной поверхности металла. Еще в 1975 г. [93] он выделил четыре возможных путей ингибирования КРН. В своем более позднем обзоре [94] Р. Паркинс уточнил, что пятый путь, заключающийся в разложении или удалении частиц, которые выступают в качестве ускорителей КРН.

Один из них заключается в изменении ингибитором баланса между активностью и «неактивностью», т.е. пассивности стали в рассматриваемой

среде. Так, в отличие от силиката и фосфата, 1% хромат способен подавлять пик активного растворения стали в карбонат-бикарбонатном растворе ( $1n \text{NaHCO}_3 + 1n \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и эффективно ингибировать КРН. Р. Паркинс показал, что хроматная добавка способна предотвратить и рост предварительно полученной трещины в том же растворе, а также привел данные, полученные еще в 1939 г. А. Гоулдом и Ю. Эвансом, о способности хромата замедлять коррозионную усталость проволоки из низкоуглеродистой стали в хлоридном растворе.

Другим путем является изменение ингибитором ситуации с функционированием локальной гальванической ячейки при КРН. Таков, по мнению Р. Паркинса, случай с КРН углеродно-марганцевистой стали, которое замедляется динатрийфосфатом в карбонат-бикарбонатном растворе, хотя макроскопическое электрохимическое поведение стали, судя по поляризационным кривым, по существу ингибитором не меняется. Автор связывает это с тем, что ингибитор воздействует лишь на коррозию по границам зерен.

Еще один путь ингибирования КРН сталей – смещение ингибирующей добавкой ее потенциала свободной коррозии к некритическим значениям, т.е. за пределы потенциалов, в которых в исходном растворе происходит КРН. Пример: ингибирование КРН стали в кипящем растворе 35% NaOH танином или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Противоречивость результатов различных работ по ингибированию КРН различных материалов, в том числе и низколегированных сталей, многими химическими соединениями, список которых приведен в обзоре [95], Р. Паркинс объясняет тем, что ингибитор часто действует именно этим путем. Однако в тех случаях, когда область потенциалов, в которой протекает КРН, довольно узка (в некоторых случаях она простирается всего на 0,10 - 0,20 В) ингибитору достаточно лишь немного сдвинуть потенциал

свободной коррозии из этой области. К сожалению, многие ингибиторы являются «опасными» и небольшое изменение условий эксперимента или появление других веществ снова возвращают металл в область потенциалов, где КРН имеет место [94]. На этот путь ингибирования КРН указывал также Г. Улиг [96].

Предотвращение вхождения водорода в сталь с помощью ингибиторов ее наводороживания является для высокопрочных сталей едва ли не важнейшим методом замедления их КРН. Р. Паркинс приводит примеры с добавками в 0,6 М NaCl с рН 2, которые не являясь в обычном смысле ингибиторами коррозии тем не менее ингибировали КРН стали [93]. Так, добавление хлорплатиновой кислоты в этот раствор приводило к осаждению на стали мелкодисперсной платины, которая абсорбировала водород, а антрахинон, адсорбируясь на стали гидрируется выделяющимся при катодной реакции атомарным водородом, что также препятствует его абсорбции сталью.

Еще в конце 1970 годов Р. Паркинс и Р. Темс рассмотрели возможность применения ингибиторов коррозии в грунтовках (праймерах) для защиты подземных стальных трубопроводов от КРН [97]. Они исследовали трубную сталь, содержащую (в %): 0,1 - 0,016 С; 0,01 – 0,02 Si; 0,038 – 0,85 Mn; 0,006 – 0,017 Р; 0,026 – 0,055 S, а коррозивную среду имитировали карбонатно – бикарбонатным раствором (1н NaHCO<sub>3</sub>+1 н Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ими было установлено, что наиболее благоприятные условия для КРН создаются в области потенциалов, для которой характерны высокие токи на оголенной поверхности и низкие – на окисленной. При отборе эффективных ингибиторов авторы исходили из того, что они должны либо снижать токи активного растворения неэкранированной поверхности стали, ускорять ее пассивацию либо увеличивать токи на поверхности, уже покрытой пассивирующей пленкой. В области активно-пассивного перехода величина тока и скорость его спада характеризуют устойчивость стали к КРН, причем



последняя может служить критерием эффективности ингибитора. Кроме электрохимических измерений ими определялись скорости распространения трещины при малой скорости деформации ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ). Оказалось, что 0,16%  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  в растворе достаточно для полного предотвращения коррозионного растрескивания, а 1% фосфата ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ) замедлял его только в 2 раза.

Большой интерес представляют и результаты опытов по КРН на образцах, покрытых грунтовкой, содержащей различные концентрации фосфатного ингибитора. При 10-15%-ном его содержании растрескивание замедляется, а при 20%-ном - полностью предотвращается. В условиях периодического смачивания, имитирующих различные времена года, его режим мало сказывается на скорости роста трещины в случае применения ингибированных грунтовок. Она всегда было более чем на порядок ниже, чем при покрытии неингибированной грунтовкой. Несмотря на то, что в цитируемой работе имитация коррозионной среды для подземных трубопроводов может вызвать возражения, она несомненно важна для самого понимания возможностей использования ингибиторов в предотвращении КРН.

К сожалению, такие целенаправленные работы по исследованию и разработке ингибиторов КРН трубных сталей немного. Однако представляется целесообразным рассмотреть особенностей ингибирования КРН трубных или близких им по составу сталей и в других условиях. Так, подробное рассмотрение этого вопроса для сильно кислых сред, т.е. относительно концентрированных растворов минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), выходит за рамки настоящего обзора, но, поскольку этой теме посвящено немало работ, рассмотрим некоторые их основные выводы, которые могут оказаться полезными и для выбора ингибиторов КРН в исследуемых системах. Нельзя игнорировать и тот факт, что механизм ингибирования коррозии в кислотных растворах имеет много общего с

такowymi в сероводородсодержащей среде, а, следовательно, можно ожидать и общих особенностей ингибирования КРН в этих системах.

Прежде всего, заметим, что в кислотных растворах наиболее сильно из низколегированных сталей подвержены КРН высокопрочные стали со структурой мартенсита и влияние на него ингибиторов коррозии наиболее исследовано для этих материалов. Еще в середине 1960-х годов И.И. Василенко с соавторами [98] показали, что среди кислотных ингибиторов коррозии наиболее эффективно замедляют КРН четвертичные соли аммония (ЧАС). Они во много раз сильнее увеличивают время до растрескивания образцов ( $\tau_p$ ) из стали У8 в 20%  $H_2SO_4$  в состоянии поставки (цементит + феррит), чем образцов из той же стали после ее закалки и отпуска (мартенсит). Наиболее эффективен ЧАС – алкилгексаметиленминий бромид (АГМИБ): при  $C_{инн} = 3,0$  г/л он увеличил  $\tau_p$  в 750 раз в случае стали с цементитно-ферритной структурой и в 20 раз для закаленной стали.

Эффективность действия ингибиторов при КРН зависит и от величины растягивающих напряжений. Согласно [99] в присутствии ингибиторов в кислых средах, по крайней мере, в 4М HCl, 2М  $H_2SO_4$  или 0,1 HCl М +2 г/л  $H_2S$ , соблюдается известное уравнение Ф.Ф. Ажогина [14]:

$$(\sigma - \sigma_{кр})\tau_p = K, \quad (4)$$

Где  $\sigma$ - приложенное растягивающее напряжение,  $\sigma_{кр}$  – критическое напряжение, ниже которого растрескивание не происходит и  $K$  – константа, характеризующая степень увеличения скорости распространения трещины с возрастанием растягивающих напряжений. Ингибиторы мало изменяют величину  $\sigma_{кр}$ , но существенно увеличивают константу  $K$ , причем в солянокислых, в том числе и сероводородсодержащей среде, их эффект слабее, чем в сернокислых растворах. Например, известный ингибитор кислотной коррозии БА-6 увеличивает величину  $K$  в 2М  $H_2SO_4$  в 12 раз, а в 4М HCl только в 4 раза.

Е.С. Иванов [99] считает, что в замедлении КРН сталей типа 30ХГСА, 65Г и т.п. ведущую роль играют адсорбция ингибиторов на поверхности напряженной стали и возможность подавления ими локальных анодных процессов в местах концентрации напряжений. Анализируя изотермы адсорбции различных ингибиторов коррозии на напряженной и ненапряженной стали 30ХГСА, которые описываются уравнением Темкина, он пришел к выводу, что КРН в 4М HCl тормозят соединения, снижающие степень неоднородности поверхности, в частности ингибитор БА-6. Напротив, увеличение тиомочевинной неоднородности поверхности напряженной стали приводит к локализации коррозионных процессов и ускорению КРН. Отметим при этом, что тиомочевина является широко и давно известным ингибитором кислотной коррозии черных металлов [100].

Замедление КРН той же стали Олазол в 0,1М HCl, содержащей 0,2 г/л H<sub>2</sub>S авторы работы [99] связывают со способностью ингибитора препятствовать образованию на поверхности сульфидных пленок, исключая тем самым функционирование коррозионной пары сульфид – металл. Олазол замедляет процесс локального растворения на поверхности напряженной стали, при этом он не только влияет на скорость распространения трещины, но и увеличивает инкубационный период ее развития.

Если принять, что адсорбция ингибиторов играет главную роль в предотвращении или замедлении КРН сталей, то нельзя не отметить ограниченное число фундаментальных работ по ее изучению на напряженном металле. Это относится и к такому важному аспекту этой проблемы как выявление влияния химической структуры ингибитора на его защитные свойства. Между тем, применительно к защите металлов от общей и локальной коррозии этот вопрос широко изучался не только в кислых [101], но и нейтральных средах [102, 103].

Интересно, что изучение влияния химической структуры ингибиторов в кислых средах затрагивало не только саму коррозию, но и наводороживание стали, во многих случаях обуславливающее ее КРН. Хотя на качественном уровне ее попытки рассмотрения принимались еще с 1950-х годов [104, 105], внимания в первую очередь заслуживают более поздние работы В.П. Григорьева с стр. [101, 106], поскольку в них рассмотрены количественные аспекты связи между строением органических ингибиторов (замещенных анилинов, бензальдегидов и аминокислот) и их влиянием на величину  $\tau_p$  катодно-поляризованной проволоки.

Авторы этих работ использовали известный принцип линейного соотношения энергий (ЛСЭ) [107] для количественного описания зависимости величины  $\lg \tau_p$  от табулированных  $\sigma_R$ -констант заместителя (R) в органических молекулах, учитывающих его электронное влияние на реакционную способность реакционного центра (РЦ), единого для выбранного ряда химических соединений. В этой шкале для атома водорода, т.е.  $\sigma_H = 0$ , для электроноакцепторных R  $\sigma_R > 0$ , а электронодонорных -  $\sigma_R < 0$ . Оказалось, что для производных бензальдегида  $\lg \tau_p$  линейно увеличивается с понижением электронной плотности на РЦ. Позднее аналогичный рост защитных свойств ингибитора при КРН сталей 30ХГСА и 65Г в 1М  $H_2SO_4$  с увеличением электроноакцепторных свойств R наблюдали авторы работы [108] в фосфониевых солях с общей формулой  $[(C_6H_5)_3P C_6H_4R]I$ .

Этот эффект объясняется тем, что введение в ингибитор электроноакцепторных R повышает положительный заряд на его РЦ, чем облегчает адсорбцию на отрицательно заряженной поверхности растягиваемой напряженной стали и препятствует локальному растворению. Казалось бы, что из этого можно сделать вывод о превалирующей роли в торможении ингибитора его способности замедлять растворение металла. Однако и введение электронодонорных R, приводящее к более эффективному

предотвращению ингибитором наводороживания, также в некоторых случаях усиливает защиту им стали от КРН.

Несмотря на веские доводы в пользу ингибиторов наводороживания, даже применительно к растворам кислот существует точка зрения, что эффективными ингибиторами КРН могут являться «только такие, которые снижают скорость коррозии локальных анодных процессов. Если ингибитор хорошо тормозит общую коррозию и не влияет на скорость локальных анодных процессов, то он будет стимулятором КРН, так как разность скоростей в местах концентрации напряжений и на остальной поверхности увеличивается» [99].

В этом выводе имеется немало разумного, но прямых доказательств такого однозначного критерия пока не получено. Влияние ингибиторов хорошо изучено на начальные стадии локального растворения различных металлов и даже некоторых сплавов [102, 103, 109, 110], но для ингибирования КРН, по-видимому, не менее важно способен ли ингибитор затормозить уже развивающееся локальное поражение стали, например питтинг. Приходится признать, что именно эта возможность почти не исследовалась.

Основания для этого на первый взгляд были вполне логичными, поскольку не вызывает сомнения, что легче предотвратить зарождение питтинга на поверхности металла, чем его подавить. В последнем случае ингибитор должен преодолевать значительные трудности по транспорту его «внутрь» развивающегося питтинга. Различие же в поведении ингибитора при замедлении начальных стадий депассивации и развитого питтинга неоспоримо. Однако З. Шклярска-Смяловска, анализируя ингибирование питтинговой коррозии, приводит несколько случаев, в которых развитие питтинга замедлялось благодаря конкурентной адсорбции «на дне питтинга»

[111]. В хлоридных растворах такой эффект на железе приписывался молибдату и даже аниону сульфата.

Анализ литературы, посвященной исследованию ингибиторов КРН сталей, в настоящее время не позволяет сделать однозначный выбор критериев оптимизации их структуры и состава. В связи с этим целесообразно рассмотреть отдельные группы ингибиторов коррозии, разбив их по химическому составу на неорганические и органические ингибиторы.

### **1.3.1.1. Неорганические ингибиторы коррозионного растрескивания сталей**

Р. Паркинс справедливо заметил [93], что многие среды, стимулирующие КРН низкопрочных сталей, по существу состоят из известных ингибиторов общей коррозии тех же сталей анодного типа (нитраты, гидроксиды, карбонаты). Этот факт пока не получил исчерпывающего объяснения, но это отнюдь не означает, что неорганические ингибиторы коррозии не могут успешно применяться и для защиты сталей от КРН.

Хроматы, как уже упоминалось выше, могут быть довольно эффективными ингибиторами КРН, в том числе и малоуглеродистых сталей, в различных средах. М. Хамфрис и Р. Паркинс [112] показали, что хроматы являются безопасными ингибиторами в том отношении, что при добавлении их в достаточной  $C_{ин}$ , они ингибируют КРН во всей области потенциалов, в которой оно возможно в самой коррозионной среде при их отсутствии. Однако это возможно и благодаря простому смещению потенциала стали за пределы опасных потенциалов, хотя такой путь становится небезопасным при изменении какого-либо фактора, возвращающего потенциал свободной коррозии в эти пределы.

Хромат часто рассматривают как типичный анодный ингибитор, забывая, что он изменяет и кинетику катодной реакции. В начальный момент контакта железа (или низкоуглеродистой стали) с раствором хромата на неокисленной поверхности металла этот ингибитор восстанавливается и образуется пленка из гидратов окиси хрома и железа, которая способна даже замедлить катодную реакцию восстановления  $O_2$  [113]. Таким образом, модификация поверхности стали хроматом способна препятствовать и катодной реакции, хотя в нейтральном растворе превалирующую роль в пассивации железа обычно приписывают замедлением ингибитором анодного растворения металла.

Дж. Джэбери [114] выделил следующие стадии ингибирования хроматом калия КРН высокопрочной стали. На первой стадии коэффициент интенсивности напряжений KISCC возрастает по сравнению с этим коэффициентом при КРН стали в воде или солевом растворе без ингибитора. Это, как он предполагает, связано с образованием в нейтральной среде хроматом пассивной пленки. Значительное изменение в скорости роста трещины наблюдается на второй стадии. Хотя в отсутствии нагрузки хромат покрывает пассивной пленкой и стенки, и вершину трещины, после наложения нагрузки он не может предотвратить растворение железа в устье трещины. Следовательно, KISCC и критическая скорость деформации превышаетя и пассивная пленка разрушается в вершине трещины. Как показали фрактографические исследования, присутствие в воде хлоридов вызывает образование на стенках трещины питтингов, которые функционируют в добавление к вершине трещины и область потенциалов, в которых хромат предотвращает КРН, сужается. В дистиллированной воде она ограничена потенциалом  $E = 1,02$  В (нас. кал. э.), а в хлоридном растворе только  $E = -0,36$ В.

Обычно защита сталей от КРН достигается при концентрации хромата, намного выше, чем концентрация, необходимая для замедления им коррозии.

Например, Р. Райчев и Л. Фачиков [115] нашли, что добавка 1,5 г/л хромата аммония к горячему ( $t = 90^{\circ}\text{C}$ ) раствору 5,0 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  снижает скорость коррозии низкоуглеродистой стали (в %: С-0,17; Si -0,16; Mn-0,36, Cr-0,06, Ni -0,066; Cu -0,11; P -0,010; S-0,029) в 48,8 раза. Для замедления же КРН эта Син явно недостаточна, только добавка 15-20 г/л хромата смогла обеспечить сохранность относительной пластичности стали в 5 раз. При этом сам характер разрушения образцов от присутствия хроматов не изменяется, т.е. остается межкристаллитным.

Величина ККИСС низколегированных сталей, например 30CrMnSiNi<sub>2</sub>, 30CrMnSi, 40CrNiMo, термически обработанных на различную прочность (от 900 до 1810 МПа) увеличивается, а скорость роста трещины снижается при введении в воду  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , т.е. и в этом случае бихромат является ингибитором КРН [116].

Рассматривая ингибиторные свойства хроматов нельзя не упомянуть, что они часто повышают свое защитное действие в смеси с другими добавками. Применительно к КРН эта возможность мало изучена. Однако еще в работе [117] продемонстрирован такой эффект при ингибировании роста коррозионной трещины на высокопрочной стали 30ХГСНА в 20%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем 30 г/л NaCl, при совместном использовании добавок хромата стронция с маслорастворимым ингибитором коррозии.

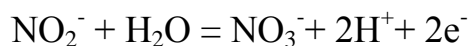
Давно известна и способность хроматов ингибировать и коррозионно-усталостные растрескивание сталей. Так, В. Агарвала и Дж. Де Лючия [118] показали, что при испытании во влажной атмосфере стали Ст4340 (с искусственно нанесенной трещиной и циклической нагрузке 60-600 кг с частотой 10 циклов/мин) бихромат, нанесенный на трещину из капли его ксилольного раствора, увеличивал время разрушения образца с  $1,8 \cdot 10^3$  до  $6,8 \cdot 10^3$  циклов (в сухом воздухе оно составляло  $17 \cdot 10^3$  циклов). Еще эффективней действовала композиция бихромата с нитритом и бурой ( $9,0 \cdot 10^3$



циклов). Защитное действие бихромата и нитрита авторы связывают с его окислительной и пассивирующей способностью, а буры – повышением pH. Позднее В. Агарвала [119] пришел к выводу, что наиболее эффективным ингибитором КРН не только сталей, но и алюминиевых сплавов являются именно композиции различных ингибиторов коррозии, поскольку они могут удовлетворять все требования, предъявляемые к реагентам, подавляющим КРН.

Нитрит натрия - другой известный неорганический ингибитор коррозии окислительного типа [120], возможность использования которого для замедления или предотвращения КРН сталей неоднократно обсуждалась в литературе.

Широко известная опасность нитрита натрия, заключающаяся в смене защитного действия на стимулирование им коррозии стали при снижении  $S_{ин}$  в водных растворах, в определенном смысле характерна и для влияния его на КРН стали. Например, авторы работы [121], изучив замедление нитритом КРН малоуглеродистой стали в нитратных растворах, нашли, что его небольшие добавки защищают чистую отполированную поверхность стали. Однако, если сталь предварительно подвергалась высокотемпературному окислению или через раствор барботировали кислород, то потенциал свободной коррозии стали увеличивался и можно было наблюдать КРН, для предотвращения которого уже требовались значительно большие  $S_{ин}$ . Так в 8М  $KNO_3$  окисленные образцы подвергались КР при добавке даже 50 г/л нитрита, тогда как КРН отполированных образцов предотвращалось 2 г/л  $NaNO_2$ . Возможной причиной столь большой разницы в эффективности ингибирования авторы считают изменения в составе оксидной пленки и ее адгезии со сталью. Наличие трещин на сталях делает нитрит менее эффективным ингибитором КРН, по крайней мере, в нитратных растворах. Возврат к КРН при увеличении потенциала авторы этой работы связывают с появлением питтинга и окислением нитрита в нитрат:



Л.В. Ратыч и И.М. Слободян [122, 123], исследуя влияние нитрита натрия на коррозионно-механическое разрушение стали 40Х, пришли к выводу, что этот ингибитор при  $C_{\text{ин}} > 0,1\text{M}$  в дистиллированной воде обеспечивает полную защиту от водородного охрупчивания, но не устраняет локальное анодное растворение стационарной и развивающейся трещины.

Поскольку нитриты давно известны как эффективные ингибиторы коррозии стальной арматуры в бетоне [124], изучение их влияния на КРН в карбонатных или хлоридных растворах приобрело особую важность. В работе [125] было изучено влияние добавок нитрита кальция к раствору  $0,05\text{M NaHCO}_3$  (рН 8,5) на КР арматурной стали (в %: С - 0,77; Si -0,23; Mn – 0,65; Cr -0,20; Ni – 0,074; Cu -0,13; P -0,006; S -0,014, V-0,063) с предварительно нанесенной трещиной. Для предотвращения контакта раствора с атмосферой и сохранения его стабильности на поверхность наливалось тонким слоем вазелиновое масло. Все опыты проводили в термостатированной ячейке при  $t = 5; 10; 30; 50$  и  $75^{\circ}\text{C}$  при контролируемом потенциале от  $E = -0,7\text{ В}$  до  $+0,3\text{ В}$  (нас.кал.э.). Стальные образцы испытывали методом SSRT (тест с медленной скоростью деформации -  $3 \cdot 10^{-7}\text{ с}^{-1}$ ). Предварительно на гладкие стальные образцы накладывали высокую скорость деформации до появления на них трещины, затем подвергали их SSRT.

Как показали анодные поляризационные кривые, ингибитор уменьшает пик активного растворения стали, а активно-пассивный переход расположен в области  $E = -0,3\text{ В} \div +0,1\text{ В}$ . Действие нитрита заключается не только в ингибировании образования питтингов, но и оксидов Fe(II), в то время как образование оксидов Fe (III) им облегчается. Авторы считают, что активность Fe(II) весьма важна для КРН стали с предварительно нанесенной трещиной, поскольку их гидролиз сопровождается увеличением

концентрации  $H^+$ . Катионы водорода, восстанавливаясь, образуют атомарный водород, проникающий в металл и вызывающий его охрупчивание. Ссылаясь на результаты нейтронно-дифракционного анализа стали, испытанной методом SSRT, авторы рассматривают обнаруженные с его помощью ферритные пачки скольжения (ferrite lamellas), как подтверждение водородного охрупчивания стали в трещине. Они также пришли к выводу, что вклад в КР водородного охрупчивания особенно заметен при относительно низких температурах и уменьшается при повышении температуры ( $> 30^{\circ}C$ ). Введение нитрита кальция в карбонатный раствор позволяет снизить риск КР и даже его избежать в рассмотренных условиях.

Фосфатные ингибиторы коррозии заслуживают обсуждения, прежде всего из-за их низкой токсичности. Экологическая безопасность фосфатов подвергается сомнению лишь в связи с зарастанием водоемов, что служит обратной стороной их низкой токсичности и широким использованием в качестве минеральных удобрений, ингибиторов коррозии и накипеобразования в промышленных охлаждающих системах.

Еще в 1964 году сообщалось, что в растворе нитрата аммония тринатрийфосфат  $Na_3PO_4$  является ингибитором КРН [126]. Позднее в работе [127] было исследовано влияние  $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$  на КРН низкоуглеродистой стали (в %: С - 0,07; Si - 0,02; Mn - 0,30; S - 0,04; P - 0,02) в 52%  $NH_4NO_3$  при  $t = 95^{\circ}C$ . Авторы нашли, что 5 г/л фосфата увеличивает продолжительность начальной стадии КРН. Однако, если ингибитор вводится (даже в большей Син = 10 г/л) после 5,4  $K_c$  начального периода, увеличение жизни коррозионной трещины возрастает с 30 до 60  $K_c$ , но не предотвращает в конце концов разрушения образца. Анализ этих данных показывает, что начальный период увеличивается с 7  $K_c$  до 18  $K_c$ , медленный период роста трещины с 15 до 30  $K_c$ , но наблюдается только слабое увеличение ингибитором быстрого периода роста трещины. Варьирование рН раствора позволил авторам сделать вывод о том, что фосфат увеличивает время жизни

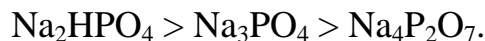
трещины не только в слабокислой среде (рН 4.2), но и в щелочной (рН 9,7). При начальном рН 7,5 добавка 5 г/л фосфата продлевает время жизни трещины с 37,8 Кс более, чем до 2 Мс (эксперимент был прерван).

Р. Паркинс наблюдал замедление роста трещины углеродной марганцовистой стали в карбонатной среде при  $t = 75^{\circ}\text{C}$  фосфатами не только натрия, но и кальция [94].

Французские исследователи сравнили коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали (в %: С - 0,20; Si – 0,40; Mn -0,05; S – 0,05; P -0,05) в стандартной карбонатной среде с рН 9,0 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) при отсутствии деформирующей нагрузки и при контролируемой скорости пластичной деформации  $1,11 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) [128]. Оказалось, что при отсутствии деформации фосфаты увеличивают потенциал стали в следующем порядке:



а в ее присутствии этот порядок меняется:



Пластическая деформация может даже улучшать ингибирующие свойства фосфатов (сделать более заметным их пассивирующее действие), но совершенно лишает ингибирующих свойств полифосфат  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Поляризационные кривые стали показали, что в присутствие полифосфата пассивирующий слой не стабилен, что и приводит к коррозии.

Давно известна и способность фосфатов повышать циклическую прочность низкоуглеродистых сталей в хлоридных растворах. Например, в [129] сообщалось о позитивных результатах усталостных испытаний Ст3 в морской воде, содержащей 4 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 1 ммоль/л  $\text{SrCl}_2$ .

Авторы работы [130] исследовали в качестве ингибитора коррозионной усталости низколегированной стали (в %: С - 0,175; Mn -1,46; Si – 0,29; Nb - 0,045; S – 0,05; P -0,022) в морской воде фосфат калия. Они нашли, что он

эффективней даже хромата уменьшает скорость роста усталостной трещины. В.П. Баранник с сотр. [131] показали, что гексаметафосфат натрия, несмотря на способность не только замедлять, но и стимулировать коррозию стали Ст 20 в 3%-ном растворе NaCl, уменьшает потерю пластичности стали в этих условиях.

Однако в литературе можно найти примеры и ускорения фосфатом КРН. Так, В.А. Маричев [132], изучив поведение высокопрочных сталей в различных растворах, пришел к выводу, что фосфат и борат увеличивают водородопроницаемость пассивирующей пленки в вершине трещины и поэтому ускоряют водородное охрупчивание сталей.

Молибдаты, как уже отмечалось выше, способны замедлять локальное растворение железа даже в развитом питтинге [131]. Этот факт наряду с их низкой токсичностью дает основание полагать, что молибдаты могут быть неплохими ингибиторами КРН. Однако В. Агарвала [119] не обнаружил высоких ингибиторных свойств молибдата, хотя он и отметил большой вклад добавления молибдата в композицию хромата, нитрита и буры в замедлении роста трещины.

А. Хусейн с соавторами [133] исследовали влияние молибдата натрия на коррозионную усталость мягкой стали в дистиллированной и водопроводной воде, а также в 3% NaCl. Испытания проводили на образцах с усталостной трещиной, циклической нагрузкой в 360 Н и частотой 99 цикл/мин. Они показали, что молибдат увеличивает время инициирования трещины и ее жизни в указанных водах, но в хлоридном растворе его ингибирующий эффект невелик. Ю.И. Бабей с сотр. [134] испытали на коррозионную усталость низкоуглеродистую сталь в 3%-ном растворе NaCl по схеме чистого изгиба с частотой вращения 50 Гц и продолжительностью  $5 \cdot 10^7$  циклов. Они сообщили о высоких защитных свойствах соли цианидного комплекса молибденовой кислоты (5 ммоль/л), однако осталось неясным

насколько эффект вызван самим молибдатом, а не его органическим компонентом.

Бораты, чаще всего бора  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ , обычно используется в составе ингибиторов коррозии и КРН как буферирующий агент. Однако при самостоятельном применении их защитное действие невелико, хотя многое зависит от состава среды и условий испытаний. В частности, Б. Луиджи [135], изучавший влияние ингибиторов коррозии на коррозионную усталость низкоуглеродистой стали в потоке дистиллированной воды (9 м/с) пришел к выводу, что бораты наряду с хроматами лучше других добавок замедляют коррозионно-механическое разрушение стали. Однако такие условия далеки от КРН трубных сталей в агрессивных грунтах. Более того, следует обратить внимание на тот факт, что согласно [122] бора может стать стимулятором коррозионно-усталостного разрушения стали 40Х в дистиллированной воде. Совместное же применение боратов, например с моноэтаноламином, делает такой ингибитор коррозионной усталости Ст3 в 3% NaCl более эффективным, чем его компоненты [136]. Бораты аминспиртов также являются более эффективными ингибиторами коррозионной усталости Ст3, чем сами аминспирты, причем наилучшим защитным действием обладает борат триэтиламмония [107].

### **1.3.1.2. Органические ингибиторы коррозионного растрескивания сталей**

Бензоат натрия безусловно принадлежит к анодным ингибиторам коррозии стали, поэтому неудивительно, что Дж. Джэбери [113] исследовал его влияние на КРН высокопрочной стали в водных растворах в сравнении с хроматом. Несмотря на то, что согласно [137] об использовании бензоата натрия в качестве ингибитора коррозии металлов сообщалось уже в 1919 году, механизм его ингибирующего действия долгое время трактовался не совсем с правильных позиций. Так, считалось, что для защиты им железа или

низкоуглеродистой стали необходимо присутствие в растворе  $O_2$  или повышенный рН [138]. Однако при этом игнорировался тот факт, что даже при естественной аэрации нейтрального раствора бензоат натрия ингибирует лишь депассивацию металла, а активное растворение ускоряет, увеличивая критическую плотность тока пассивации [139]. Однако использованная в исследованиях Дж. Джэбери высокопрочная сталь 817М40 отличается по составу от железа Армко, а приведенные им поляризационные кривые не позволяют сделать выводы о влиянии бензоата на анодное растворение стали. Можно лишь отметить, что в аэрированной дистиллированной воде в присутствии бензоата наблюдался пассивационный пик с довольно высокой плотностью тока пассивации. Характерно, что в самой чистой воде он отсутствует, поскольку потенциал свободной коррозии в ней менее отрицателен (-0,55 В вместо -0,85 В отн. н.к.э.). Эти факторы вызывают сомнения в способности бензоата пассивировать сталь. Однако в его присутствии, хотя величина KISCC увеличивается несильно (с 25,3 до 28,6 МН м<sup>-3/2</sup>), но скорость роста трещины уменьшается на порядок (с 0,013 до 0,0013 мм с<sup>-1</sup>). В 0,25%-ном растворе NaCl бензоат не изменяет KISCC, а скорость роста трещины уменьшает только в 3 раза.

Авторы работы [253] также исследовали влияние бензоата натрия наряду с другими ингибиторами коррозии на скорость распространения трещины на высокопрочной (термоупрочненной) стали 45ХН2МФА в дистиллированной воде при 25<sup>0</sup>С. Они пришли к выводу, что ингибиторная защита в целом является перспективным путем повышения трещиностойкости сталей, хотя не обнаружили эффективности бензоата в этой функции.

Моно- и дитробензоаты – широко известные ингибиторы коррозии окислительного типа [113] также исследовались для защиты различных сталей от КРН. Так, И.Л. Розенфельд с сотр. [140] нашли, что 3,5 – динитробензоат гексаметиленмина является даже более эффективным

ингибитором растворения свежееобразованных поверхностей (СОП), чем хромат калия. На основании этих исследований они даже предложили для оценки эффективности ингибиторов КРН использовать электрохимические характеристики СОП: отношение величин сдвига потенциала СОП к скорости его облагораживания.

Амины и четвертичные аммонийные соединения (ЧАС) обычно применяются в качестве ингибиторов коррозии и наводороживания сталей в кислых средах, в том числе в растворах сильных минеральных кислот. Чаще всего они входят как активные компоненты в состав кислотных ингибиторов коррозии сталей. Неудивительно, что для защиты сталей типа 30ХГСНА или У8 от КРН, как уже отмечалось выше, они широко исследовались. Результаты этих исследований приведены в справочнике [99], поэтому их нет необходимости здесь подробно рассматривать. Отметим лишь, что, как правило, лучшие ЧАС более эффективно замедляют КРН, чем амины, среди которых выделяются высокими ингибиторными свойствами смесь хинолинов (ОПИ) и композиция хинолина с КЛ.

Вспомним еще раз, уже упомянутое выше, что ингибиторы этого типа становятся даже более эффективными при наличии в агрессивной среде сероводорода - стимулятора коррозии сталей, в том числе и локальной, наводороживания и КРН [141].

Давно известный ингибитор И-1-А и его модификации Север-1, И-1-В, И-2-В и т.п., созданные на основе полиалкилпиридина, применялись для защиты подземного оборудования от сероводородного растрескивания при освоении глубоких скважин Малгобек-Вознесенского месторождения еще в середине 1970-х годов [142]. А.П. Лубенский и Т.И. Соколова [143] также показали, что ингибитор И-1-А оказался одним из самых эффективных ингибиторов КРН стали Ст 65Г в водных растворах сероводорода и  $\text{CaCl}_2$  [143]. Однако, по ряду технологических причин и экологической опасности в настоящее время этот ингибитор не применяется.



Несмотря на недостатки пиридиновых оснований надо признать, что они являются довольно эффективными ингибиторами КРН в сероводородсодержащих средах. Вероятно, поэтому они являются одними из наиболее исследованных ингибиторов КРН. Например, авторы работы [144] изучили влияние 14 замещенных пиридина ( $C_{ин} = 5$  ммоль/л) при зарождении и росте коррозионно-усталостных трещин на закаленной в масле  $850^{\circ}\text{C}$  и отпущенной при  $350^{\circ}\text{C}$  Ст40Х в дистиллированной воде, насыщенной  $\text{H}_2\text{S}$ . Они показали, что логарифм коэффициента торможения зарождения и скорости роста трещины линейно зависит от величины основности пиридинов  $pK_a$  или от  $\sigma$ -констант Гамета заместителей в их молекулах.

Известно также, что отнюдь не самые эффективные ингибиторы аминного типа – моно- и диэтаноламин способны увеличить время до сероводородного растрескивания стали Ст 65Г в 15 раз [145].

Среди более эффективных ингибиторов коррозионно-механического разрушения трубной стали авторы работы [146] отмечают Нефтехим-3, состоящего из смеси полиэтиленполиаминов, карбоновых кислот и легкого талового масла.

Другой известный ингибитор сероводородной коррозии ИФХАНГАЗ, относящийся к классу диалкиламинонитрилов [113], как показали исследования сульфидного растрескивания сталей, преимущественно Ст 45Г2, применявшейся для изготовления насосно-компрессорных и обсадных труб газовых промыслов, в 1%-ном растворе  $\text{NaCl}$ , содержащем 1,5 г/л  $\text{H}_2\text{S}$ , в большинстве случаев даже лучше защищает стали с повышенной прочностью, чем И-1-А [118]. Авторы также отметили, что с ростом плотности дислокаций на стали снижается ее стойкость к сульфидному растрескиванию, но увеличивается эффективность ингибитора. О высокой эффективности ингибитора ИФХАНГАЗ при защите сталей от сульфидного

растрескивания сообщалось и другими исследователями, например в работах [89, 147, 148].

Гексаметилентетрамин (уротропин) – гетероциклическое N-содержащее соединение, широко используемое в качестве ингибитора кислотной коррозии, давно известно и как эффективный ингибитор КРН высокопрочных сталей не только в 15% HCl, но и 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [149]. Не менее эффективен в этой функции и продукт его конденсации с бензиламином, известный под маркой БА-6.

Имидазолины, их соли и композиции на их основе хорошо известны как ингибиторы коррозии в обводненных углеводородах. Они нередко являются и ингибиторами КРН. Кроме уже упоминавшегося выше Олазола можно отметить соли имидазолинов, известных под маркой Викор, а также Реакор-1, содержащий кроме алкилимидазолина смеси формальдегида, диоксановых спиртов и других производных диоксана [116].

Кислородсодержащими ингибиторами последние 10-15 лет все чаще пытаются заменить ингибиторы типа аминов или имидазолинов. Обычно это довольно сложные смеси, активные компоненты которых не всегда ясны. В этом отношении заслуживают внимания работы, обобщенные в [89]. Некоторые ингибиторы серии Реакор, часто основанные на отходах спиртов, эпоксидных смол и т.п. согласно их авторам способны значительно снизить скорость коррозионно-механического разрушения в H<sub>2</sub>S-содержащих средах. Из других подобных ингибиторов КРН низкоуглеродистых и низколегированных сталей можно выделить высшие фураны, простые эфиры, кето и спиродиоксаны [89].

## **1.4. ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

### **1.4.1. Конструкция битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ»**

Конструкция битумно-полимерного покрытия состоит из грунтовки термостойкой битумно-полимерной «Деком-Газ» [150] и материала

термостойкого рулонного армированного мастичного «Деком-РАМ» [151] (табл. 1.)

Таблица 1. - Конструкция покрытия на основе битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» и материала «Деком-РАМ»

<b>Наименование слоев конструкции покрытия</b>	<b>Толщина слоя не менее, мм</b>
1. Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» ТУ 2313-011-32989231-2013	0,1
2. Два слоя материала термостойкого рулонного армированного мастичного «Деком-Рам» ТУ 5774-015-32989231-2013	2x1,5 <sup>±0,2</sup>
3. Слой обертки- лента термостойкая радиационно-модифицированная мастичная «Деком-Кор» ТУ 2245-014-32989231 -2013	1,5 <sup>±0,2</sup>
4. Общая толщина покрытия	4,0 - 5,2

Битумно-полимерное покрытие типа «Деком-Газ» предназначено для проведения переизоляции в трассовых условиях при ремонте труб, соединительный деталей и монтажных узлов газо-, нефте-продуктопроводов диаметром до 1420 мм включительно, с температурой транспортируемого продукта не выше 50°С. Покрытия типа «Деком-Газ» с 1999 г. применяются на объектах ОАО «Газпром». С использованием битумно-полимерных покрытий с 1999 г. отремонтировано более 8 тыс. км газопроводов.

Свойства грунтовки «Деком-Газ» приведены в табл. 2.

Таблица. 2. Свойства грунтовки «Деком-Газ»

<b>Наименование показателей</b>	<b>Норма</b>
1. Внешний вид	Цвет - черный. Отсутствие комков,

2. Вязкость по ВЗ-4, при температуре (23±2) °С, сек	25±5
3. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	25
4. Адгезионная прочность конструкции покрытия (сталь - грунтовка - мастика, армированная стеклосеткой - защитная обертка) методом отслаивания (под углом 90°, v=100 мм/мин), Н/см, не менее:  - при температуре (23±2) °С;  - при температуре (50±2) °С.	30,0  10,0
5. "Адгезионная стойкость конструкции покрытия (сталь - грунтовка - мастика, армированная стеклосеткой - защитная обертка) при сдвиге (v=50 мм/мин), МПа, не менее:  - при температуре (23±2) °С:  - при температуре (50±2) °С.	0,20  0,10
6. "Стойкость покрытия к катодному отслаиванию, см", не более:  - через 30 суток, при температуре (23±2) °С;  - через 30 суток, при температуре (50±2) °С.	5  10

#### **1.4.2. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе термореактивных материалов «РПУ-1001»**

Использование полиуретановых покрытий может иметь ряд преимуществ по сравнению с битумно-полимерными покрытиями, таких как:

- увеличение срока службы до 30 лет;
- возможность как автоматического, так и ручного нанесения покрытия;
- возможность проведения ремонтных работ в полевых условиях без остановки газопровода при нанесении ручным способом;
- при использовании труб с полиуретановым покрытием, нанесенным в заводских условиях, возможность изолирования стыков однородным с основным покрытием материалом без нахлестов (обычных для термоусаживающихся манжет).

Полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе термореактивных материалов «РПУ-1001». Предназначено для защиты от коррозии труб, соединительных деталей, запорной арматуры при рабочей температуре 40°C. Покрытие «РПУ-1001» представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из основы: полиуретановая смесь с наполнителем (компонент А) и отвердителя (компонент Б) с массовой долей нелетучих веществ 100 %. Соотношение компонента А и компонента Б составляет 3:1 по объему. Смесь компонентов А и Б полиуретанового покрытия «РПУ-1001» в жидком состоянии имеет оптимальную вязкость и время жизни, что позволяет наносить материал равномерно без потеков.

Условия нанесения и параметры покрытия «РПУ-1001» приведены в табл.3.

Покрытие «РПУ-1001» прошло опытно-промышленные технологические испытания на МГ «Новопсков-Аксай-Моздок» Ду1020, соответствует требованиям ОАО «Газпром» и включен в реестр изоляционных материалов ОАО «Газпром» в июле 2011 года.

Таблица 3. Условия нанесения и параметры покрытия «РПУ-1001»

<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Температура окружающего воздуха	+5°C
Шероховатость поверхности	80-130 мкм
Время нанесения на трубу (Диаметр 820 мм, L-11,8 м)	18 мин
Время высыхания покрытия на отлип при 20-25 °С	12 мин
Среднее значение адгезии покрытия к поверхности трубы	9,15 МПа (по клею)

## **1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Как видно из литературного обзора коррозионное растрескивание под напряжением является наиболее опасным видом подземной коррозии трубопроводов высокого давления, для борьбы с которым требуется разработка новых научных и технологических подходов. Весьма перспективным представляется использование ингибиторов для торможения процесса КРН, которое открывает новые возможности для повышения качества ремонтных работ на магистральных газопроводах (МГ). В частности, введение ингибитора в состав защитного покрытия при переизоляции МГ может обеспечить значительное увеличение продолжительности безаварийной работы трубопровода.

Данные о влиянии ингибиторов коррозии на трещиностойкость трубных сталей класса прочности X70 в слабокислых и нейтральных грунтовых электролитах в изученной нами литературе практически отсутствуют.

Представляется необходимым исследовать влияние на процесс КРН трубных сталей в слабокислых и нейтральных электролитах ингибиторов коррозии, относящихся к различным классам органических веществ. В

качестве таких ИК выбраны реагенты, представляющие собой поверхностно-активные вещества катионного типа (Катамин АБ), анионного типа (АКН), соли полиоксометалатов с аминами (П-3 и П-8), а также продукты модификации известного ингибитора коррозии - ИФХАН-29 [155], представляющих собой продукты реакции жирных аминов с различными смесями высших ненасыщенных карбоновых кислот, их эфиров и модифицирующих добавок.

КРН трубных сталей является электрохимическим процессом, поэтому одним из главных факторов, которые определяют зарождение и рост трещины, являются скорости парциальных электродных реакций, протекающих на поверхности корродирующей стали. Следовательно, чтобы понять механизм защитного действия ингибиторов на процесс КРН стали, необходимо предварительно изучить их влияние на кинетику парциальных коррозионных реакций.

С практической точки зрения, необходимо также изучить возможность введения ингибиторов в состав защитного покрытия трубопровода и его влияние на важнейшие характеристики покрытия – адгезию к металлу, водостойкость, склонность к катодному отслаиванию.

Цель настоящей работы: исследовать влияние ингибиторов коррозии, относящихся к различным классам органических веществ, на скорость процесса КРН трубной стали в слабокислом и нейтральном растворах, моделирующих грунтовой электролит, и определить возможность создания ингибированных покрытий трубопроводов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ

Опыты проводились на образцах, изготовленных из трубной стали марки X70, вырезанных из трубы производства ХТЗ Ду 1420x18,7мм (химический состав стали представлен в табл. 4) и на тонких стальных мембранах толщиной 0,1 мм, изготовленных из стали 08кп (табл. 4).

Таблица 4. Химический состав (%) и прочностные характеристики трубной стали X70.

Эл-т	C	Mn	Si	Cr	Nb	Cu	Mo	V	S	P	Al	Ti
%	0,1	1,6	0,33	0,03	0,05	0,018	0,03	0,005	0,006	0,03	0,035	0,01
$\sigma_{0,2}$ , МПа	538											
$\sigma_B$ , МПа	622											

Таблица 5. Химический состав в % стали 08кп.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Al
0,05	0,03	0,38	0,09	0,04	0,035	0,05	0,15	0,16

Электрохимические исследования. Опыты проводились на образцах трубной стали X70 и стальной фольге марки 08кп толщиной 100 мкм, изготовленной из Ст3.

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 раствора NS4 и боратного буфера pH 7.0 (0.4М  $H_3BO_3$ +0.01М  $Na_2B_4O_7$ ).



Состав раствора NS4: 1,64 мМ КСl + 5,75 мМ NaHCO<sub>3</sub> + 1,23 мМ CaCl<sub>2</sub> + 0,74 мМ MgSO<sub>4</sub>.

В ряде экспериментов в фоновые растворы добавляли 1-10мМ Na<sub>2</sub>S, в качестве компонента потенциально активного в отношении КРН стали. Все растворы готовили из реактивов марки "х.ч." на дистилляте.

В качестве ингибиторов КРН использовали органические соединения и их композиции, описание которых дано в табл. 6.

Таблица 6. Названия изученных ингибиторов коррозии и их описание.

Название	Описание
АКН	алкилкарбоксилат натрия
Катамин АБ	диметилалкилбензиламмоний хлорид
АКН+Катамин АБ (5:1)	алкилкарбоксилат натрия
АКН+Катамин АБ (1:1)	+ диметилалкилбензиламмоний хлорид
ИФХАН-П-8	Ингибиторы на базе фосформолибденовой кислоты
ИФХАН-П-3	
ИФХАН-29-1	Ингибиторные композиции на основе синтеза жирных аминов и высших карбоновых кислот
ИФХАН-29-2	
ИФХАН-29-3	
ИФХАН-29-АЧ	
ВС	Винилтриэтоксисилан
АС	Амингаммапропилтриэтоксисилан

ИК вводились в фоновый раствор либо на стадии его приготовления либо в процессе опыта в виде порции концентрированного раствора.

Ряд опытов проводился в водных вытяжках ИК из грунтовки. Для приготовления водных вытяжек использовали грунтовку, содержащую ИК. Грунтовку предварительно высушивали на воздухе, измельчали и помещали

в раствор буферированного грунтового электролита (раствор 2). Время экстракции водной вытяжки составляло от 7 до 91 суток.

Для приготовления вытяжек в работе использовали битумно-полимерную грунтовку «Деком-Газ» и полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе термореактивных материалов «РПУ-1001».

## **2.2. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА ОДНООСНОЕ СТАТИЧЕСКОЕ РАСТЯЖЕНИЕ**

Для статических испытаний использовали образцы размера 200x15x3 мм. Образцы с выращенной трещиной (см. методику ниже) закрепляли в электрохимической ячейке, которую заполняли испытательным раствором. К образцам прокладывали постоянную растягивающую нагрузку 500-1500 кг на брутто-сечение с помощью разрывной машины VEB. Длительность испытаний составляла от 5 суток до 2 недель. В ходе опыта регистрировали изменение электросопротивления образца и температуры. Производилась периодическая замена (через 2-3 суток) испытательного раствора на свежий.



Рисунок 2. Общий вид разрывной машины для статических испытаний и установки для измерения скорости роста трещины

Для измерения сопротивления образца использовали мостовую схему измерения (см ниже) с использованием стабилизированного источника тока или микроомметр БСЗ-100-002, который обеспечивает измерения по четырёхпроводной схеме с точностью  $10^{-8}$  Ом.

## 2.3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ТРЕЩИН

### 2.3.1. Подготовка образцов

Эксперименты по изучению скорости роста стресс-коррозионных трещин проводили на образцах балочного типа (рис. 3. и 4.).

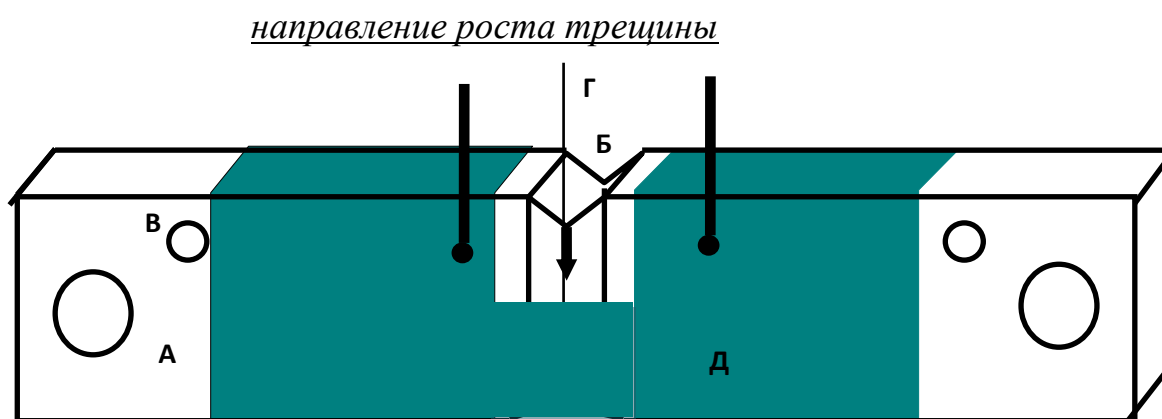


Рисунок 3. Схема образца для изучения скорости роста трещины: А - отверстия для крепления в разрывной машине, Б - концентраторы напряжений, В - отверстия с резьбой для токоподводов, Г - контакты для измерения потенциала, Д - химически стойкий лак.



Рисунок 4. Вид образца для изучения скорости роста трещины

Образцы вырезали из трубы вдоль осевой линии на расстоянии 100-150 мм от продольного сварного шва. Использовали два типоразмера образцов: 200x15x3 мм для испытаний на статическое нагружение и 200x25x5мм для испытаний на циклическое нагружение. Подготовка обоих типов образцов была одинакова и заключалась в том, что на образцах наносили концентраторы напряжений треугольной формы глубиной 3-5 мм. Затем с помощью асимметричного циклического нагружения при частоте 2800 циклов/мин выращивали усталостные трещины глубиной 7-10 мм, которые служили инициаторами развития трещин при коррозионных экспериментах. Вблизи берегов трещины сверлили отверстия диаметром 1 мм и в них запрессовывали электрические контакты из медной проволоки, через которые измеряли падение потенциала на участке образца с трещиной. Измерительный ток подводили через резьбовые контакты. Контакты и поверхность образца, за исключением узкой зоны вокруг трещины, покрывали химически стойким лаком.

### **2.3.2. Схема рабочей установки**

Образцы с трещиной закрепляли в трехэлектродной электрохимической ячейке, которую заполняли исследуемым электролитом (рис.5).



Рисунок 5. Образец в испытательной ячейке

К образцам с помощью разрывной машины прикладывали постоянную или циклическую растягивающую нагрузку и регистрировали изменение их электросопротивления. Опыты проводили при комнатной температуре и свободном доступе воздуха. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода.

Для определения скорости роста трещины применяли метод измерения электросопротивления образца [152]. От стабилизированного источника тока П138 через образец и калибровочное сопротивление величиной 0,001 Ом пропускали ток 20 А. Измерение электросопротивления осуществляли с помощью схемы двойного моста Р3009. Чувствительность метода до  $10^{-9}$  Ом. Схема метода приведена на рис.6.

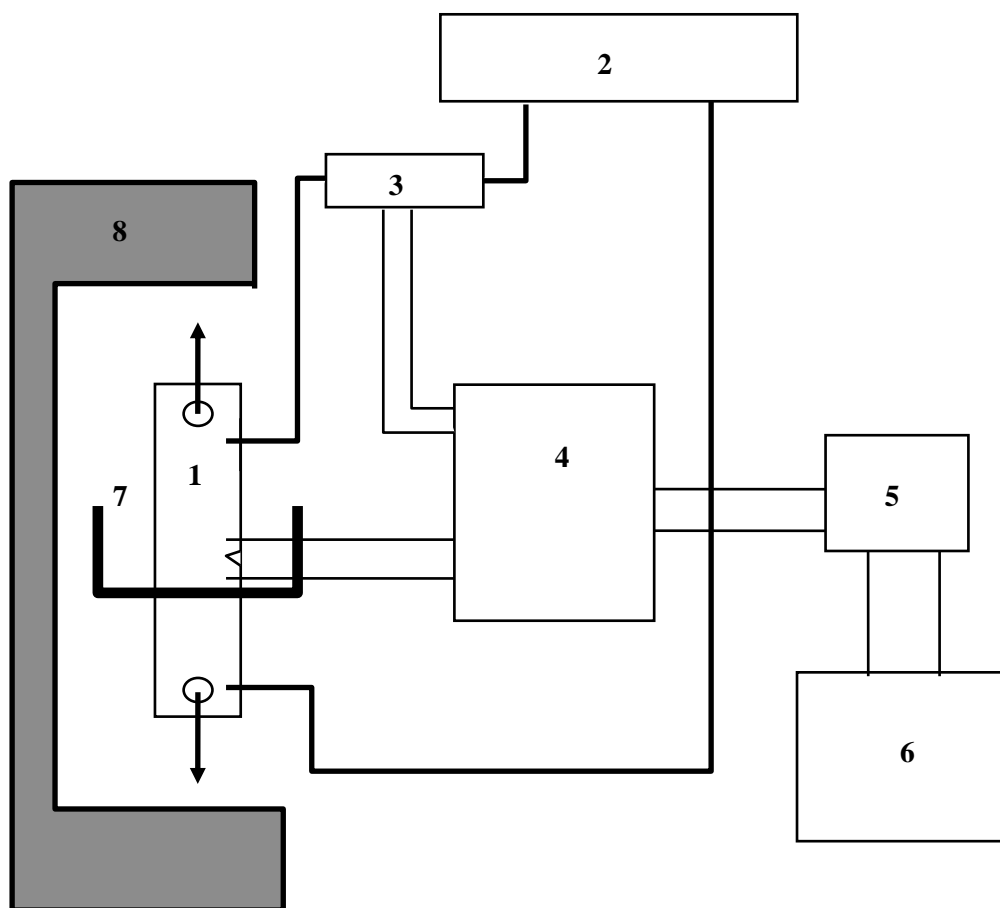


Рисунок 6. Схема установки для измерения скорости роста трещины:

1 - образец с трещиной, 2 - стабилизатор тока, 3 - калибровочное сопротивление, 4 - измерительный мост, 5 - фотоэлектрический усилитель, 6 - регистрирующий самописец, 7 - трехэлектродная электрохимическая ячейка, 8 - разрывная машина.

Для измерения сопротивления образца использовали также микроомметр БСЗ-100-002 (рис.7), который обеспечивает измерения по четырехпроводной схеме с точностью  $10^{-8}$  Ом.



Рисунок 7. Микроомметр BC3-100-002

### 2.3.3. Расчет скорости роста трещин

Увеличение электросопротивления образца в ходе опыта обратно пропорционально уменьшению его поперечного сечения за счет роста трещины:

$$d = (d_0 R_0) / R, \quad (5)$$

где  $R_0$  и  $R$  - начальное и текущее сопротивление образца,  $d_0$  и  $d$  - начальная и текущая ширина образца.

Прирост длины трещины ( $\Delta l$ ) равен уменьшению толщины образца:

$$\Delta l = \Delta d = d_0 (1 - R_0 / R) \quad (6)$$

Поскольку сопротивление металла зависит от температуры, то при изменении комнатной температуры вносили температурную поправку в значение сопротивления образца. Для этого вместо величины  $R$  в формулах (5-6) использовали приведенное к начальной температуре опыта значение сопротивления ( $R_{пр}$ ).  $R_{пр}$  рассчитывали либо по показаниям термометра, опущенного в испытательную ячейку (формула 7), либо по сопротивлению образца без трещины (формула 8):

$$R_{пр} = R(1 - 0,0004 * \Delta t) \quad (7)$$

$$R_{пр} = R * R_{без тр.} / R_{0 без тр.} \quad (8)$$

где  $R_{\text{без тр.}}$  - начальное и  $R_{\text{без тр.}}$  - текущее сопротивление образца без трещины.

Скорость роста трещины определяли по тангенсу угла наклона кривой  $\Delta l$  от времени испытаний ( $t$ ):

$$V = \Delta l / t \quad (9)$$

Измерения проводили до установления стационарной  $V$ , что занимало от нескольких суток до 2 недель. За это время определялась скорость роста трещин свыше  $10^{-4}$  мм/ч ( $3 \cdot 10^{-8}$  мм/с).

Коррозионные трещины в образцах росли перпендикулярно приложенной нагрузке, при этом отсутствовало поперечное сужение образцов, что свидетельствует о применимости использованного метода оценки  $V$ .

Расчёт коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины проводили согласно [153] с использованием выражения для балочных образцов со сквозной боковой трещиной:

$$K = 0,316 \cdot (P/t \cdot b)^{1/2} \cdot [((l/b)/(1-l/b))^3]^{0,5} (1,941 - 1,74(l/b) + 7,07(l/b)^2 - 2,52(l/b)^3) \quad (10)$$

где  $P$  - нагрузка на образец (кг),  $t$  – толщина образца (мм),  $b$  - ширина образца (мм),  $l$  - длина трещины (мм). Размерность величины  $K$  - МПа/м<sup>1/2</sup>.

## **2.4. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА РАСТЯЖЕНИЕ С МЕДЛЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМАЦИИ (МЕТОД SSRT)**

Основанием для использования метода медленного растяжения образца с постоянной скоростью (иначе называемого методом медленной деформации или методом SSRT) для изучения КРН трубных сталей являются следующие особенности:

- замедленность процесса коррозионного растрескивания под напряжением МГ в целом;



- отсутствие разрушения в модельных средах низколегированной стали, подверженной механическим напряжениям растяжения (статическим) на уровне менее предела текучести, за разумное для исследований (испытаний) время;

- наличие признаков КРН в условиях воздействия среды и динамических нагрузок;

- возможность варьирования режимами механического и коррозионного воздействия.

С методической точки зрения важными при использовании этого метода являются скорость растяжения и среда испытаний. Принятым в исследовательской практике интервалом скоростей является интервал от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  м/с (п.1). При выборе скорости растяжения встает очевидная дилемма – чем выше скорость, тем более явным является отход от реально возможных изменений нагружения и тем меньше время воздействия среды (т.е. изменение механизма процесса); чем скорость ниже, тем ближе приближение к реальности, однако при этом недопустимо может возрасти время испытаний.

#### 2.4.1. Подготовка образцов

Испытания проводились на цилиндрических образцах (рис.8) в соответствии с ГОСТ 1497 – 84.

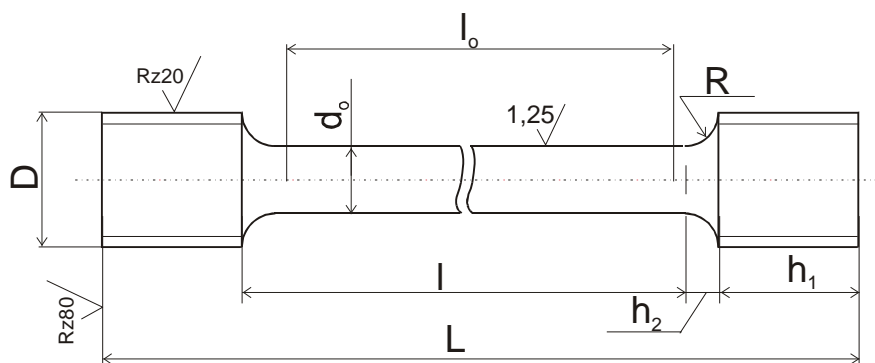


Рисунок 8. Схема образца для метода SSRT

Таблица 7. Размеры образцов для метода SSRT

$d_0$	$I_0=10d_0$	$I$	$D$	$h_1$	$h_2$	$R$	$L$
2,5	25	$I_0+(0,5-2)d_0$	M5	10	2,5	2.5	$I+2(h_1+h_2)$

Механическую обработку образцов проводили на режимах, исключающих перегрев и наклеп в рабочей части. За последние два прохода снимали не более 0,05 мм. Рабочую часть образцов шлифовали в продольном направлении, для окончательной обработки использовали наждачную бумагу марки “0”. Шероховатость рабочей поверхности образцов  $R_a = 1,25$ .

К одному из торцов припаивали проволоку для измерения потенциала. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном и, за исключением средней тонкой рабочей части, покрывали химически стойким лаком.

Измерение размеров образцов по рабочей части до испытания проводили с погрешностью до 0,1 мм. не менее чем в трех местах: в средней части и на границах рабочей длины. За начальную площадь поперечного сечения образца в его рабочей части ( $S^0$ ) принимают наименьшее из рабочих значений.

Начальную расчетную длину  $l_0$  с погрешностью до 1% ограничивали на рабочей длине метками. Нанесение меток проводили с помощью делительных машин или вручную с применением металлической линейки.

Образцы перед испытанием обезжиривали органическим растворителем и промывали дистиллированной водой.

#### 2.4.2. Схема рабочей установки

Образцы закреплялись в захватах разрывной машины марки HYBER AB и вместе с захватами погружались в испытательную среду (рис. 9 и 10)

Через понижающий редуктор образцы подвергались медленному растяжению с постоянной скоростью. Скорость растяжения составляла от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-4}$  мм/час. Время опыта при скорости  $2 \cdot 10^{-6}$  мм/час составляло около 10 дней.

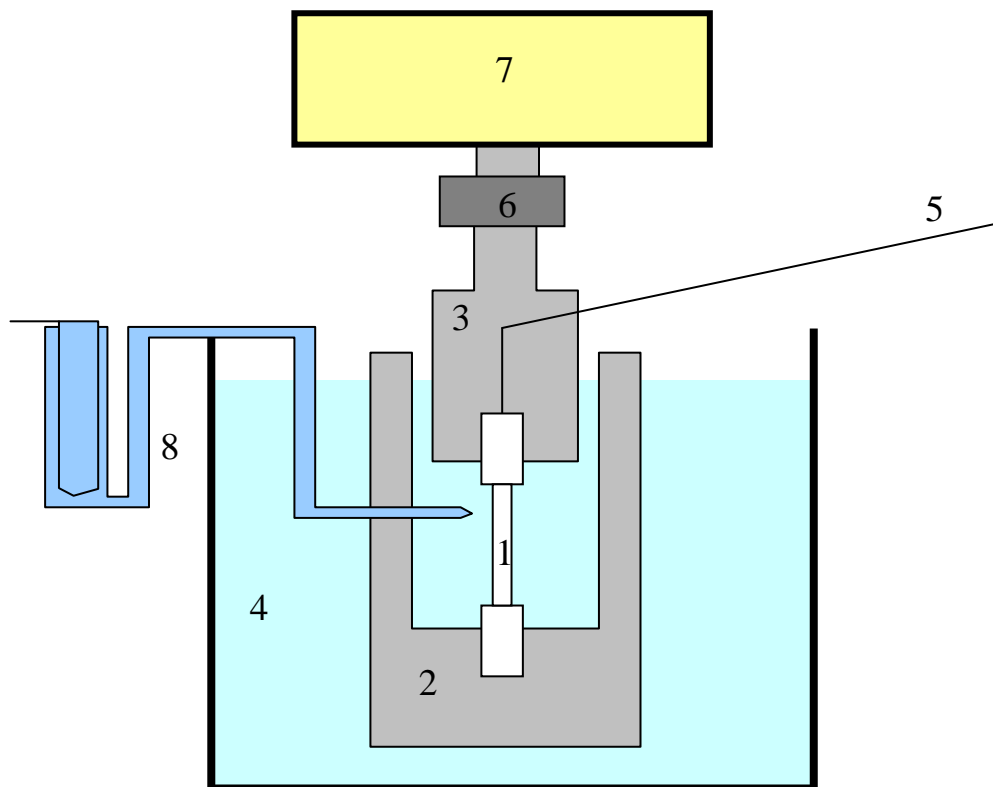


Рисунок 9. Схема установки для медленного растяжения образцов:  
 1 –образец , 2 – неподвижный захват, 3 – подвижный захват, 4- ёмкость  
 с испытательным раствором, 5-вывод для измерения потенциала, 6-  
 динамометр, 7- электродвигатель с редуктором, 8 – электролитический ключ.



Рисунок 10. Общий вид установки медленного растяжения HYBER AB

### 2.4.3. Критерии оценки стойкости стали к КРН после испытаний по методу SSRT

При разрыве образца испытание заканчивается и фиксируется время до его разрушения. Разрушившиеся образцы промывают дистиллированной водой, высушивают и помещают в эксикатор.

Испытание считается недействительным:

- а) при разрыве образца по кернам (рискам);
- б) при разрыве образца в захватах испытательной машины;
- в) при разрыве образца по дефектам металлургического производства;
- г) при обнаружении ошибок в проведении испытаний.

Измерение конечной расчетной длины образца проводится штангенциркулем при значении отсчета по нониусу 0,1 мм. Определение конечной расчетной длины образца  $l_k$  проводится измерением расстояния между метками, ограничивающими расчетную длину.

Относительное удлинение после разрыва образца вычисляют по формуле

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

(11)

где:  $l_0$  - начальная расчетная длина образца, мм;

$l_k$  - конечная расчетная длина образца, мм.

Для определения относительного сужения RA образца после разрыва измеряют минимальный диаметр  $d_k$  в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Измерение минимального диаметра  $d_k$  проводится штангенциркулем с отсчетом по нониусу до 0,1 мм. По среднему арифметическому из полученных значений вычисляют площадь поперечного сечения образца после разрыва.

Относительное сужение после разрыва образца вычисляют по формуле:

$$RA = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \cdot 100\%$$

(12)

где:  $S_0$  - начальная площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;

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

После испытаний на стойкость образцов металла труб к коррозионному растрескиванию фиксируется относительное удлинение, относительное сужение, время до разрушения и наличие трещин на рабочей части образца. Площадь остаточного сечения ( $S_k$ ) определяли по измерениям на фотографиях места разрыва. Фотографирование поверхности электрода проводили на металлографическом микроскопе Neophot-21.

## **2.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.5.1. Поляризационные измерения**

Влияние ингибиторов КРН различных классов и их композиций на анодное растворение трубной стали исследовали как непосредственно в модельном грунтовочном электролите, содержащем сероводород или при его полном отсутствии, так и в водных вытяжках из ингибированных изоляционных покрытий.

Эксперименты проводились на потенциостате IPC-ProMF с компьютерным управлением. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод ( $E=+0,2$  В по нормальному водородному электроду), помещенный в электрохимический ключ с рабочим раствором при комнатной температуре и заканчивающийся капилляром Луггина, размещенный в непосредственной близости от поверхности электрода. Все значения потенциалов пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.). Вспомогательным электродом служила платина. Рабочая поверхность образца составляла  $5,5 \text{ см}^2$ .

Перед началом опыта электрод зачищали наждачными бумагами до зеркального блеска, обезжиривали ацетоном и опускали в электрохимическую ячейку так, чтобы расстояние от рабочей поверхности до кончика капилляра Луггина не превышало 1 мм. Для удаления образованной на воздухе оксидной пленки, перед снятием поляризационной кривой электрод активировали 15 мин при потенциале  $-1,0$  В, затем выжидали 15 мин для установления потенциала свободной коррозии, после чего снимали катодную и анодную поляризационные кривые со скоростью потенциодинамической развертки  $0,2$  мВ/с. Каждая кривая повторялась 2-3 раза и на рисунках приведены средние значения токов.

Все исследования проводили при комнатной температуре, с естественной аэрацией.

### **2.5.2. Метод измерения скорости внедрения водорода в сталь**

Скорость внедрения водорода в сталь определяли методом электрохимической десорбции [44] в ячейке с вертикально расположенной мембраной (рис. 11 и 12). Раствор в поляризационной части ячейки деаэрировали аргоном.

Сущность метода заключается в измерении электрического тока ионизации водорода, протекшего через стальную мембрану заданной толщины. Одна сторона мембраны контактирует с рабочим

раствором. На ней поддерживается потенциал, при котором возможен разряд ионов водорода. Часть атомарного водорода молизуется, а часть растворяется в решетке металла и диффундирует в глубь мембраны. Другая сторона мембраны контактирует с щелочным раствором (0,1 М NaOH). На этой стороне поддерживается анодный потенциал ионизации атомарного водорода и регистрируется протекающий ток. В стационарных условиях количества водорода, растворившегося в мембране с рабочей стороны и ионизировавшегося с измерительной стороны, равны и, следовательно, можно судить об интенсивности наводороживания металла в данных условиях.

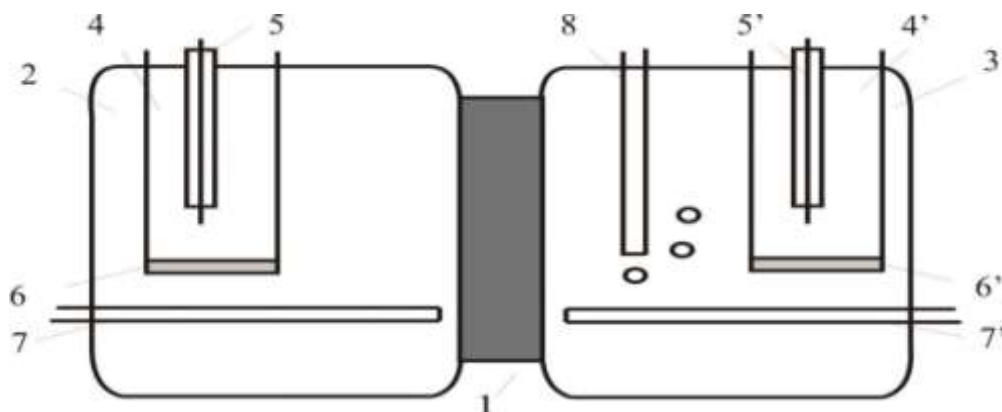


Рисунок 11. Схема электрохимической ячейки для измерения скорости проникновения водорода в металл с вертикально расположенной мембраной: 1 – мембрана, 2 – центральная ячейка (анодная часть), 3 – центральная ячейка (катодная часть), 4, 4' – ячейки вспомогательного электрода, 5, 5' – вспомогательные платиновые электроды, 6, 6' – пористые мембраны, 7, 7' – электролитические ключи, 8 – ввод аргона в ячейку

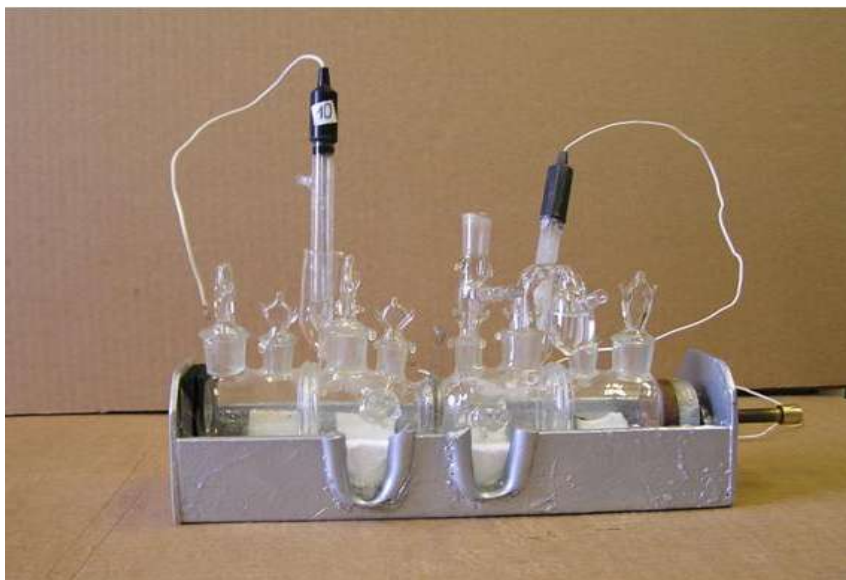


Рисунок 12. Общий вид ячейки для измерения скорости проникновения водорода в металл.

Измерительную сторону мембраны предварительно покрывали тонким слоем палладия, чтобы предупредить пассивацию стали в щелочи. Палладиование проводили в аммиачном щелочном электролите ( $\text{PdCl}_2$  – 2,5%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 2%,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – до pH 9,0), где палладий находится в виде комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)]_2^+$ . Толщина получаемого покрытия составляла 0,27 мкм. Перед проведением палладиования мембрану зачищали на мелкой наждачной бумаге, обезжиривали ацетоном и подвергали химическому травлению (1 мин) в 50%  $\text{HCl}$  с последующим многократным промыванием в дистиллированной воде. Вторую сторону мембраны покрывали лаком. Рабочая площадь мембраны составляла 40 % от общей, что позволяло исключить возможное влияние краевого эффекта на проникновение водорода. Перед использованием мембрану выдерживали не менее 2 суток. Непосредственно перед проведением эксперимента с мембраны смывали лак с помощью ацетона и со стороны свободной от палладия обрабатывали наждачной бумагой марки “0”, обезжиривали ацетоном и сушили на воздухе.



## 2.6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРА

Используя спектрофотометрический метод, оценивали возможность перехода ингибитора КРН из покрытия в модельный грунтовый электролит, а также определяли концентрацию ИК в водных вытяжках из ингибированных грунтовочных покрытий. Этот метод анализа основан на поглощении монохроматического излучения, т. е. излучения с одной длиной волны в видимой и УФ областях спектра и пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией определяемых веществ. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией вещества в исследуемом растворе описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (13)$$

где  $A = \lg I_0/I$  - оптическая плотность;  $I_0$  - интенсивность падающего излучения,  $I$  - интенсивность прошедшего излучения,  $C$  - концентрация поглощающего вещества (моль/л),  $l$  - толщина поглощающего слоя (см),  $\varepsilon_{\lambda}$  - молярный коэффициент поглощения (моль<sup>-1</sup> · Л.см<sup>-1</sup>).

Спектры поглощения анализируемых ИК в водных вытяжках из покрытий регистрировали в кюветах из кварцевого стекла толщиной  $l = 1$  см с помощью высокочувствительного оптоволоконного спектрометра просветленного типа с освещением детектора с обратной стороны, с высоким разрешением и высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне длин волн AvaSpec-2048. Источником УФ излучения служила комбинированная дейтериевая галогеновая лампа AvaLight-DHc. Измерения интенсивности поглощения или оптической плотности проводили по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору) в диапазоне 190-1100нм. В качестве раствора сравнения использовали буферированный боратами модельный грунтовый электролит NS4.

Концентрацию ингибиторов КРН в водных вытяжках из грунтовочных покрытий определяли с помощью метода градуировочного графика. С этой

целью регистрировали спектр поглощения раствора анализируемого вещества и находили длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовили серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряли их оптическую плотность при выбранной длине волны и толщине слоя. Выбранный интервал концентрации подбирали так, чтобы он соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. На основе полученных данных строили градуировочный график в координатах  $A - C$ . Такие градуировочные графики были построены для ФМК (основного компонента ингибитора ИФХАН-П-3), АКН, Катамина АБ и смеси АКН с Катамином АБ (5:1). В области малых концентрация ( $C \leq 1$  г/л) зависимости  $A$  от  $C$  для всех анализируемых веществ имели вид прямой, проходящей через начало координат, т.е. подчинялись закону Бугера - Ламберта - Бера. Далее измеряли оптическую плотность вытяжки из ингибированного покрытия и по соответствующему графику находили концентрацию ИК, перешедшего из ингибированного покрытия в раствор грунтового электролита.

Интенсивность выхода ИК из защитного покрытия в грунтовой электролит определяли, измеряя концентрацию исследуемых ингибирующих добавок в водных вытяжках из грунтовок в зависимости от времени экстракции.

Концентрация силанов в водной вытяжке определялась методом ИК-Фурье спектроскопии после 50 суток выдерживания ингибированной силанами грунтовки в растворе. Зарегистрированы ИК-фурье спектры вытяжки винилтрисиланола – продукта гидролиза  $BC-(OH)_3SiCH=CH_2$  в водном растворе. Спектр регистрировался на ИК –Фурье спектрометре IFS 66 v/sBruker в оптической кювете из стекла KRS-5 толщиной 0,006см в режиме пропускания (30 сканов, разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000-400\text{см}^{-1}$ ).

## 2.7. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Контроль адгезии полимерной композиции «Деком», состоящей из грунтовки «Деком-Газ» и материала «Деком-РАМ» проводили методом отрыва покрытия от металла под углом  $90^\circ$  по [154] и под углом  $180^\circ$  по [155].

Образец для испытаний представлял собой пластину из стали, на рабочий участок которой была нанесена грунтовка «Деком-Газ» с добавкой ИК и наклеена полоса материала «Деком-РАМ». В качестве образцов для испытаний были выбраны образцы из стали X70 размером  $100 \times 150 \times 3$  мм (рис. 13), изготовленные из фрагмента, вырезанного из трубы магистрального газопровода «Ухта-Торжок-2» ООО «Газпром трансгаз Ухта», на котором в 2002 г. выявлены нарушения целостности трубопровода по причине КРН. Образцы для испытаний готовили согласно [156]. Рабочую поверхность пластины очищали от продуктов коррозии абразивной шкуркой, после чего поверхность обезжиривали этиловым спиртом и толуолом и высушивали при комнатной температуре. На подготовленный образец кистью наносили грунтовку «Деком-Газ». Расход грунтовки составлял  $300 \text{ г/м}^2$ . Толщину покрытия определяли толщиномером EASY-CHECKFN (производство компании «List Magnetic Dipt. Ing. Henrich List GmbH», Германия). Толщина слоя грунтовки была равна  $0,11$  мм. Через 10 мин после нанесения грунтовки на пластину наносили материал «Деком-РАМ» [157]. Нанесение материала «Деком-РАМ» осуществляли при одновременном удалении защитной пленки с полотна рулона. Загрунтованную поверхность перед нанесением материала «Деком-РАМ» нагревали до  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Толщина конструкции покрытия составила  $4,81 \pm 0,05$  мм.

Перед испытаниями проводили отбор образцов, и к испытаниям допускали образцы без признаков отслаивания покрытия по кромкам реза, а также, толщина которых соответствует нормативным требованиям.

С помощью специального ножа или ножовки по металлу на каждом образце, по всей его длине, в покрытии вырезали полосы шириной 10 мм. Ширина прорезей составляла 2 мм (рис. 13.). Покрытие отрывали либо от образца размером 100x150x3, либо готовили отдельные образцы, отрезая фрагмент образца размером 12x150x3 мм.

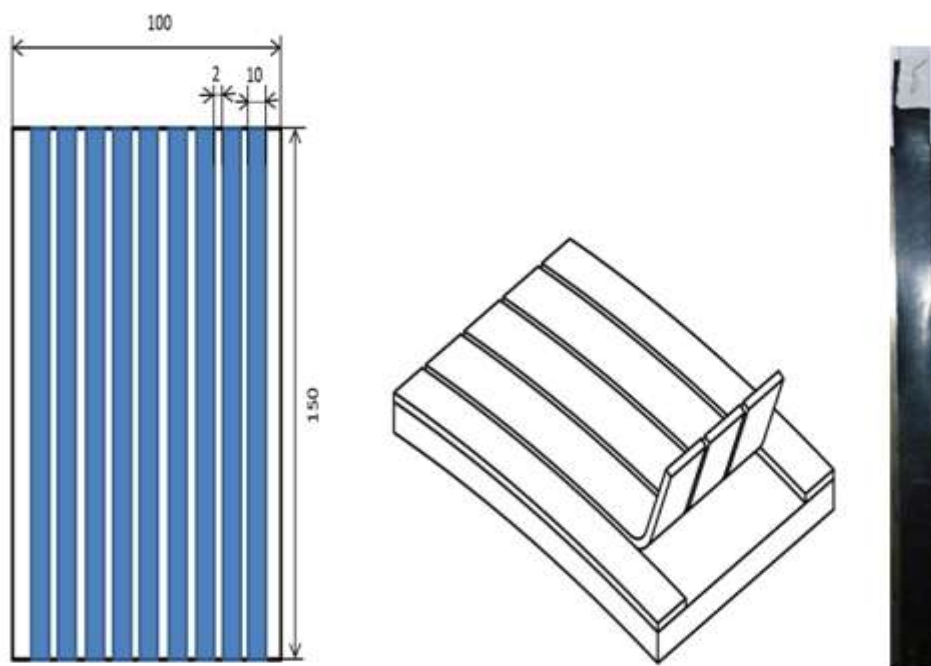


Рисунок 13. Испытательный образец для контроля адгезии конструкции покрытия типа «Деком-Газ» методом отслаивания.

С использованием стамески и молотка производили искусственное отслаивание полосы покрытия от стальной подложки на длину 30мм для закрепления полосы покрытия в зажиме разрывной машины.

Параллельно испытывали 5 образцов.

Для отрыва использовали разрывную машину Zwick/RoellZ 010 (производство компания Zwick/Roell, Германия) (рис. 14). При проведении испытания отслоенный конец полосы покрытия закрепляют в зажимах (захватах) разрывной машины, обеспечивающих углы отслаивания полосы 90° и 180°.

Струбцину с испытываемым образцом закрепляли в неподвижном нижнем захвате разрывной машины, а отслоенный кончик полосы покрытия

образца фиксируют верхним зажимом, соединенным через датчик нагрузки с подвижной траверсой машины (рис. 14.).

Отслаивание покрытия от металла производили при скорости подвижного захвата  $(100 \pm 0,5)$  мм/мин. Усилие отслаивания покрытия фиксировали на участке длиной 100 мм, исключая начальный участок отслаивания. Измеряли усилие отслаивания на контролируемом участке.



Рисунок 14. Разрывная машина Zwick/Roell Z 010.

Адгезию в «сухом» состоянии, битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ», измеряемую в Н/см ширины, рассчитывали согласно [155]:

$$A = \frac{F}{B}, \quad (14)$$

где F- усилие отслаивания на контролируемом участке, Н; B - ширина полосы отслаивания, см.

За величину адгезии принимали среднее арифметическое пяти измерений, вычисленные с погрешностью 0,1 Н/см.

Контроль адгезии двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» проводили по ГОСТ 32299-2013 [158] способом испытания двух заготовок, на одну из которых нанесено покрытие. В качестве образцов для испытаний были выбраны образцы из стали X70 размером 30×30×3 мм,

изготовленные из фрагмента вырезанного из трубы магистрального газопровода «Ухта-Торжок-2». Рабочую поверхность пластины очищали от продуктов коррозии абразивной шкуркой, после чего поверхность обезжировали этиловым спиртом и высушивали при комнатной температуре. В отдельной емкости смешивали полиуретановую смесь с наполнителем (компонент А покрытия «РПУ-1001») и отвердителя (компонент Б) в объемном соотношении 1:3, тщательно перемешивали, наносили на поверхность образца и выровняли с помощью шпателя до толщины  $3 \pm 0,2$  мм. Через 10 мин покрытие затвердевало. Толщину слоя контролировали толщиномером EASY-CHECK FN.

Через 3 суток после нанесения покрытия поверхности приклеивали заготовки без покрытия (контрольные). Использовали контрольные заготовки 2х типов: «грибки» и «цилиндры», рабочим диаметром 2 см и площадью  $4,93 \text{ см}^2$  (рис. 15.).

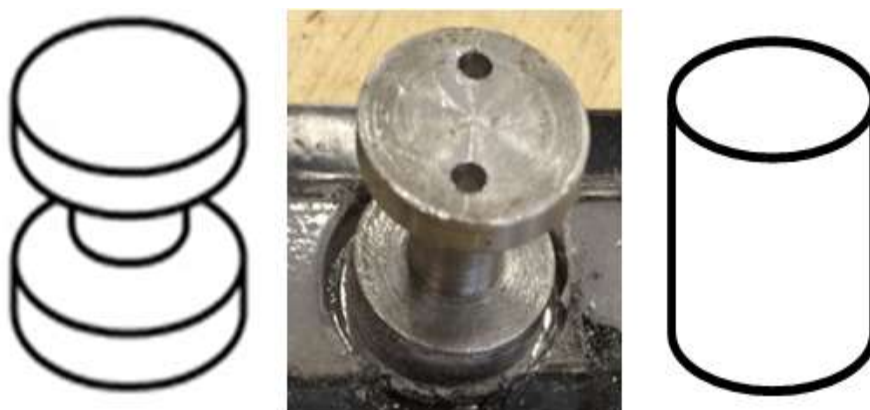


Рисунок 15. Контрольные заготовки для контроля адгезии двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» методом испытания двух заготовок, на одну из которых нанесено покрытие.

Контрольные заготовки приклеивают непосредственно к поверхности покрытия с помощью клея. Рабочую поверхность контрольных заготовок и участки покрытия в месте приклеивания заготовок обрабатывают наждачной бумагой с целью придания шероховатости, после чего обеспыливали и

обезжиривали смоченной в этиловом спирте ветошью. После этого на поверхность контрольной заготовки и поверхность исследуемого покрытия наносили тонкий слой клея и плотно прижимали контрольную заготовку к покрытию. Использовали эпоксидный клей быстрого застывания без растворителя, имеющего хорошую адгезию к покрытию и не вызывающего видимых изменений в покрытии. Через 1 сутки после приклеивания заготовок испытывали образцы на отрыв (растяжение), измеряя усилие, необходимое для отрыва покрытия от подложки.

После отверждения клея (через 24 ч после приклеивания заготовок) с помощью дрели и режущего инструмента (кольцевой фрезы) полиуретановое покрытие прорезали вокруг заготовки на всю толщину до металла, при этом ширина пропила была более 1 мм.

Склеенные образцы после затвердевания клея испытывали на отрыв с использованием разрывной машины Zwick/RoellZ 010. Прикладывали разрывное усилие, увеличивая его со скоростью до 0,9 МПа/с, перпендикулярно к плоскости окрашиваемой поверхности. Разрушение происходило за  $90 \pm 1$  с момента начала приложения силы отрыва. Параллельно испытывали 6 образцов. Определяли усилие отрыва контрольной заготовки от испытываемого образца.

Прочность при отрыве  $\sigma$  (МПа) рассчитывали по формуле [159]:

$$\sigma = F/S, \quad (15)$$

где  $F$  – разрывное усилие, Н,  $S$  – площадь контрольной заготовки,  $\text{см}^2$

За значение адгезии ингибированного покрытия «РПУ-1001» принимали среднее арифметическое трех измерений, вычисленные с погрешностью 0,1 кН.

## **2.8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТОЙКОСТИ АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЙ К КАТОДНОМУ ОТСЛАИВАНИЮ**

Для оценки водостойкости полимерных покрытий, образцы укладывали в испытательные ёмкости таким образом, чтобы кромки реза образцов оставались открытыми для доступа воды. Емкости с образцами заливали дистиллированной водой так, чтобы уровень воды был выше поверхности образцов, и фиксировали время начала испытаний. Использовали 10 л. Емкости на каждые 10 образцов. Образцы выдерживали в воде при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 1000 ч. После чего, образцы извлекали из воды, удаляли с их поверхности фильтровальной бумагой влагу и выдерживали при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Далее определяли адгезию покрытия к металлу на разрывной машине по методу отрыва под углом  $90^\circ$ .

Испытания покрытий на катодное отслаивание проводили в соответствии с [155]. Использовали образцы в виде трубок из стали Ст3 наружным диаметром 38мм, длиной 180мм, с покрытием на внешней поверхности (рис. 16.). В центре образца в защитном покрытии сверлили цилиндрическое отверстие диаметром 6 мм до образования в металле конического углубления. Поверхность металла в отверстии обезжиривали этиловым спиртом. Торцы трубок (рис. 16.) были загерметизированы токонепроводящим герметиком так, чтобы электролит не проникал к внутренней незащищенной поверхности трубки. Перед этим к каждой трубке был приварен провод для электрического контакта с образцом.





Рисунок 16. Образец для проведения испытаний на стойкость покрытия к катодному отслаиванию.

На рис. 17. представлена ячейка для проведения испытаний на стойкость к катодному отслаиванию. Три испытуемых образца 2 на трубках помещают вертикально, симметрично центру в плоскодонную емкость 1 с электролитом 3. В центре емкости размещают анод 4.

Поверхность образца покрытия, находящаяся в контакте с электролитом была  $250 \text{ см}^2$ . Расстояние между образцами и анодом должно составляло 40 мм. Образцы располагали так, чтобы дефект в покрытии обращен в сторону анода. Далее в емкость заливали электролит (3 % раствор NaCl) до уровня 50 мм от поверхности покрытия. Образец с помощью проводов соединяли с магниевым анодом 4, как показано на рис. 17. При этом на образце устанавливался потенциал минус 1,53 - минус 1,55 В по медно-сульфатному электроду сравнения (6)

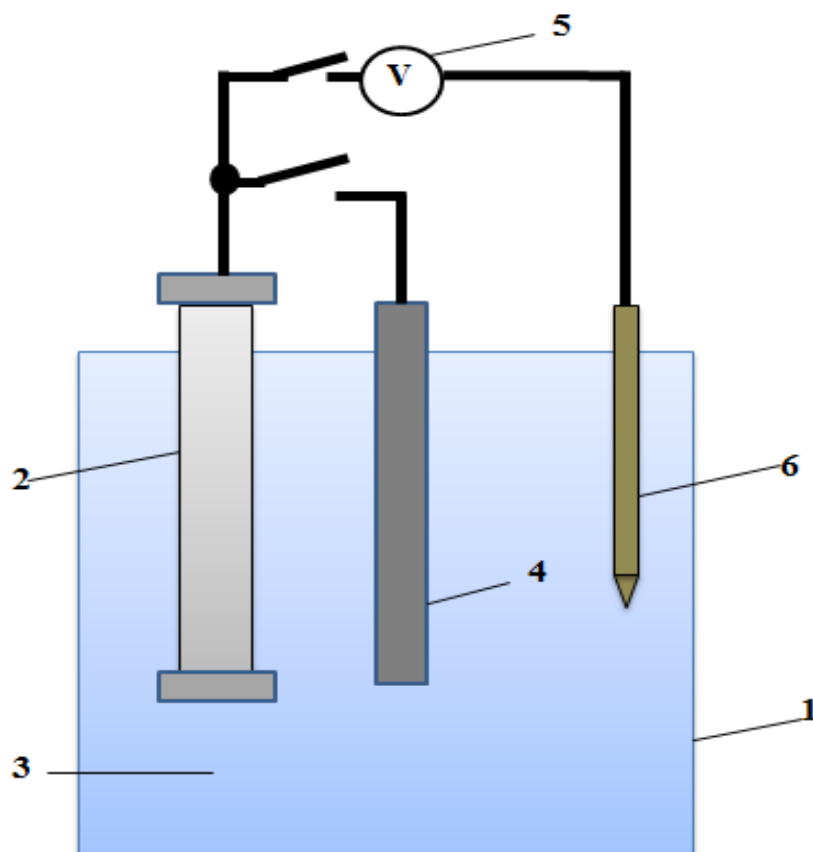


Рисунок 17. - Схема проведения испытания образцов покрытий на трубках для определения площади отслаивания с применением магниевого анода: 1 - емкость; 2 - испытуемый образец; 3 - электролит; 4 - магниевый анод; 5 - вольтметр; 6 - электрод сравнения

Потенциал контролировали с помощью хлорид-серебряного электрода сравнения и высокоомного вольтметра постоянного тока (5). Использовали мультиметр APPA109N (входное сопротивление 10 МОм) с возможностью постоянной записи значений потенциала в течение всего эксперимента. Параллельно испытывали по 3 образца каждой исследуемой системы

Образцы выдерживали в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 7 суток при температуре 60 °С. Испытания проводили в климатической испытательной камере МНК-408СL (производитель: «TERCHY», Тайвань) с поддержанием требуемой температуры с точностью до 0,5°С. Уровень электролита при этом контролировали 1 раз в сутки.

По окончании испытаний образцы с покрытием демонтировали, промывали водой и вытирали ветошью. Площадь отслоившегося участка покрытия оголяли, осторожно поддевая и срезая покрытие скальпелем. На рис. 18. показаны образцы после испытаний.



Рисунок 18. Образцы после проведения испытаний на стойкость покрытия к действию катодного отслаивания.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА СКОРОСТЬ РОСТА ТРЕЩИНЫ В ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В СЛАБОКИСЛОМ РАСТВОРЕ.

#### 3.1.1. Влияние ингибиторов коррозии на скорости анодного растворения железа и внедрения водорода в металл в слабокислом растворе

На рис.19 (а,б), приведены анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стальной мембране в фоновых растворах (кривые 1) и в присутствии добавок различных ИК (табл. 6). Потенциалы свободной коррозии стали ( $E_{кор}$ ) в этих средах и скорости внедрения водорода в металл ( $i_p$ ) при  $E_{кор}$  также даны в таблице 8. ИК уменьшают анодный ток как в цитратном буфере без добавки сульфида (рис.19(а)), так и в сульфидсодержащей среде (рис.19(б)). Скорость катодной реакции в присутствии ИК тоже уменьшается, за исключением раствора с добавкой ИФХАН-29-3 (рис.19(а), кривая 7). Потенциал коррозии в растворах ИК смещается, как правило, в сторону менее отрицательных значений, а скорость внедрения водорода в металл при  $E_{кор}$  заметно снижается, в том числе и в присутствии ИФХАН-29-3.

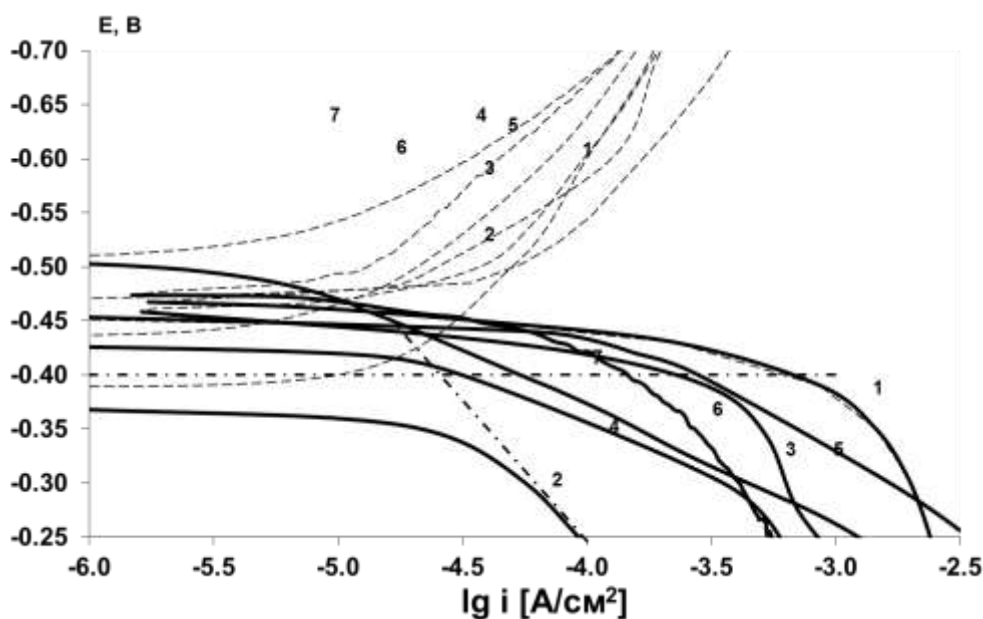


Рисунок 19(а). Анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стали в цитратном буферном растворе (а). Фоновый раствор (1) и с добавками ингибиторов коррозии: АКН (2), Катамин АБ (3), ИФХАН-П-3 (4), ИФХАН-29-АЧ (5), ИФХАН-29-1 (6), ИФХАН-29-2 (7).

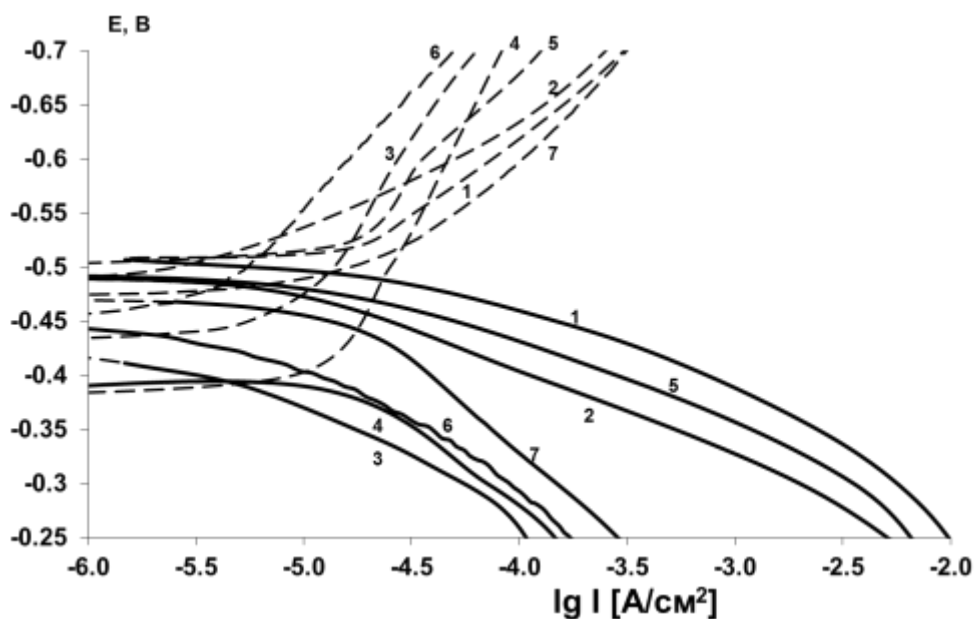


Рисунок 19(б). Анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стали в этом растворе с добавкой 1мМ Na<sub>2</sub>S. Фоновый раствор (1) и с добавками ингибиторов коррозии: АКН (2), Катамин АБ (3), ИФХАН-П-3 (4), ИФХАН-29-АЧ (5), ИФХАН-29-1 (6), ИФХАН-29-2 (7).

Ранее 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  $E = -0,4\text{В}$  [58]. При этом потенциале скорости анодного процесса на сталях X70 и 08кп практически совпадают [58], а влияние катодной реакции на величину внешнего тока в фоновых растворах проявляются незначительно (рис. 19(а,б), кривые 1). Однако в присутствии некоторых ИК, например, ингибитора АКН в «чистом» цитратном буфере (рис.19(а), кривая 2),  $E_{\text{кор}} > -0,4\text{ В}$ . В таких случаях величину  $i_a$  оценивали путем экстраполяции линейного участка анодной кривой на значение  $E = -0,4\text{ В}$  (показано штрихпунктирами на рис.19(а)). Величины  $i_a$  в фоновых растворах и с добавками некоторых ИК приведены в таблице 8. Там же даны значения  $E_{\text{кор}}$ ,  $i_p$  и  $i_a$ , измеренные в «чистом» цитратном буфере с добавкой смеси катамина АБ и АКН, (поляризационные кривые в растворах этих ИК качественно не отличаются от полученных в присутствии других ИК и на рис.19(а,б) не показаны).

Таблица 8. Значения потенциала коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ), плотности анодного тока ( $i_a$ ) при  $E = -0,4\text{В}$ , плотности тока внедрения водорода в металл ( $i_p$ ) при  $E_{\text{кор}}$ , коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины ( $K$ ) и скорости роста трещины ( $V$ ) в трубной стали X70 в исследуемых средах.

Среда	$E_{\text{кор}}$ , В	$i_a$ , мкА/см <sup>2</sup>	$i_p$ , мкА/см <sup>2</sup>	$V$ , мм/с	$K$ , МПа м <sup>0,5</sup>
<b>ЦБ рН 5,5</b>	-0,45	460	13	1,64E-07	75
+ АКН	-0,38	19	7	5,83E-08	65
+ Катамин АБ	-0,46	213	6,7	1,08E-07	60
+ АКН+Катамин АБ (5:1)	-0,4	8	7,7	4,44E-08	60
+ АКН+Катамин АБ (1:1)	-0,43	25	9,7	7,50E-08	58
+ ИФХАН-П-8	-0,45	21	6,2	7,22E-08	46
+ ИФХАН-П-3	-0,43	32	6	1,94E-08	46
+ ИФХАН-29-АЧ	-0,46		8	1,50E-07	52
+ ИФХАН-29-1	-0,46	281	4	6,94E-08	62
+ ИФХАН-29-2	-0,51	147	3	8,33E-08	48
+ ИФХАН-29-3	-0,43	56	3	5,56E-08	55
<b>ЦБ рН 5,5 + 1мМ Na<sub>2</sub>S</b>	-0,51	690	17	3,44E-07	60
+ АКН	-0,49	172	15	2,50E-07	63

+ Катамин АБ	-0,43	3	14	5,28E-08	60
+ ИФХАН-П-8	-0,38	59	8,7	3,33E-08	46
+ ИФХАН-П-3	-0,38	15	7	1,39E-08	50
+ И-1	-0,495		10	1,53E-07	47
+ ИФХАН-29-1	-0,46	280	1,5	6,39E-08	56
+ ИФХАН-29-2	-0,47	13	3,7	5,56E-08	47
+ ИФХАН-29-3	-0,51	55	5,6	5,28E-08	55

Из полученных данных (рис.19(а,б) и таблица 8) следует, что все изученные ИК тормозят как реакцию анодного растворения стали, так и процесс наводороживания металла. Наименьшие величины анодного тока в «чистом» цитратном буфере наблюдаются в присутствии АКН, смеси АКН + катамин АБ (5:1) и ИФХАН П-8. В растворе с добавкой сульфида анодную реакцию лучше всего тормозят Катамин АБ, ИФХАН-29-2 и ИФХАН-П-3. Минимальные скорости внедрения водорода в металл наблюдаются в присутствии ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-3.

### **3.1.2. Влияние ингибиторов коррозии на скорость роста коррозионной трещины в трубной стали X70**

Зависимости прироста длины трещины во времени в растворах с добавкой ИК аналогичны полученным ранее зависимостям в цитратном буфере [59]. Продолжительность опытов составляла от 400 до 700 часов и за время опыта длина трещины увеличивалась на 0,1 – 0,3 мм в «чистом» цитратном буфере с добавкой ИК или на 0,1 – 0,6 мм в ингибированном сульфидсодержащем растворе. Такой прирост длины трещины позволяет достаточно надежно рассчитать по ур. (9) скорость роста трещины, считая ее постоянной за время опыта. Полученные величины  $V$  приведены в таблице 8, там же даны рассчитанные по ур. (10) средние за время опыта значения  $K$ . Значения  $K$  находятся в интервале от 46 до 80 МПа·м<sup>0,5</sup>, то есть, соответствуют области плато кинетической диаграммы  $V$  от  $K$ , полученной в цитратном буфере [58, 60]. Отклонение текущего значения  $K$  от среднего за время опыта составляло, как правило, не более 5 МПа·м<sup>0,5</sup>.

Наглядное сравнение скоростей роста трещины в фоновых растворах и в присутствии различных ИК дано на рис. 20(а,б). Как видно, наименьшие

значения  $V$  в «чистом» цитратном растворе наблюдаются в присутствии П-3 и смеси П-3+ фосфат (1г/л) (рис.20(а)). Хорошими ингибирующими свойствами в этом фоновом растворе обладает как сам АКН, так и его смесь с катамином АБ. Скорость роста трещины в присутствии АКН снижается примерно в 3 раза. Катамин АБ является менее эффективным ингибитором. В 2-3 раза тормозится рост трещины в присутствии ИФХАН-29-1 ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-3.

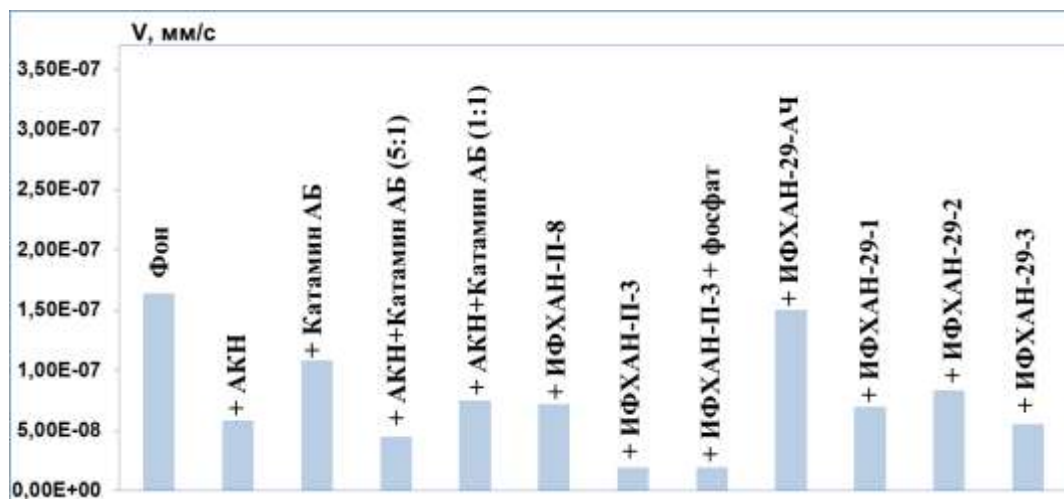


Рисунок 20(а). Скорости роста коррозионной трещины в стали Х70 в цитратном буфере (а) в присутствии различных ингибиторов коррозии.

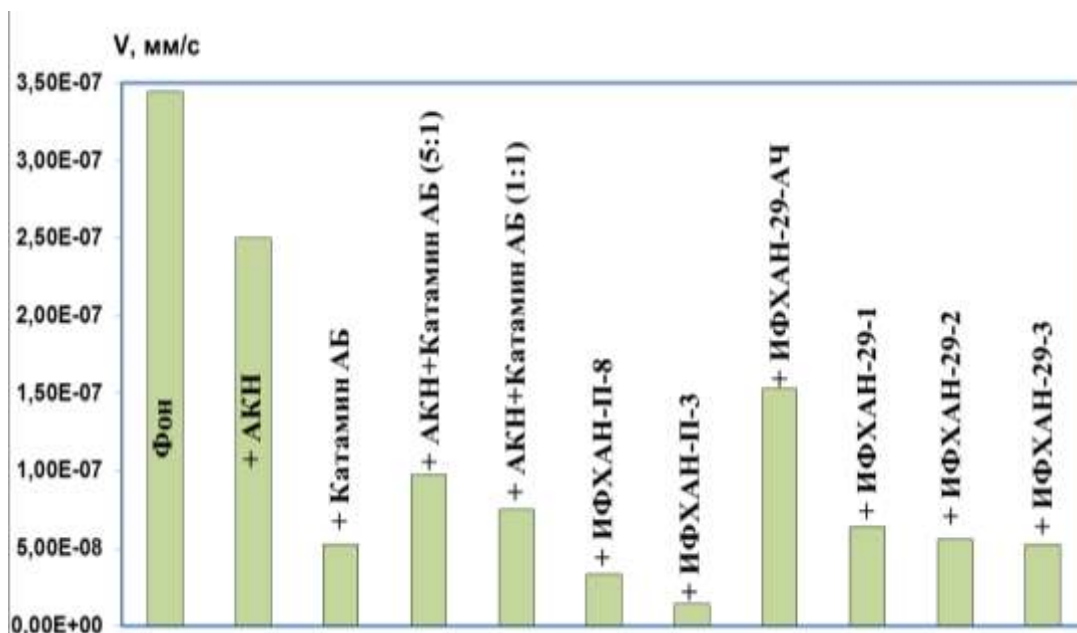




Рисунок 20(б). Скорости роста коррозионной трещины в стали X70 в буфере с добавкой 1мМ Na<sub>2</sub>S в присутствии различных ингибиторов коррозии.

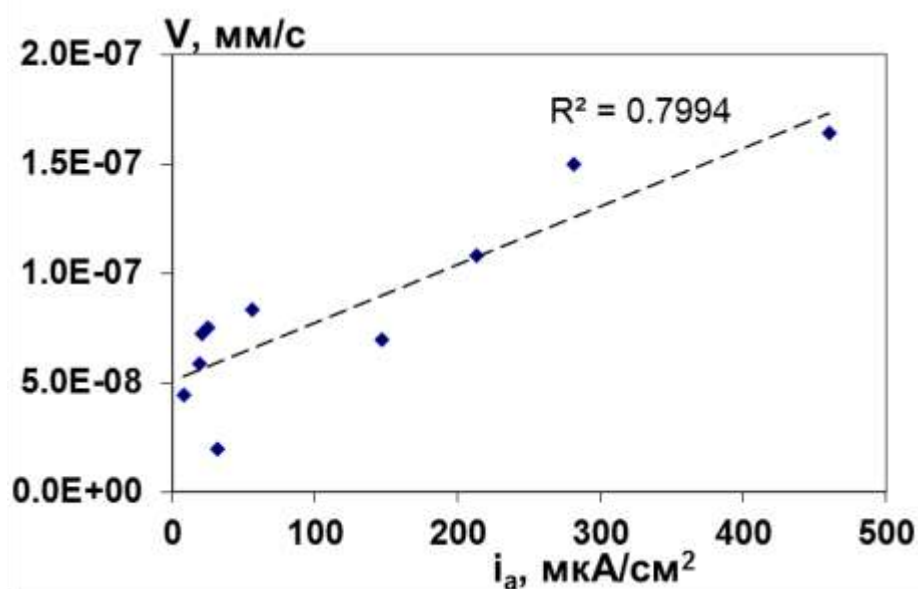
Трещина растет в сульфидсодержащем фоновом растворе в 2 раза быстрее, чем в «чистом» буфере, но эффективность ИК в присутствии сульфида, как правило, выше (рис. 20(б)). Так, ИФХАН-П-3 уменьшает скорость роста трещины почти в 25 раз, а ИФХАН-П-8 – в 10 раз. Значительно (более, чем в 6 раз) тормозят рост трещины Катамин АБ, ИФХАН-29-3, ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-1. В меньшей степени ингибирующие свойства проявляют АКН и ИФХАН-29-АЧ.

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

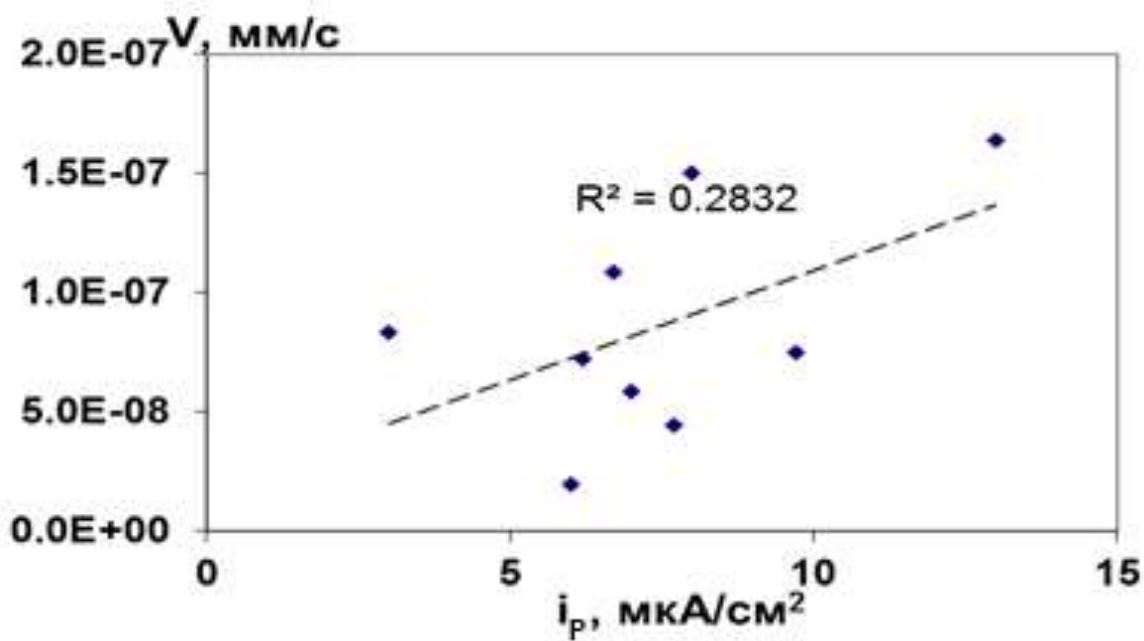
### **3.1.3. Связь роста трещины со скоростями анодного растворения и наводороживания стали**

На рис. 21 показано изменение величин  $V$  в зависимости от значений  $i_a$  и  $i_p$  в растворах с различными ИК (табл.8). Как видно, скорость роста трещины хорошо коррелирует со значениями плотности анодного тока при  $E=-0,4$  В, измеренными в «чистом» цитратном растворе (рис. 21(а)) и в сульфидсодержащей среде (рис. 21(в)) с добавками ИК. Значения коэффициентов корреляции приведены на рисунках. Разброс точек на рис. 21 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

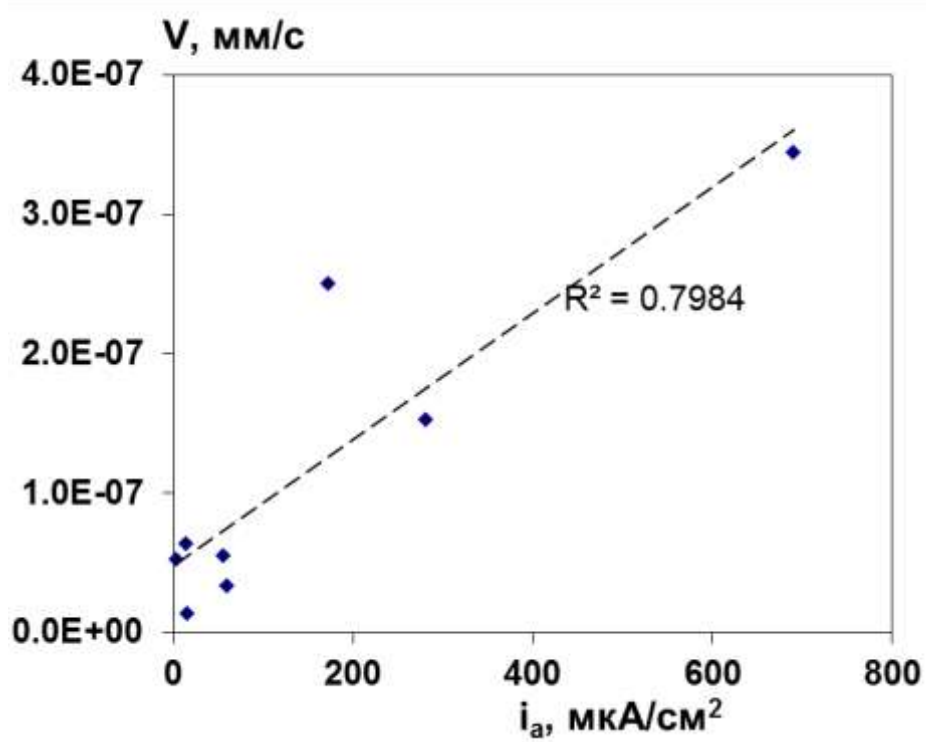
координат: при  $i_a$  стремящейся к нулю рост трещины продолжается. Возможно, это связано с медленной адсорбцией частиц ИК на стали. В отличие от электрода, на котором были измерены плотности анодного тока, металл в вершине растущей трещины подвержен пластической деформации, следовательно, постоянно возникают участки свежобразованной 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  $i_a$ .



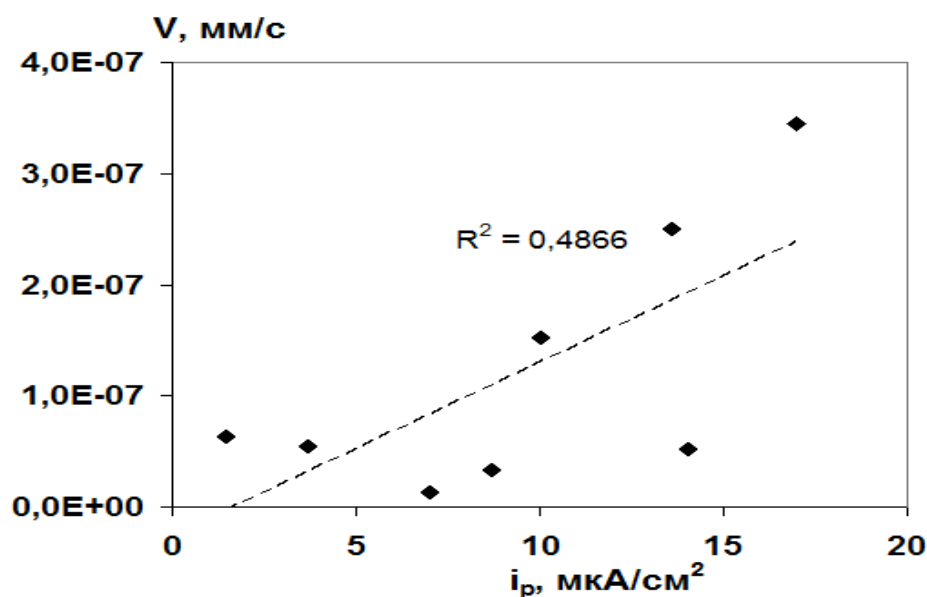
(a)



(B)



(б)



(г)

Рисунок 21. Зависимости скорости роста коррозионной трещины в стали X70 от плотности анодного тока при потенциале  $-0,4$  В (а,в) и скорости внедрения водорода в сталь (б,г) в растворах с добавками ингибиторов коррозии. Цитратный буфер (а,б) и раствор с добавкой  $1\text{мМ Na}_2\text{S}$  (в,г).

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. 21(б,г)), 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. 8). Когда в цитратный буфер вводились вещества, которые по-разному влияли на скорости анодного растворения и наводороживания стали, корреляция между величинами  $V$  и  $i_p$ , полностью отсутствовала [60].

Таким образом, ведущим механизмом роста трещины в трубной стали X70 в цитратном буферном растворе с добавками органических ИК является локальное анодное растворение металла.

На основании полученных данных, можно сделать следующие выводы:

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. В растворе, не содержащем ионы сульфида, лучшими защитными свойствами обладают ингибитор ИФХАН-П-3 (на основе соли полиоксометалатов с аминами) и смесь этого ингибитора с фосфатом. В присутствии сульфид-ионов лучшими ингибиторами КРН трубной стали являются композиции ИФХАН-П-3 и ИФХАН-П-8, а также модификации ингибитора ИФХАН-29 (ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-3) и четвертичное амонийное соединение Катамин АБ.

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

### **3.2. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

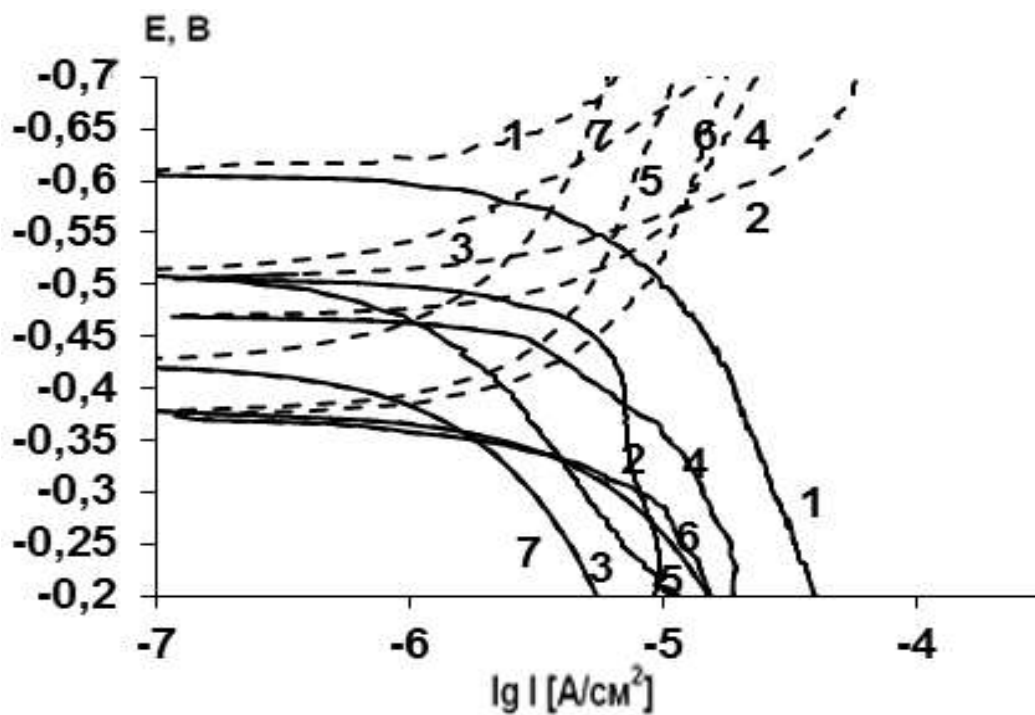
Испытания в растворе NS4 в наибольшей степени соответствуют условиям протекания КРН трубных сталей в условиях эксплуатации трубопроводов. В связи с этим, были проведены исследования кинетики парциальных электродных реакций в растворе NS4, рН которого стабилизировался на нейтральном уровне введением боратного буфера (ББ) с рН 7.0. Такую величину рН можно считать наиболее характерной для

подпленочных электролитов, в которых наблюдалось появление дефектов КРН на газопроводах [160]. Другим фоновым раствором являлась смесь NS4 и боратного буфера с добавкой 1мМ Na<sub>2</sub>S (рН 7.0).

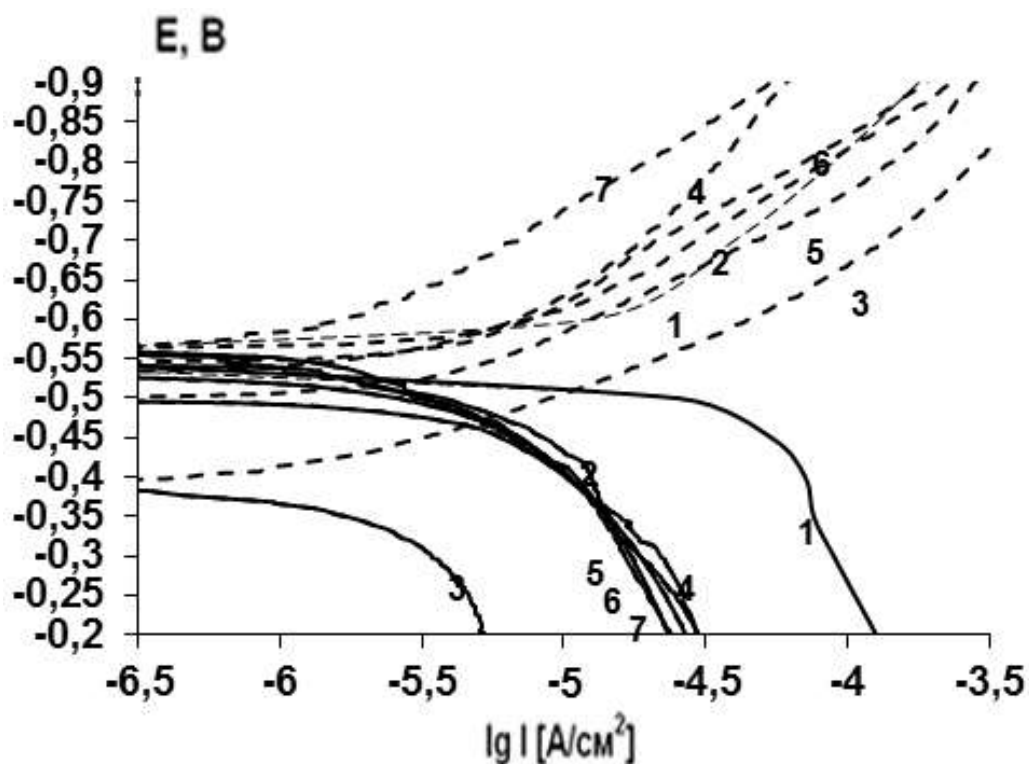
### **3.2.1. Влияние ингибиторов коррозии на скорости анодного растворения железа и внедрения водорода в металл в нейтральной среде**

На рис.22 приведены анодные (сплошные линии) и катодные (пунктир) поляризационные кривые на стальной мембране в фоновых растворах (кривые 1) и в присутствии добавок различных ИК (табл. 6). В чистом нейтральном электролите введение ингибиторов приводит к сдвигу потенциала коррозии стали в сторону менее отрицательных потенциалов и уменьшению критического тока пассивации металла (рис. 22а). В присутствии ингибиторов потенциал коррозии стали лежит в области потенциалов пассивности металла и, следовательно, наблюдаемый внешний анодный ток не отвечает скорости активного растворения металла, а соответствует процессу растворения железа через слой его оксида. В данном случае внешний анодный ток не должен коррелировать со скоростью растворения стали в вершине растущей трещины, где поверхность металла периодически обновляется. Коэффициент диффузии атомов водорода в слое оксида значительно ниже, чем стационарный коэффициент диффузии водорода в чистом железе, поэтому в нейтральном растворе, содержащем ингибиторы, плотность тока внедрения водорода в сталь значительно меньше, чем в слабокислых электролитах (табл. 8), и составляет, как правило, не более 1 мкА/см<sup>2</sup>. Однако, эти величины  $i_p$  не могут быть равны скорости внедрения водорода в сталь в вершине растущей трещины. В нейтральном электролите, содержащем сульфид, ингибиторы значительно тормозят анодное растворение стали и, как правило, катодную реакцию (рис. 22б). Однако, нахождение количественной связи между скоростями парциальных коррозионных реакций и трещиностойкостью трубной стали затруднено тем,

что растворение стали в нейтральной сульфидсодержащей среде является достаточно сложным процессом, который включает образование питтингоподобных дефектов при катодной поляризации, ускоренное растворение наводороженного металла [160], а также, возможно, разложения карбидов на межзеренных границах и дезинтеграцию стали [161]. Количественная оценка влияния ингибиторов на интенсивность протекания этих локальных коррозионных процессов выходит за рамки данной работы.



(a)



(б)

Рисунок 22. Поляризационные кривые на стали в растворах NS4 + ББ pH 7,0 (а) и NS4 + ББ pH 7,0 + 1мМ Na<sub>2</sub>S (б). Фоновый раствор (1) с добавкой АКН (2), Катамин АБ (3), ИФХАН-П-3 (4), ИФХАН-29-АЧ (5), ИФХАН-29-1 (6), ИФХАН-29-2 (7). Пунктир –катодная ветвь кривой.

Таким образом, из полученных данных (рис.22) следует, что ингибиторы уменьшают скорости условно равномерных (то есть, усредненных по всей поверхности электрода) коррозионных реакций в нейтральных средах.

### 3.2.2. Влияние ингибиторов на общую трещиностойкость трубной стали.

**результаты коррозионно-механических испытаний стали X70 методом медленного растяжения образца с постоянной скоростью**

Методом медленного растяжения оценивали влияние ингибиторов коррозии на суммарную скорость процесса КРН трубной стали, включающего образование зародышей трещин в виде коррозионных язв и



питтингов на гладкой поверхности металлического образца и развитие трещин вплоть до полного разрушения образца.

Форма типичной зависимости величины нагрузки от времени опыта (и, соответственно, от удлинения образца) при медленном растяжении образцов с постоянной скоростью приведена на рис.23.

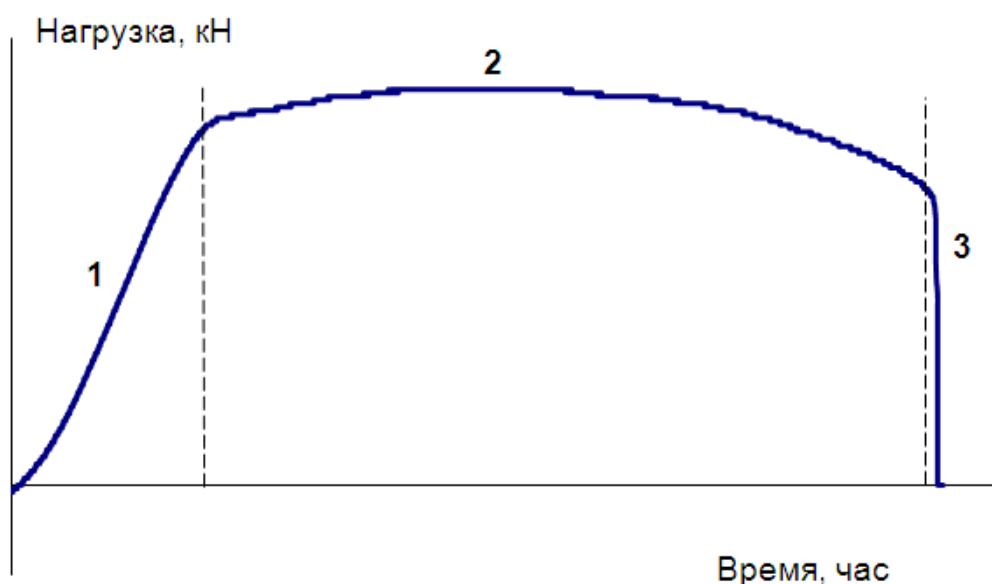


Рисунок 23. Типичная зависимость величины нагрузки от времени опыта при медленном растяжении образцов с постоянной скоростью.

Участок 1 зависимости «нагрузка – время» соответствует области упругой обратимой деформации металла. На участке 2 развивается необратимая пластическая деформация образца. На участке 3 происходит разрушение образца. В области 2 в напряженном металле создаются условия для возникновения и интенсивного развития трещин. Конкуренция между процессами пластической деформации и растрескиванием металла обуславливает различную форму шейки в месте разрушения образца. Так, при высокой устойчивости стали к трещинообразованию пластическая деформация металла приводит к значительному удлинению образца и образованию тонкой шейки с малой площадью поперечного сечения (рис. 24а). Ухудшение пластичности металла и развитие коррозионных трещин приводит к разрушению хрупкого вида, то есть без значительного удлинения

образца и с большой площадью поперечного сечения в месте разрыва (рис. 24б). Естественно, что в условиях, способствующих образованию трещин, время до разрушения образца должно уменьшаться. Следовательно, существуют три основных критерия оценки склонности системы «металл - коррозионная среда» к трещинообразованию: время до разрушения образца, его относительное удлинение ( $\Delta L$ ) и относительное сужение поперечного сечения в месте разрыва (RA).

При растяжении образца стали X70 в воздушной среде характеристики пластичности металла имеют высокие значения:  $\Delta L$  до 12% и RA до 71%, время до разрушения определяется скоростью растяжения (таблица 9).

Таблица 9 Характеристики пластичности стали X70 на воздухе

<b>Скорость растяжения</b>	<b>Время до разрушения, час</b>	<b><math>\Delta L</math>, %</b>	<b>RA, %</b>
$10^{-4}$ мм/час	7,8	11,8	71,1
$10^{-5}$ мм/час	82,5	12,7	71,6
$2 \cdot 10^{-6}$ мм/час	345	12,0	71,0



(a)



(б)

Рисунок 24. Фотография образца после разрыва с большим (а) и малым (б) относительным сужением. Увеличение 20 раз.

Как следует из наших экспериментов и обзора литературы среди характеристик пластичности – относительного сужения, относительного удлинения и времени до разрыва - величина относительного сужения является наиболее показательной и чувствительной к изменению условий коррозионной среды характеристикой.

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 (рис. 25). 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.

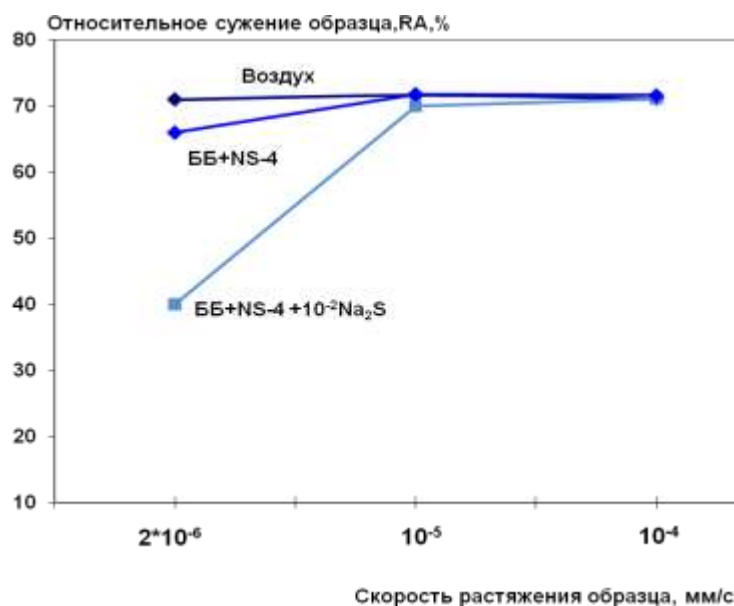


Рисунок 25. Зависимость относительного сужения образца от скорости растяжения в испытательных средах.

На рисунках 26 - 29 показаны диаграммы растяжения образцов на воздухе и в синтетическом подпленочном электролите NS4 стабилизированном боратным буфером (ББ) до значения рН 7,0 при добавке различных ингибиторных систем.

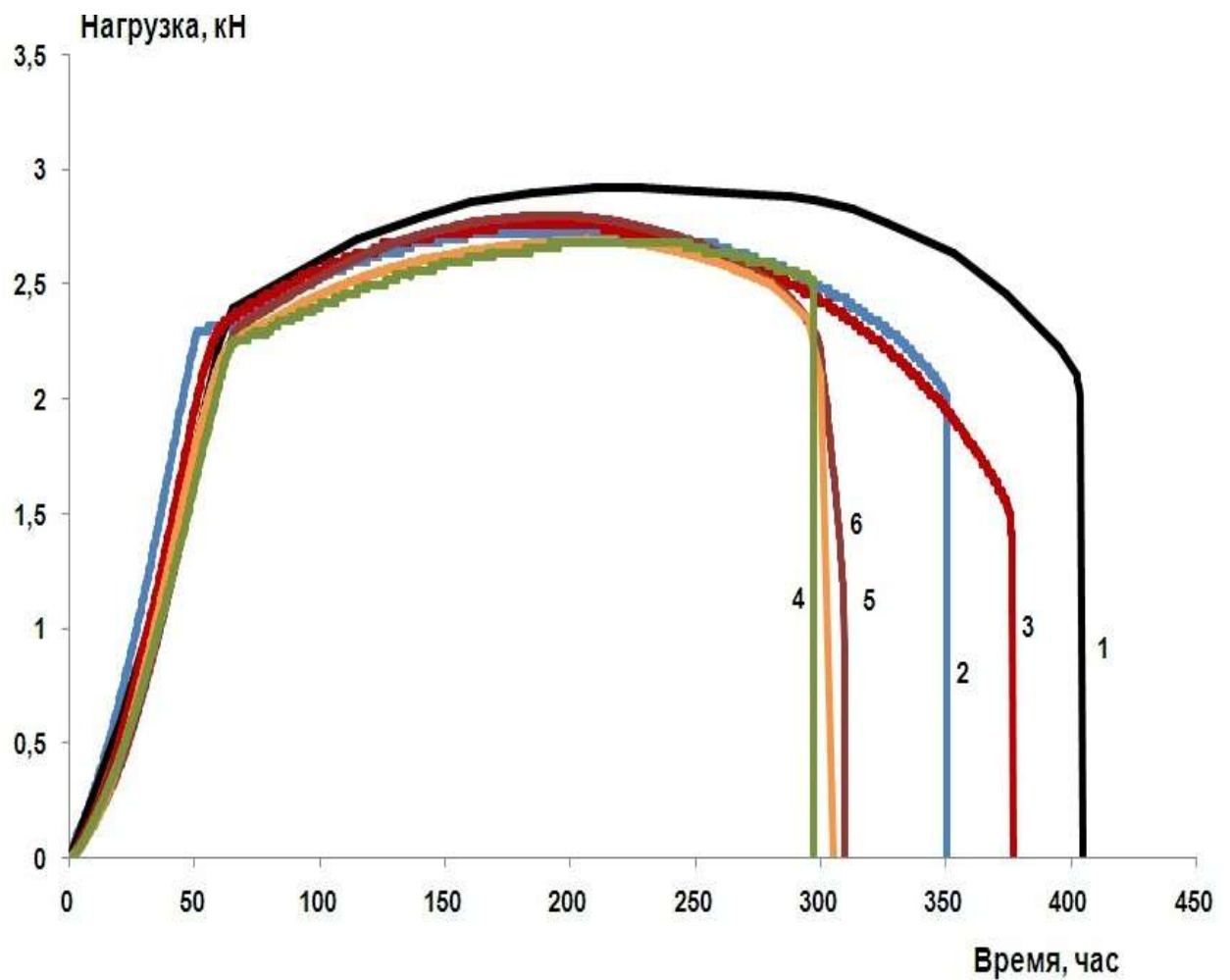


Рисунок 26. Зависимость величины механической нагрузки образца от времени испытания методом SSRT в следующих средах:

1-воздух,

2 - NS4+ББ

3 - NS4+ББ + 1г/л АКН

4 - NS4+ББ + 1г/л Катамин АБ;

5 - NS4+ББ + 1,2 г/л смеси АКН+Катамин АБ (5:1)

6 - NS4+ББ + 1,2 г/л смеси АКН+Катамин АБ (1:1)

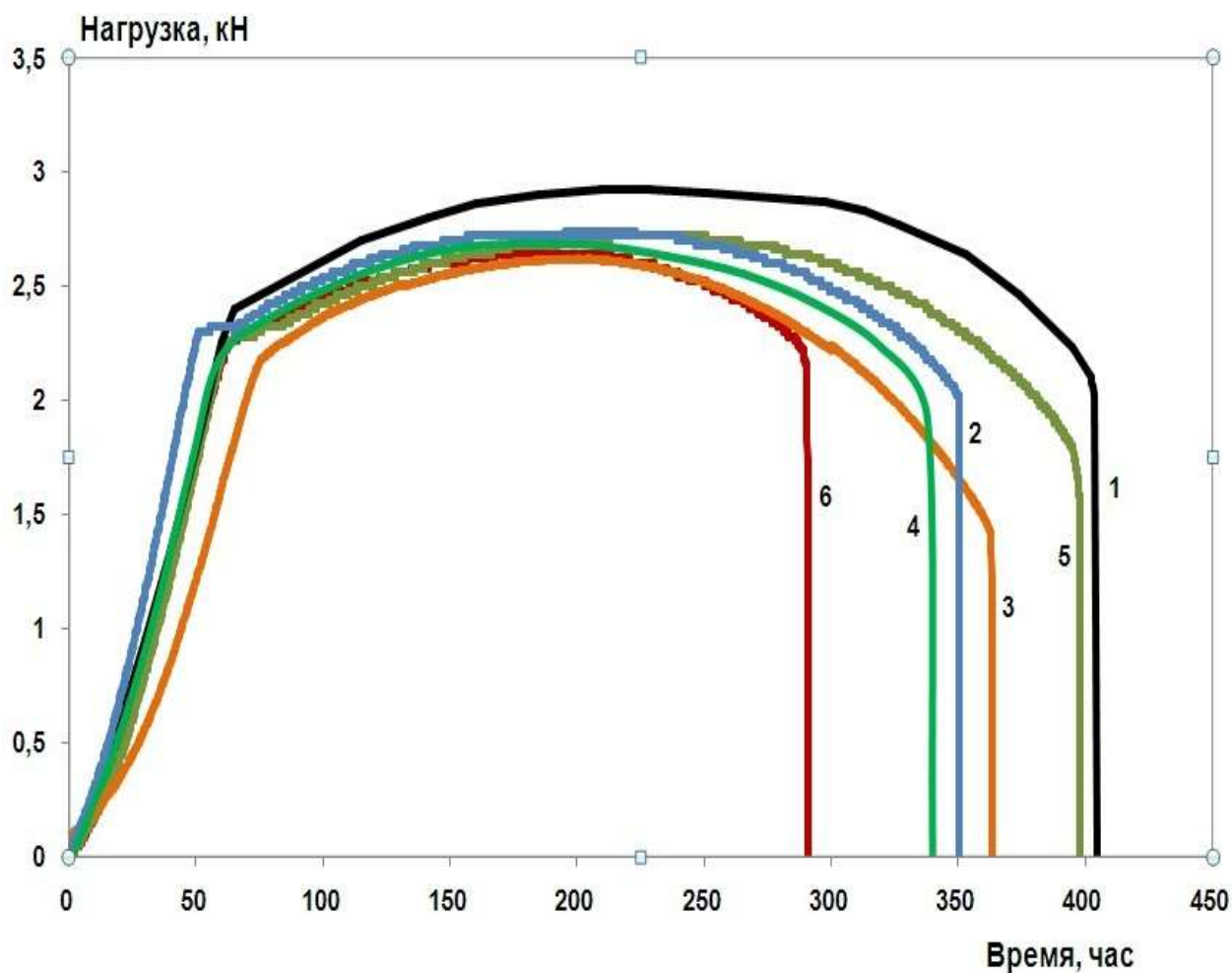


Рисунок 27. Зависимость величины механической нагрузки образца от времени испытания методом SSRT в следующих средах:

- 1-воздух,
- 2 - NS4+ББ
- 3 - NS4+ББ + 1г/л ИФХАН-29-АЧ
- 4 - NS4+ББ + 1г/л ИФХАН-П-3
- 5 - NS4+ББ + 1% ВС
- 6 - NS4+ББ + 1% АС

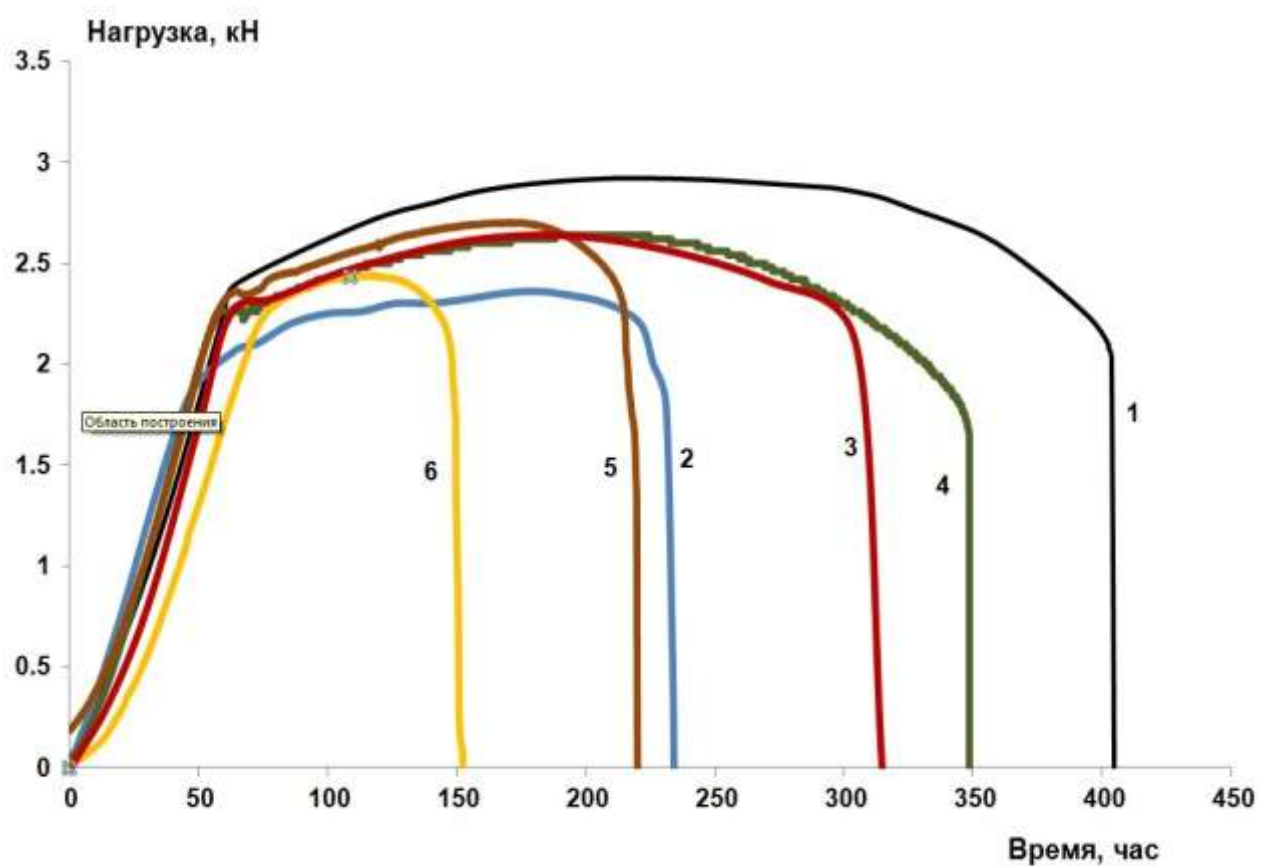


Рисунок 28. Зависимость величины механической нагрузки образца от времени испытания методом SSRT в следующих средах:

1-воздух,

2 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S

3 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1г/л АКН;

4 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1г/л Катамин АБ;

5 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1,2 г/л смеси АКН+Катамин АБ (5:1)

6 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1,2 г/л смеси АКН+Катамин АБ (1:1)

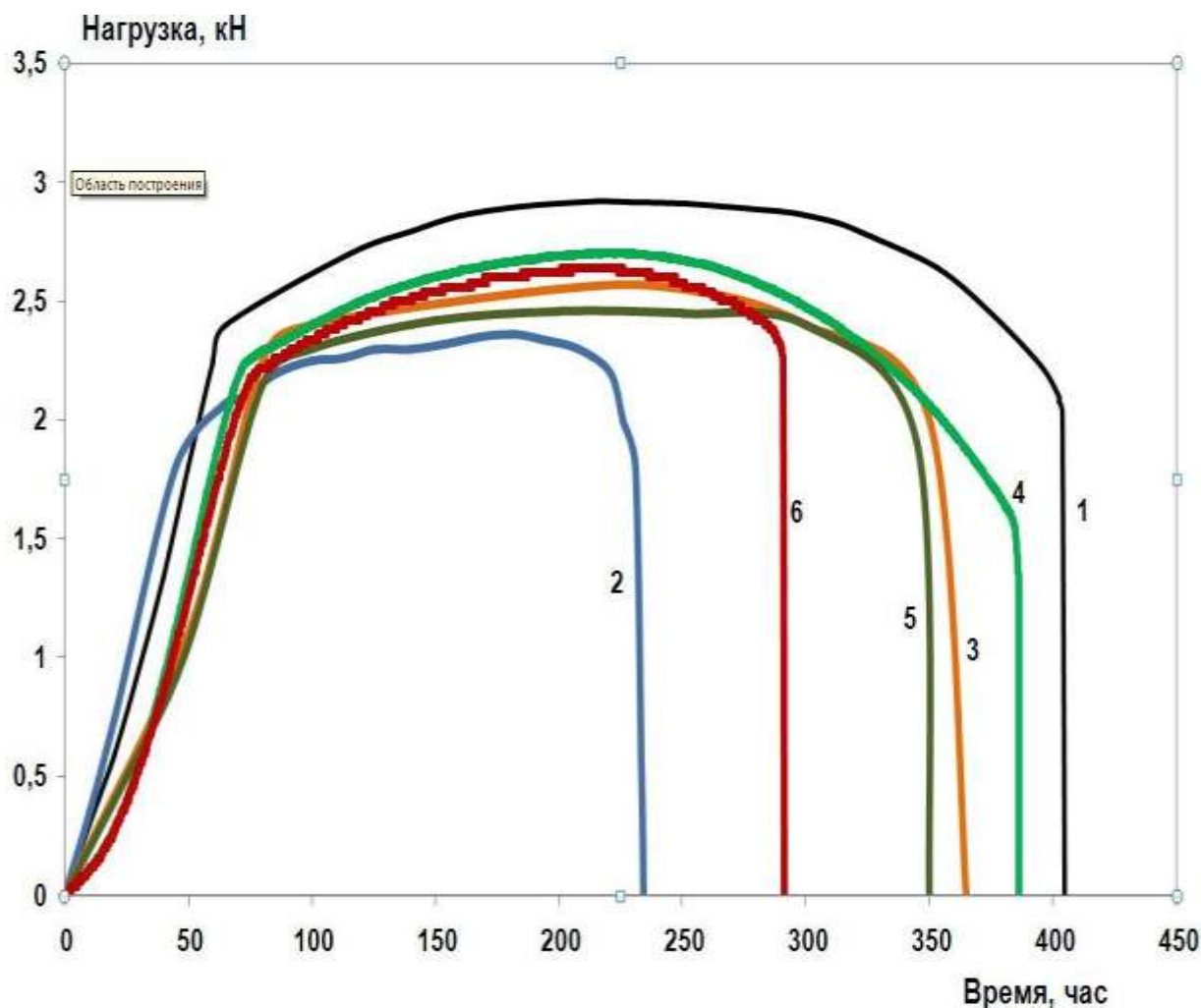


Рисунок 29. Зависимость величины механической нагрузки образца от времени испытания методом SSRT в следующих средах:

- 1-Воздух,
- 2 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S
- 3 - NS4+ББ+ 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1г/л ИФХАН-29-АЧ
- 4 - NS4+ББ+ 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1г/л ИФХАН-П-3
- 5 - NS4+ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1% ВС
- 6 - NS4+ББ+ 10 мМ Na<sub>2</sub>S + 1% АС

Видно, что присутствие коррозионной среды облегчает разрыв образца по сравнению с испытаниями на воздухе: уменьшается время до разрушения образца и максимальная выдерживаемая нагрузка (усилие разрушения).



В фоновой среде (смеси синтетического подпленочного электролита NS4 и боратного буферного раствора) время до разрушения составляет 350 часов. В присутствии исследованных ингибиторных систем время до разрушения составляет 290-390 часов.

В сульфидсодержащей среде (фоновая среда + 10 мМ Na<sub>2</sub>S) время до разрушения становится значительно меньше, чем в отсутствии сульфида и составляет 235 часов. В присутствии исследованных ингибиторных систем время до разрушения составляет 150-380 часов.

Данные по изменению характеристической величины - относительного сужения образца (RA), которая показывает склонность стали к КРН приведены на рисунках ниже.

Видно, что в отсутствие сульфид-ионов в коррозионной среде исследованные ингибиторные композиции в различной степени влияют на стойкость трубной стали к КРН. Наилучшим образом ингибирующим эффектом обладает АКН (в чистом виде и в смеси с катамином АБ) и ИФХАН-29-АЧ, а также, в несколько меньшей степени ВС. В присутствии этих ингибиторов процесс образования и распространения трещин в напряженной трубной стали замедляется, что выражается в увеличении пластичности образца. Введение ингибиторов Катамина АБ и силана АС не приводит к замедлению процесса КРН.

В фоновой коррозионной среде, содержащей ионы сульфида, процесс КРН интенсивно развивается. 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.

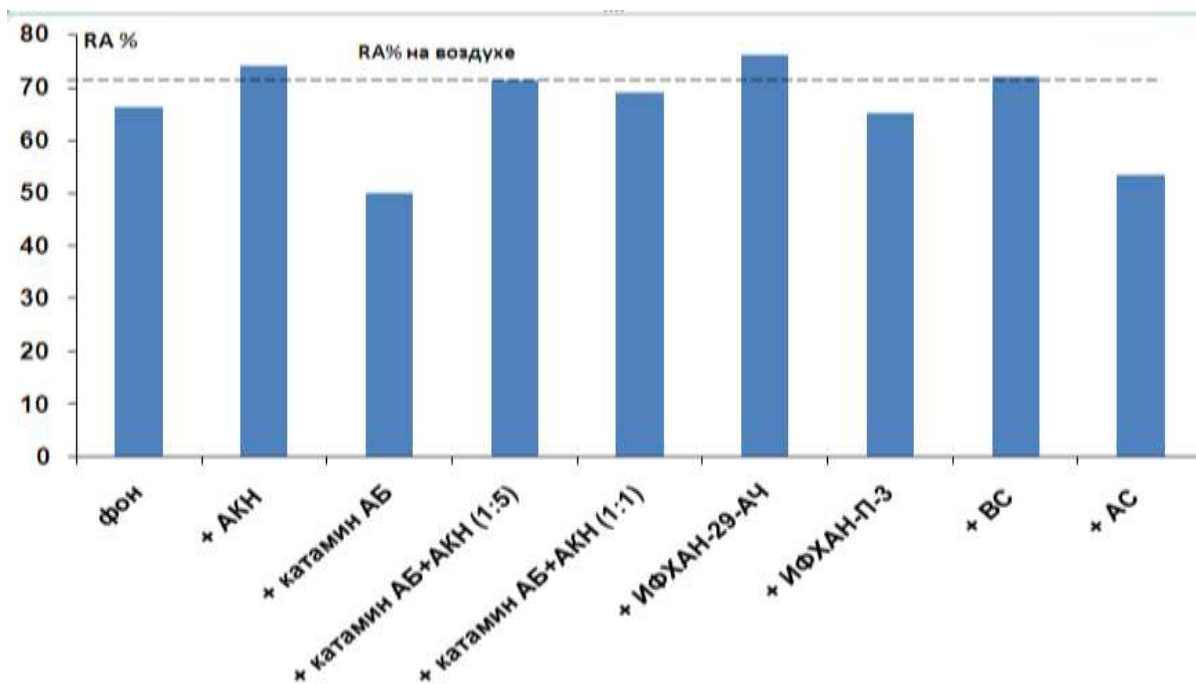


Рисунок 30. Зависимость величины относительно сужения образца трубной стали при испытаниях методом SSRT в фоновой среде NS4 + ББ с добавками ингибиторных систем.

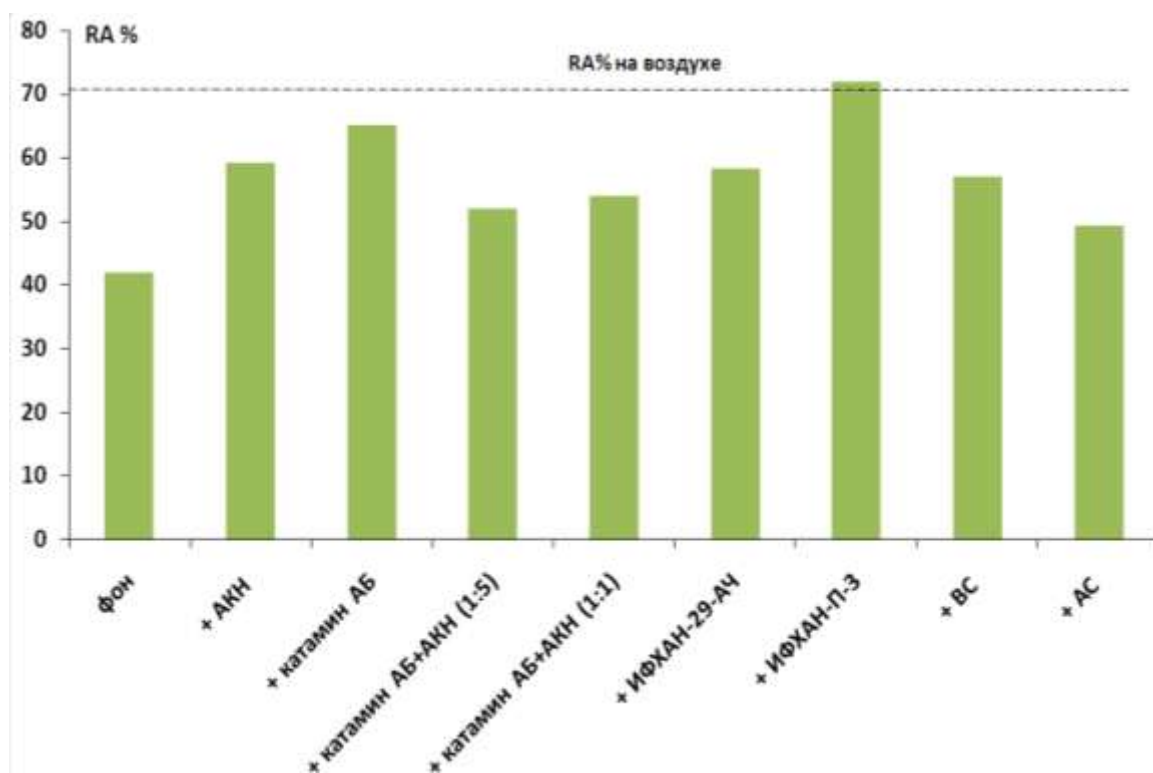
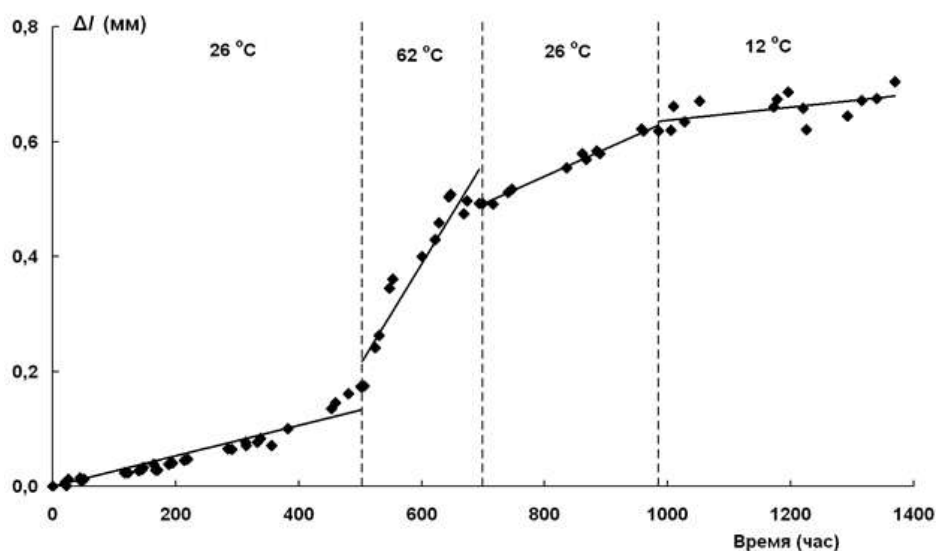


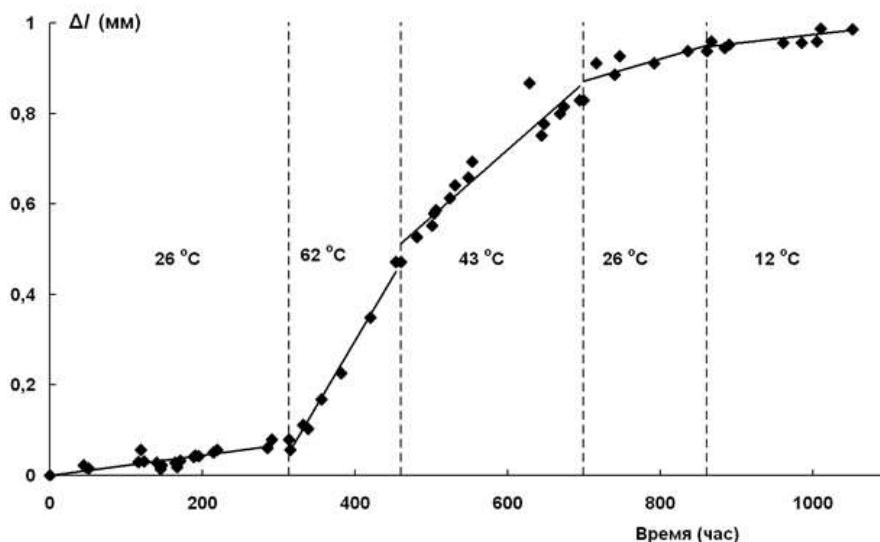
Рисунок 31. Зависимость величины относительно сужения образца трубной стали при испытаниях методом SSRT в фоновой среде NS4 + ББ + 10 мМ Na<sub>2</sub>S с добавками ингибиторных систем.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РОСТ ТРЕЩИНЫ В ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В СЛАБОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

На рис. 32 показан прирост длины трещины ( $\Delta l$ ) во времени в фоновых электролитах ЦБ (а) и ЦБ+Na<sub>2</sub>S (б). Форма зависимостей  $\Delta l - \tau$  в растворах с добавкой ингибитора такая же, как на рис. 32. Опыты начинали при комнатной температуре (26°C), затем температуру раствора повышали, потом понижали (моменты времени изменения температуры показаны на рис. 32 пунктирами). Считая, что скорость роста трещины не изменяется во времени при постоянной температуре, рассчитывали значения  $V$  по ур. (16) из наклонов соответствующих линейных участков  $\Delta l - \tau$  кривой. Величины  $V$  при 26°C, определенные до и после измерений при повышенных температурах, либо совпадали между собой, либо первоначальная скорость роста трещины при комнатной температуре была меньше (рис. 32). Причины последнего эффекта не изучались, но чтобы исключить его возможное влияние, сравнивали величины  $V$ , определенные только при последовательном снижении температуры раствора (таблица 10).



(а)



(б)

Рисунок 32. Прирост длины трещины со временем при разных температурах (указаны на рисунке) в растворах ЦБ (а), ЦБ + Na<sub>2</sub>S (б).

На рис. 33 показаны зависимости скорости роста трещины от температуры исследуемых растворов. Видно, что максимальное изменение  $V$  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.33, пунктирный прямоугольник), которые получены в данной работе и в [58, 59, 60, 61, 62] в растворе ЦБ при потенциале коррозии при комнатной температуре (22÷26°C). Эти величины  $V$  отличаются примерно в 2 раза, но видно, что изменение скорости роста трещины с температурой существенно превышает указанный разброс данных (рис.33).

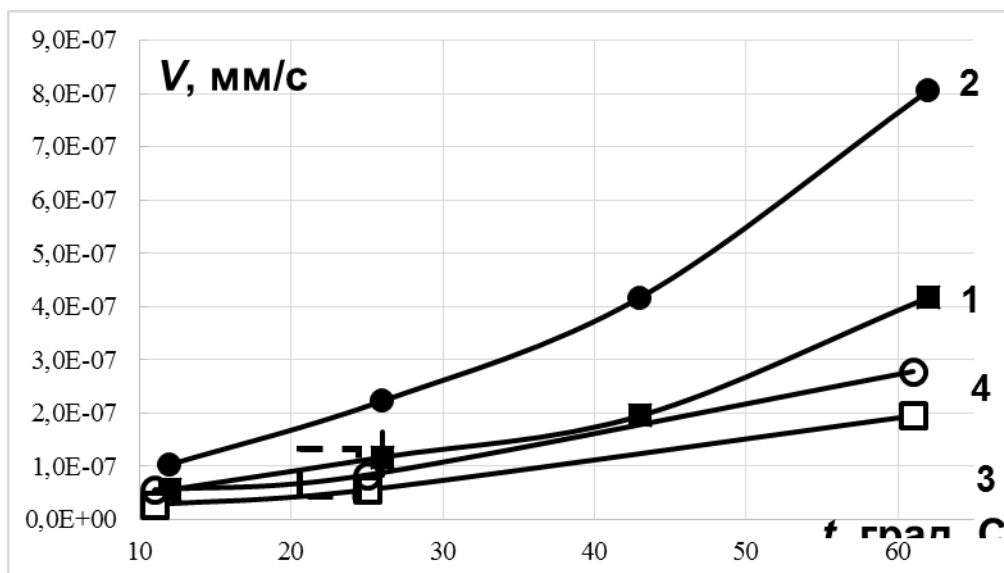


Рисунок 33. Изменение скорости роста трещины от температуры в растворах ЦБ (1), ЦБ + Na<sub>2</sub>S (2), ЦБ + ИФХАН-29-3 (3) и ЦБ + Na<sub>2</sub>S + ИФХАН-29-3 (4).

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

$$V = A \exp(-E_a/RT). \quad (16)$$

Чтобы исключить предэкспоненциальный член  $A$ , ур. (16) запишем в виде:

$$\ln(V/V_{ref}) = -E_a/R(1/T - 1/T_{ref}), \quad (17)$$

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. 33 показаны полученные в изученных растворах зависимости  $V$  от температуры в координатах, соответствующих ур. (17). Как видно, эти зависимости линейны с коэффициентами корреляции, близкими к 1. Рассчитанные по данным рис. 33 значения энергии активации даны в таблице 10.

Таблица 10. Значения температуры (t), скорости роста трещины (V) и энергии активации роста трещины (Ea) в исследуемых средах.

Среда	t, град.С	V, мм/с	Ea, кДж/моль
<b>ЦБ</b>	62	$4,2 \cdot 10^{-7}$	31,1
	43	$1,9 \cdot 10^{-7}$	
	26	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
	12	$5,6 \cdot 10^{-7}$	
<b>ЦБ + Na<sub>2</sub>S</b>	62	$8,1 \cdot 10^{-7}$	32,3
	43	$4,2 \cdot 10^{-7}$	
	26	$2,2 \cdot 10^{-7}$	
	12	$1,0 \cdot 10^{-7}$	
<b>ЦБ + ИФХАН-29-3</b>	61	$1,9 \cdot 10^{-7}$	30,4
	25	$5,6 \cdot 10^{-8}$	
	11	$2,8 \cdot 10^{-8}$	
<b>ЦБ + Na<sub>2</sub>S + ИФХАН-29-3</b>	61	$2,8 \cdot 10^{-7}$	25,7
	25	$8,3 \cdot 10^{-8}$	
	11	$5,8 \cdot 10^{-8}$	

Как видно, кривые 1 и 2 (рис. 34), полученные в фоновых ЦБ и ЦБ+Na<sub>2</sub>S практически совпадают и соответствующие значения  $E_a = 31,1$  и  $32,3$  кДж/моль близки между собой. Данные величины попадают в интервал значений  $E_a = 20 \div 42,3$  кДж/моль, которые были определены для процесса межкристаллитного КРН трубных сталей в карбонатно-бикарбонатных электролитах (см. выше). Энергия активации анодного растворения трубной стали в данных растворах принимается равной  $42$  кДж/моль [161].

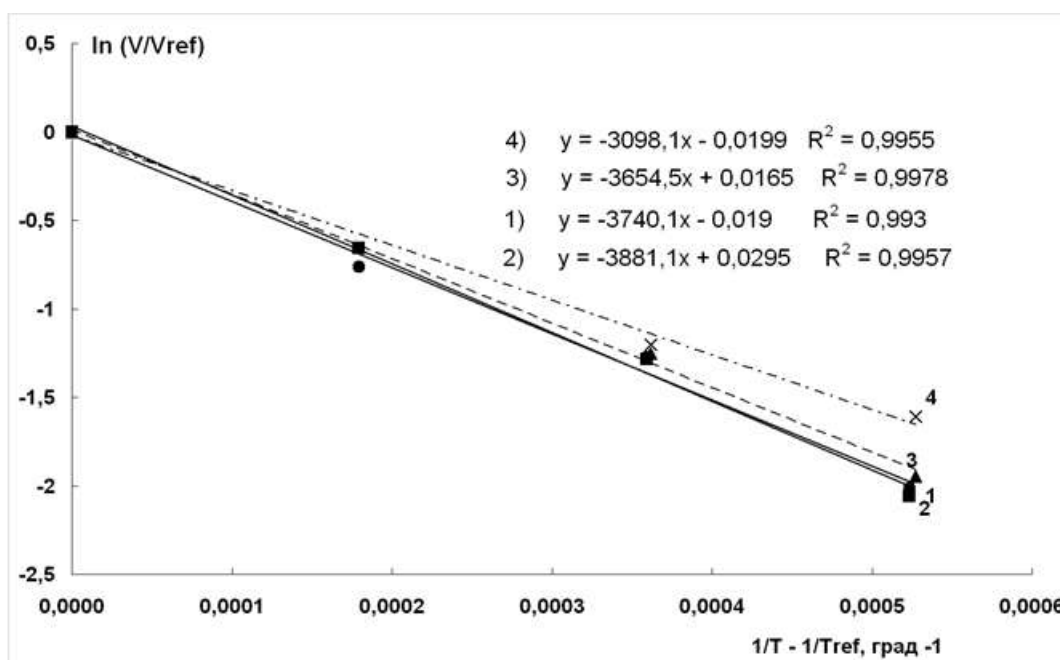


Рисунок 34. Аррениусовские зависимости скорости роста трещины в растворах ЦБ (1), ЦБ + Na<sub>2</sub>S (2), ЦБ + ИФХАН-29-3 (3) и ЦБ + Na<sub>2</sub>S + ИФХАН-29-3 (4).

Представляет интерес сравнить значения  $E_a$  (табл. 10) с энергией активации процесса коррозии углеродистых и малолегированных сталей в кислых электролитах. Так, для углеродистой стали в 1 М HCl были получены следующие значения энергии активации коррозии (кДж/моль): 27,9 [162], 40,37 [163], 55,75 [164]. При изучении коррозии малолегированной трубной стали X60 в 1 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -59,73 кДж/моль [165], а трубной стали X70 в 0,5 М HCl - 36,76 кДж/моль [166]. Таким образом, измеренные нами величины  $E_a$  в цитратном буфере соответствуют интервалу значений энергии активации коррозии трубных сталей в кислых растворах.

Надо подчеркнуть, что измеренные энергии активации роста трещины (табл. 10) являются формальными величинами, так как процесс КРН (как и любой другой коррозионный процесс) включает в себя несколько реакций. Однако, величины  $E_a$  превышают 20 кДж/моль (табл. 10); это свидетельствует о том, что контролирующая стадия роста трещина - поверхностная реакция [167]. Считается, что этой реакцией является

образование активированного комплекса на поверхности металла при его ионизации [162, 163, 164, 165, 166], а данная стадия определяет, как правило, скорость суммарного процесса анодного растворения железа или сталей в кислых электролитах.

Как указывалось выше, другим процессом, контролирующим КРН трубных сталей, может быть диффузия атомов водорода в металле к вершине трещины. Энергия активации диффузии водорода в решетке чистого железе зависит от ряда факторов, в частности, от структуры металла и интервала температур, но составляет менее 10 кДж/моль. Например, в хорошо отожжённом железе для интервала  $T = 233 \div 353$  °К наиболее вероятное значение  $E_a = 5,69$  кДж/моль [168]. Есть данные, что энергия активации диффузии водорода в трубных сталях имеет большее значение, например, 15,5 кДж/моль [169]. Однако, коэффициент диффузии водорода ( $D$ ), приведенный в [169], на два порядка величины меньше, чем обычно принимается для стационарной диффузии водорода в решетке металла [168]. По-видимому, авторы рассчитали величину  $E_a$ , исходя из нестационарных значений  $D$ . Вследствие этого температурная зависимость  $D$  может быть более ярко выражена, так как энергия активации процесса заполнения водородных «ловушек» составляет несколько десятков кДж/моль [170] и, соответственно, при снижении температуры процесс нестационарной диффузии водорода тормозиться сильнее, чем в стационарных условиях. В любом случае энергия активации диффузии водорода в металле существенно меньше значений  $E_a$ , отвечающих процессу роста трещины в слабокислом цитратном буфере (табл. 10). Таким образом, полученные значения  $E_a$  подтверждают вывод о том, что рост коррозионной трещины контролируется анодной реакцией растворения трубной стали, а не диффузией водорода в металле.

Введение ингибитора КРН в раствор ЦБ незначительно изменяет величину  $E_a$  (табл. 10), и, по-видимому, этим эффектом можно пренебречь.



Однако в ингибированном сульфидсодержащем растворе (ЦБ + Na<sub>2</sub>S +ИФХАН-29-3) энергия активации роста трещины заметно уменьшается; следовательно, эффективность ингибиторной защиты увеличивается с ростом температуры. Этот эффект может быть связан с образованием (или упрочнением) химических связей между органическими молекулами и поверхностью металла, то есть, с увеличением степени хемосорбции ингибитора при повышении температуры [171, 172]. Другим объяснением может быть ускорение адсорбции ингибитора на свежесформированной поверхности металла в вершине растущей трещины. И в том и в другом случае снижение формальной энергии активации роста трещины должно быть связано с увеличением степени заполнения ингибитором поверхности металла.

На основании полученных данных, можно сделать следующие выводы о стимулирующем вблизи потенциала коррозии:

- Процесс коррозионного растрескивания под напряжением трубной стали X70 в слабокислом (рН 5,5) буферном электролите ускоряется при повышении температуры. Величины энергии активации роста трещины в растворе с сульфидом и без сульфида примерно одинаковые и равны 32,3 и 31,1 кДж/моль, соответственно. Данные величины находятся в пределах интервала значений энергии активации процессов коррозии углеродистых и малолегированных сталей в кислотах и межкристаллитного КРН в карбонатно-бикарбонатных средах. Это подтверждает, что ведущим механизмом КРН трубной стали в слабокислом электролите является локальное растворение металла.

- Органический ингибитор коррозии ИФХАН-29-3 тормозит процесс КРН трубной стали в интервале температур 11-61° С, причем его ингибирующее действие усиливается с ростом температуры. Формальная энергия активации роста трещины в сульфидсодержащем растворе уменьшается в присутствии ингибитора до 25,7 кДж/моль, что должно быть

связано с увеличением степени заполнения ингибитором поверхности металла при повышении температуры.

### **3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ ИЗ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА.**

Известно [121], что 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.

Для этого на поверхности стекла сформировали слой грунтовки «Деком-Газ» и полиуретанового покрытия «РПУ-1001» с введенными добавками ингибиторов. Общая масса полимера составила 20 г. После отверждения полимерных покрытий их отслоили от поверхности стекла, поместили в дистиллированную воду объемом 20 мл и оставили при комнатной температуре на 50 суток. В процессе эксперимента отбирали и анализировали промежуточные пробы водной вытяжки через 1, 7, 30 и 50 суток выдержки. Проводили качественный и количественный химический анализ растворов, а также изучали адсорбцию кремнийорганических ингибиторов на поверхности металла методом отражательной Фурье-ИК-спектроскопии.

#### **3.4.1. ИК-Фурье спектроскопия водных вытяжек ингибированной грунтовки «Деком-Газ»**

Проведено ИК-Фурье исследование вытяжки из битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» с добавкой ВС после 50 суток выдерживания

ингибированной грунтолки в растворе. Зарегистрированы ИК-фурье спектры вытяжки винилтрисиланола – продукта гидролиза  $\text{VC}-(\text{OH})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  в водном растворе. Спектр регистрировался на ИК –Фурье спектрометре IFS 66 v/s Bruker в оптической кювете из стекла KRS-5 толщиной 0,006 см в режиме пропускания (30 сканов, разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000\text{-}400\text{см}^{-1}$ ). В той же кювете был зарегистрирован спектр водно-метанольного раствора. В области  $1046 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний связей Si-O в спектре вытяжки (спектр 1 на рис. 35) отчетливо проявляется полоса, отсутствующая в спектре водно-спиртового раствора (спектр 2 на рис. 35). В дифференциальном спектре, полученном вычитанием спектра водного раствора из спектра вытяжки VC, эта полоса проявляется особенно хорошо. Следовательно, в водно-спиртовой вытяжке присутствует VC, но концентрация его, судя по интенсивности полосы  $1046 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре, составляет десятые доли моля VC в 1 литре раствора.

Таким образом, ИК-Фурье исследование растворов показало, что после 50 суток выдерживания ингибированной битумно-полимерной грунтолки в растворе VC выходит в раствор в количествах, способных ингибировать КРН.

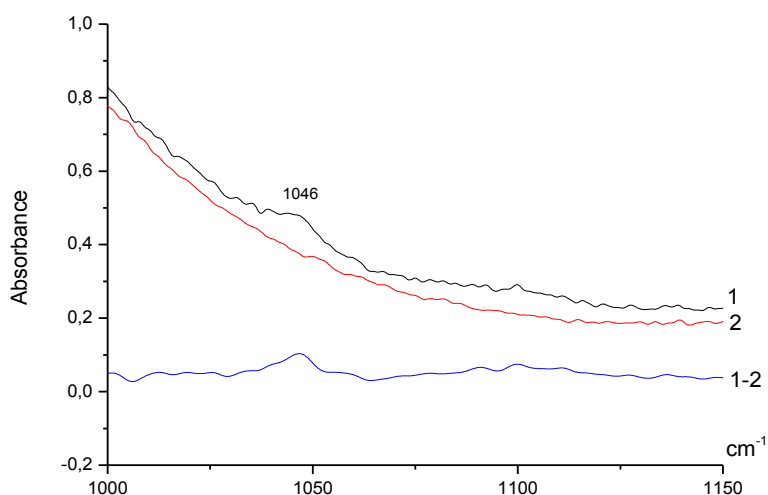


Рисунок 35. ИК спектры– 1 –водная вытяжка грунтовки «Деком-Газ» с добавкой ВС; 2 - водный раствор ВС; 3 – дифференциальный спектр между 1 и 2.

### 3.4.2. ИК спектроскопия адсорбции ВС на поверхности трубной стали из водной вытяжки ингибированной грунтовки «Деком-Газ»

Проведено ИК-Фурье исследование адсорбции ВС на поверхности стали Х70 из водной вытяжки ингибированной грунтовки «Деком-Газ» после 50 суток.

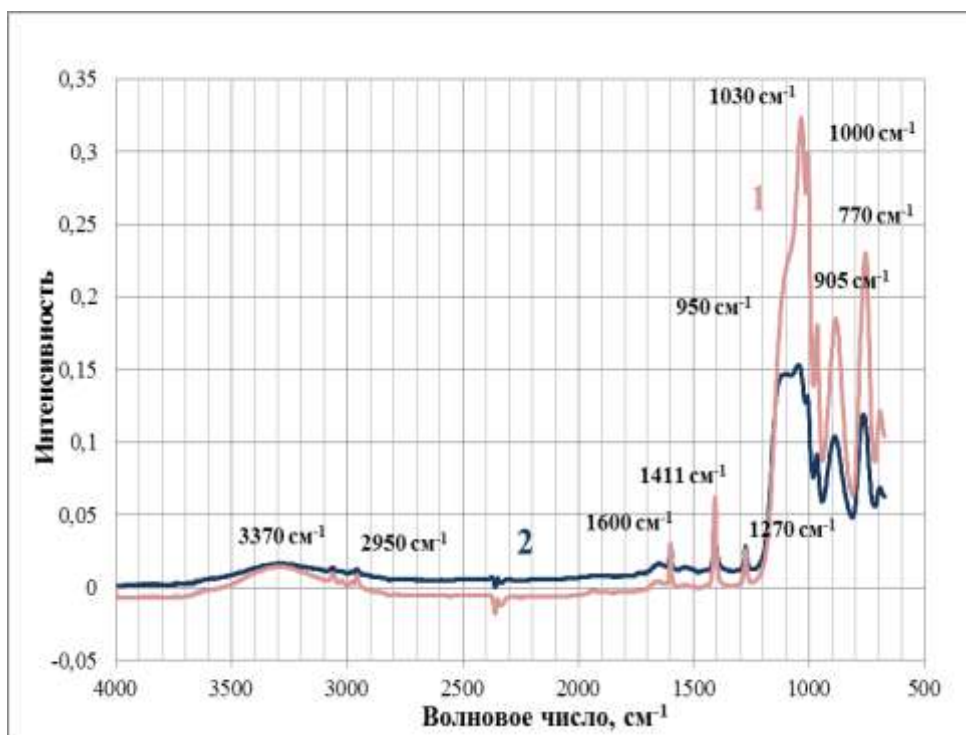


Рисунок 36. ИК-Фурье спектр поверхности стали, обработанной: 1 - 1% водным раствором ВС; 2- водной вытяжкой ингибированной грунтовки «Деком-Газ» в течение 50 суток.

На рис. 36 показаны ИК-Фурье спектр поверхности стали, обработанной водным раствором ВС с концентрацией 1% (кривая 1), и водной вытяжкой ингибированной грунтовки «Деком-Газ» (кривая 2). Из рисунка можно видеть совпадающие полосы на обеих кривых, что указывает на выход ВС из объема полимерного покрытия в раствор. ИК-спектр водной вытяжки ингибированной грунтовки содержит ряд полос, отнесенных к винилсилоксановому слою, образуемому при гидролизе и

поликонденсации молекул ВС на поверхности. Так, интенсивные полосы вблизи  $1030\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{ см}^{-1}$  лежат в области колебаний группы Si-O-Si [173], а полоса  $905\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям связей мостикового атома кислорода в фрагменте Si-O-Si. Полосы при  $1411$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  лежат в областях, близких к колебаниям двойной связи  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , а при  $2950\text{ см}^{-1}$  - к колебаниям связей  $\text{CH}_2$  винильной группы [173]. Полоса при  $770\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей кремний-углерод [174]. Широкая, но малоинтенсивная полоса около  $3370\text{ см}^{-1}$  лежит в области колебаний OH группы – фрагмента Si-OH [175]. Кроме того, в спектре обнаружена полоса, лежащая в области  $950\text{ см}^{-1}$ , которую относят к колебаниям поверхностных групп  $-\text{Fe-O-Si}$  [176].

Анализ спектров позволяет определить природу химических процессов, проходящих на поверхность стали при адсорбции ВС из подпленочного электролита. Так, первой стадией процесса является гидролиз молекул винилсилана с образованием силанола, так как в спектре не обнаружено полос, соответствующих колебаниям групп Si-O-C, но при этом наблюдали полосы, соответствующие группам Si-OH. Это указывает на отсутствие на поверхности негидролизированных молекул ВС. Появление в спектре полосы около  $950\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $-\text{Fe-O-Si}$ , указывает на химическое взаимодействие молекул ВС и гидроксильных групп на поверхности металла. В дальнейшем соседние адсорбированные молекулы вступают в реакцию поликонденсации, образуя устойчивые к гидролизу мостиковые Si-O-Si связи, о чем свидетельствует наличие полос около  $1030\text{ см}^{-1}$ ,  $1000\text{ см}^{-1}$  и  $905\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, ИК-исследование показало, что ВС способны не только выходить из покрытия в подпленочный электролит, но и адсорбироваться на поверхность трубной стали с образованием прочных поверхностных связей.

### 3.4.3. Кинетика выхода кремнийорганических соединений из объема полимерного покрытия в электролит

Кинетику выхода кремнийорганических ингибиторов (ВС и АС) из объема полимерного покрытия в электролит определяли, анализируя пробу раствора по количественной аналитической методике [177]. Пробы водных вытяжек ингибированных полимеров отбирали через 1, 7, 30 и 50 суток выдержки.

На рис. 37 и 38 представлены кинетические кривые выхода кремнийорганических ингибиторов ВС и АС из объема битумной грунтовки (рис. 37) и полиуретанового покрытия (рис. 38) в раствор.

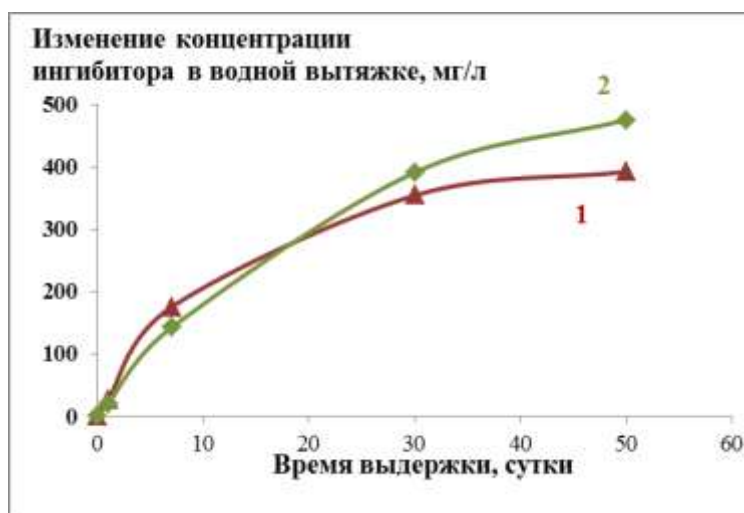


Рисунок 37. Кинетика выхода 1- ВС, 2- АС в раствор при выдержке навески 20г ингибированной битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» в 20 мл дистиллированной воды

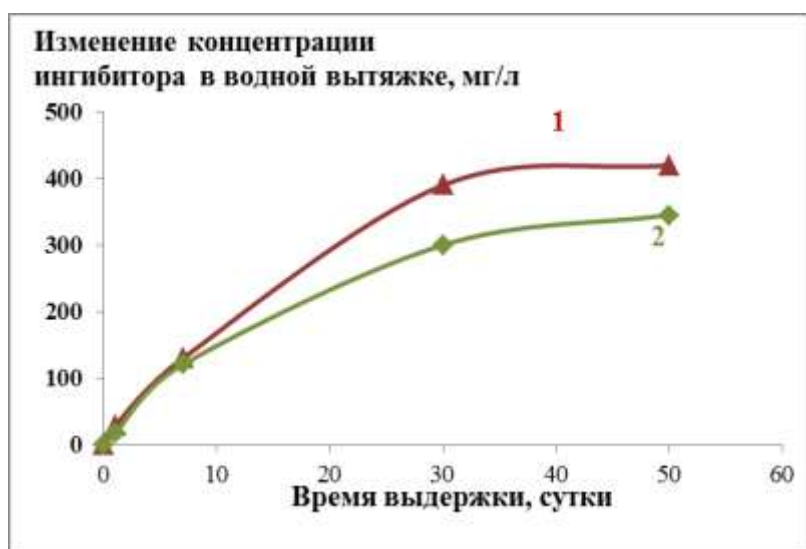


Рисунок 38. Кинетика выхода 1- ВС, 2- АС в раствор при выдержке навески ингибированного двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» в дистиллированной воде

Из рисунков можно видеть, что через 50 суток выдержки в растворе накапливается достаточное количество ингибитора для эффективного снижения скорости роста трещины на трубной стали.

#### **3.4.4. Кинетика выхода органических ингибиторов из объема полимерного покрытия в электролит**

Методом спектрофотометрии определяли концентрацию ИК в водных вытяжках из ингибированных грунтовочных покрытий. Для приготовления водных вытяжек ингибитор растворяли в битумной или эпоксидной грунтовке, затем высушивали и делали водную вытяжку (глава 2). Для приготовления вытяжек брали смесь сухой грунтовки с ингибитором и смеси раствора NS4 и боратного буфера в соотношении по весу 1:2. Интенсивность выхода ингибиторов КРН из защитного покрытия в грунтовый электролит определяли, измеряя концентрацию исследуемых ингибирующих добавок в водных вытяжках из грунтовок в зависимости от времени экстракции. Данный метод разработан только для определения концентрации аминосоединений и карбоксилатов, поэтому результаты анализа приводятся для этих групп ингибиторов (таблицы 11 и 12).

Таблица 11. Результаты спектрофотометрического определения количества ингибиторов КРН в водных вытяжках из битумно-полимерной грунтовки «Деком-газ»

Время, сут	Битумная грунтовка		
	4% АКН	4% [АКН + Катамин АБ (5:1)]	4% ИФХАН-П-3
7	1,00 г/л	0,144 г/л	0,0132 г/л
11	1,208 г/л	0,3108 г/л	0,0187 г/л
21	1,496 г/л	1,764 г/л	0,0378 г/л
30	1,688 г/л	2,4 г/л	0,0275 г/л
70	1,87 г/л	-	0,049 г/л
84	-	3,096 г/л	-
91	1,96 г/л	4,88 г/л	0,0546 г/л

Таблица 12. Результаты спектрофотометрического определения количества ингибиторов КРН в водных вытяжках из полиуретанового защитного покрытия «РПУ-1001»

Время, сут	Эпоксидная грунтовка		
	4% АКН	4% [АКН + Катамин АБ (5:1)]	4% ИФХАН-П-3
7	0,024 г/л	0,038 г/л	0,078 г/л
11	0,027 г/л	0,07 г/л	0,083 г/л
21	0,075 г/л	0,035 г/л	0,074 г/л



30	0,085 г/л	0,046 г/л	0,082 г/л
70	0,112 г/л	0,068 г/л	0,149 г/л
84	-	-	-
91	0,115 г/л	0,047 г/л	0,185 г/л

Также следует отметить, что в чистом виде ингибиторы АКН и Катамин АБ хорошо растворимы в водном растворе, а ИФХАН-П-3 в чистом виде за 7 суток растворяется в количестве 1,79 г/л (из исходного соотношения 10 г сухого ингибитора на 1 л водного раствора), т.е. заведомо больше, чем его выходит из грунтовки в водный раствор.

Как следует из таблиц 11 и 12, переход ингибиторов АКН и Катамина АБ в водный раствор из битумной грунтовки происходит значительно интенсивнее, чем из эпоксидной грунтовки. Концентрация этих ингибиторов в окружающем грунтовку растворе через месяц испытаний более, чем на порядок, выше в случае битумной грунтовки. Ингибитор ИФХАН-П-3 напротив быстрее (в 2-3 раза) переходит в раствор из эпоксидной грунтовки (рис. 39). Однако, абсолютная скорость перехода ИФХАН-П-3 в раствор невелика из любой грунтовки.

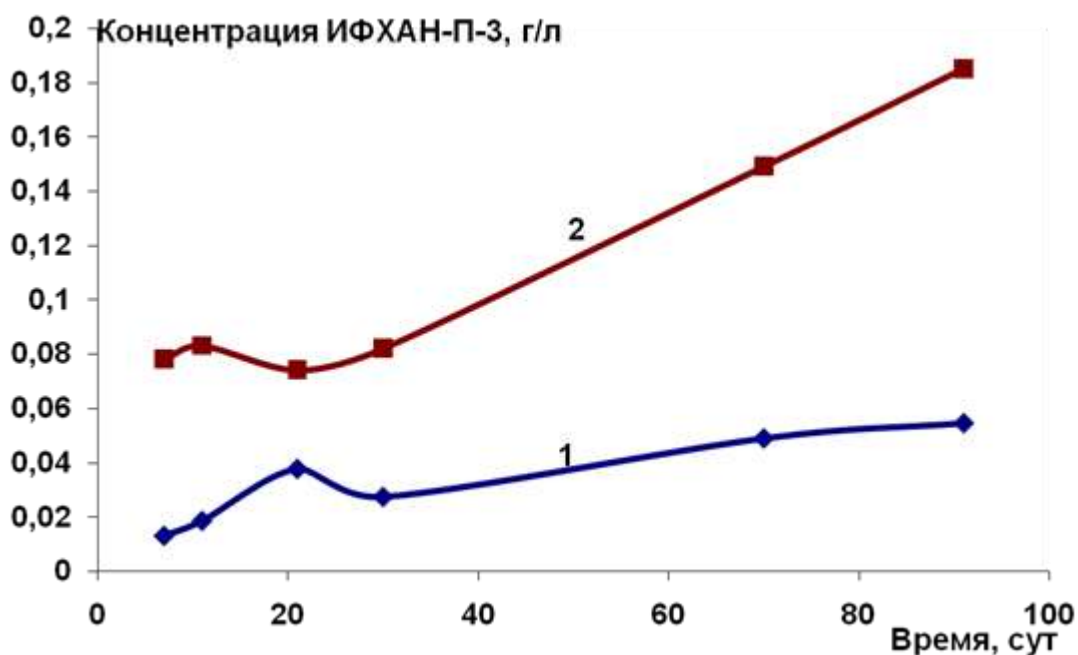


Рисунок 39. Концентрация ингибитора ИФХАН-П-3 в смеси растворе NS4 и боратного буфера (рН 7), имитирующем подпленочный электролит, при экстракции из битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» (1) и полиуретанового защитного покрытия «РПУ-1001» (2).

### 3.4.5. Электрохимическое поведение трубной стали в водных вытяжках из грунтовочного покрытия содержащего ингибиторы коррозии

В настоящем разделе приведены результаты изучения электрохимического поведения трубной стали X70 в вытяжках ИК из грунтовочного покрытия, выдержанного в буферном (рН 7,0) водном растворе NS4 (см. главу 2). Использовались два типа грунтовочного покрытия – битумно-полимерную грунтовку «Деком-Газ» и полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие на основе термореактивных материалов «РПУ-1001». Оба типа покрытия содержали 4% (мас.) ингибитора. Время экстракции составляло 91 или 20 суток.

На рис. 40-41 приведены соответствующие потенциодинамические анодные поляризационные кривые трубной стали X-70 в водных вытяжках.

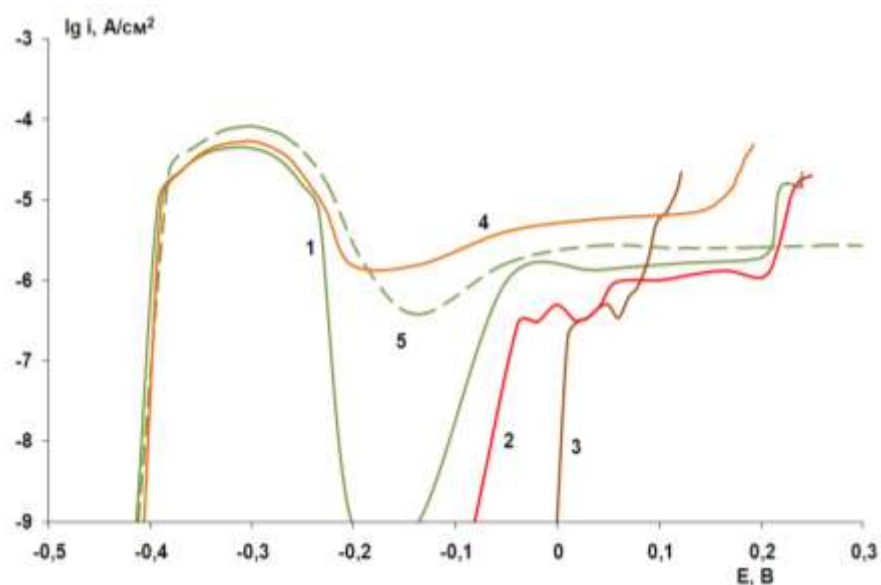


Рисунок 40. Анодные поляризационные кривые стали X70 в водных вытяжках из грунтовочного битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ», содержащего различные ИК в количестве 4% : 1,5 - ИФХАН-П-3; 2 – АКН; 3 – [АКН + Катамин АБ (5:1)]; 4 – ИФХАН-29-1; 5 - ИФХАН-П-3. Время экстракции из покрытия – 91 сут (1-4) и 20 сут (5).

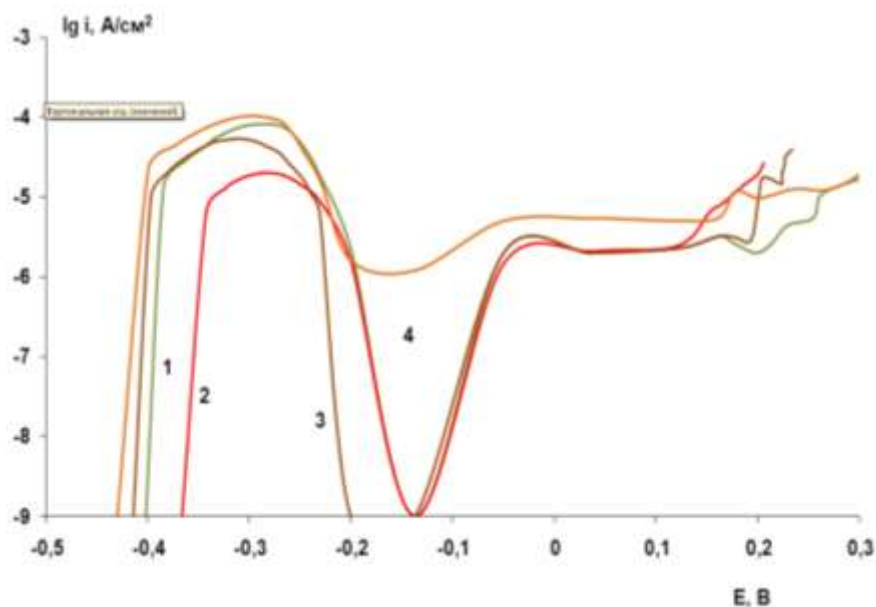


Рисунок 41. Анодные поляризационные кривые стали X70 в водных вытяжках из полиуретанового двухкомпонентного защитного покрытия на основе термореактивных материалов «РПУ-1001» (1), содержащего

различные ИК: 2 – 4% ИФХАН-П-3; 3 – 4% ИФХАН-29-АЧ; 4 – 4% АКН; 5 – 4% [АКН + Катамин АБ (5:1)]. Время экстракции ИК из покрытия – 91 сут.

Сравнение с рис. 35-36 показывает, что ингибирование коррозии стали в водных вытяжках ингибитора из покрытия происходит не менее эффективно, чем в коррозионной среде с ингибитором, введенным непосредственно в испытательную среду. Это говорит о хорошей экстракции ИК из покрытия и об отсутствии химического взаимодействия ИК с битумной и эпоксидной основами покрытия. Следует отметить, что со временем ингибирующий эффект нарастает (рис. 40, кривые 1 и 5).

Таким образом, изученные ИК способны значительно уменьшать скорость растворения трубной стали X70 в нейтральной и слабокислых средах, имитирующих грунтовый (подплёночный) электролит. В сульфидсодержащей среде наибольшую эффективность проявляют Катамин АБ и ИФХАН-П-3, а в отсутствие сульфида в среде – АКН и ИФХАН-П-3. Исходя из того, что ведущим механизмом КРН в данных средах является локальное анодное растворение стали [160], можно ожидать, что рассмотренные ИК способны тормозить процесс КРН трубной стали в грунтовом электролите.

Таким образом, установлено, что кремнийорганические ингибиторы – промотеры адгезии способны мигрировать в объеме полимерного покрытия, выходить из матрицы полимера в подплёночный электролит (в случае нарушения целостности и/или отслоения покрытия от трубы в процессе эксплуатации газопровода) и хемосорбироваться на поверхности трубной стали. Количество, вышедшего в электролит органического ингибитора коррозии, является достаточным для эффективного торможения роста дефектов КРН.

### **3.5. РАЗРАБОТКА ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ**

Наиболее технологичным и наименее затратным способом применения ИК при трассовой переизоляции газопроводов является его введение в состав грунтовки для битумно-полимерного покрытия. При контакте такого праймера с подпленочным электролитом происходит диффузия ИК к поверхности трубной стали с последующей адсорбцией ингибитора в вершине и по берегам стресс-коррозионных трещин. После формирования защитной пленки на металле должна устанавливаться равновесная концентрация ИК в подпленочном электролите и тормозиться выход ингибитора из праймера.

При таком способе применения ИК необходимо обеспечить, как минимум, не ухудшение нормируемых характеристик защитного покрытия: адгезии, водостойкости, стойкости к катодному отслаиванию [183], но желательно увеличение прочности и стабильности адгезионных соединений «металл-полимер».

С целью улучшения адгезионных свойств покрытий, применяемых для изоляции магистральных газопроводов, в них вводились два кремнеорганических соединения, которые являются промоторами адгезии: ВС и АС (см. п. 2.1).

Проведено исследование влияния разработанных ингибирующих составов на адгезионные характеристики полимерных покрытий. Изучали свойства битумной грунтовки «Деком-Газ» и двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001». Определяли следующие адгезионные характеристики: адгезионная прочность покрытия в «сухом» состоянии, водостойкость адгезии и стойкость полимерного покрытия к катодному отслаиванию.

### **3.5.1. Влияние ингибирующих КРН составов на адгезионную прочность полимерных покрытий в «сухом» состоянии**

На рисунках 42 и 43 представлены величины адгезии в «сухом» состоянии битумно-полимерного покрытия типа «Деком-Газ» при отрыве при  $90^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно. Из рисунков можно видеть, что неингибированное битумное покрытие показывает высокую адгезионную прочность: 29,33 Н/см и 25,69 Н/см при отрыве при  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . Показанные значения превышают требования к полимерным покрытиям обычного типа, установленные нормативными документами для подземных трубопроводов [178]. Введение ингибирующих КРН композиций в объем грунтовки способно как увеличивать, так и уменьшать адгезию покрытия. Так, эффективные ингибиторы КРН, такие как АКН, Катамин АБ и их смесь значительно снижают адгезионную прочность контакта «сталь-битумно-полимерная грунтовка», значения адгезии при отрыве при  $90^\circ$  составили: 10,09, 11,18 и 6,60 Н/см для АКН, Катамин АБ и смеси АКН + Катамин АБ(1:1), соответственно. С другой стороны, введение в грунтовку ингибирующего состава 4% ИФХАН-П-3 приводит к увеличению адгезии. Введение в грунтовку «Деком-Газ» 4% ИФХАН-29-АЧ и 4% ВС показало незначительное уменьшение адгезионной прочности при том, что характер отрыва был 100% когезионный. Надо отметить, что грунтовка без добавок (БГ) имеет смешанный характер отрыва от металла: 60% когезионный, 40% адгезионный. Введение в состав грунтовки смеси кремнийорганических соединений: 1% АС+ 1% ВС, которые способны промотировать адгезию полимеров к неорганическим подложкам [179], приводит к повышению адгезионной прочности грунтовки «Деком-Газ». При введении смеси 1%ВС+1%АС значение прочности адгезии увеличилось до 29,83 Н/см при 100% когезионном отрыве. Наиболее значение адгезионной прочности показала грунтовка с добавкой: 4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС.

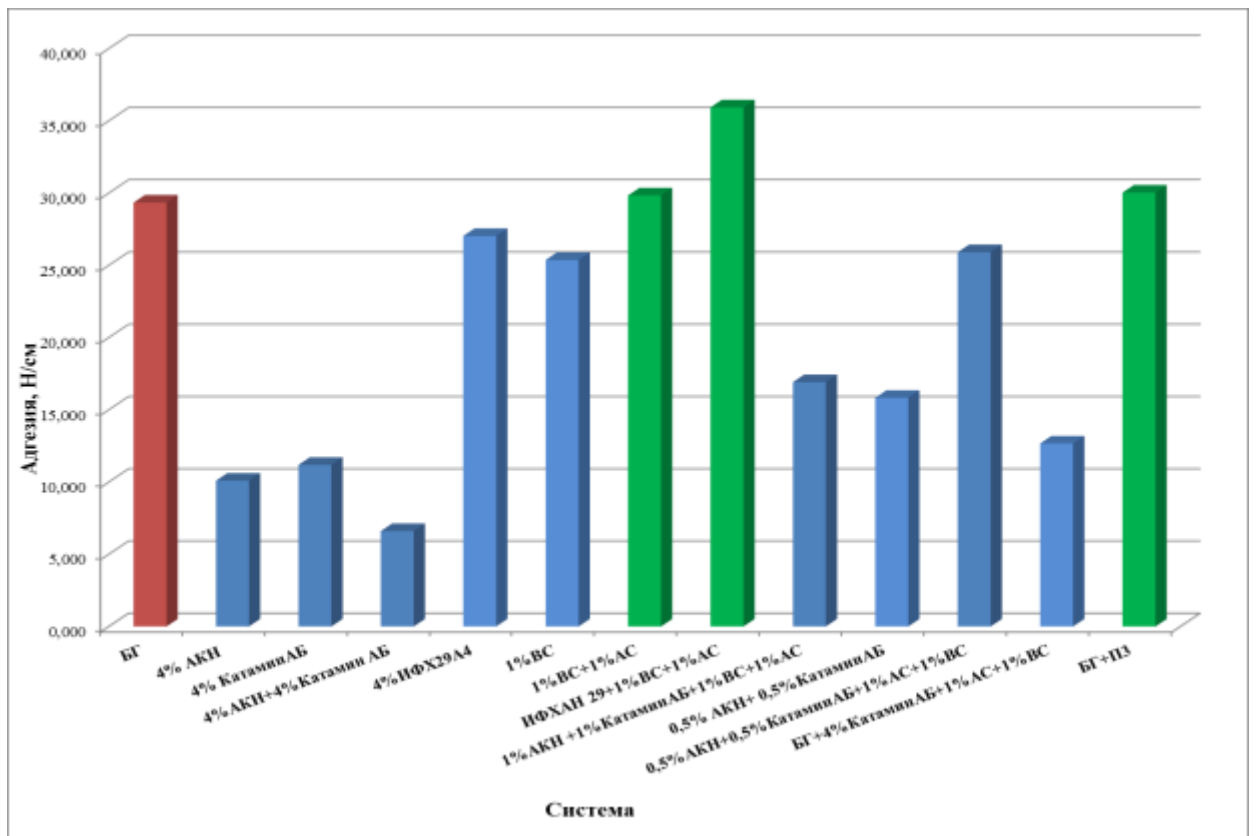


Рисунок 42. Адгезионная прочность при отрыве под углом 90° битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» без добавок (столбец БГ) и с ингибирующими добавками.

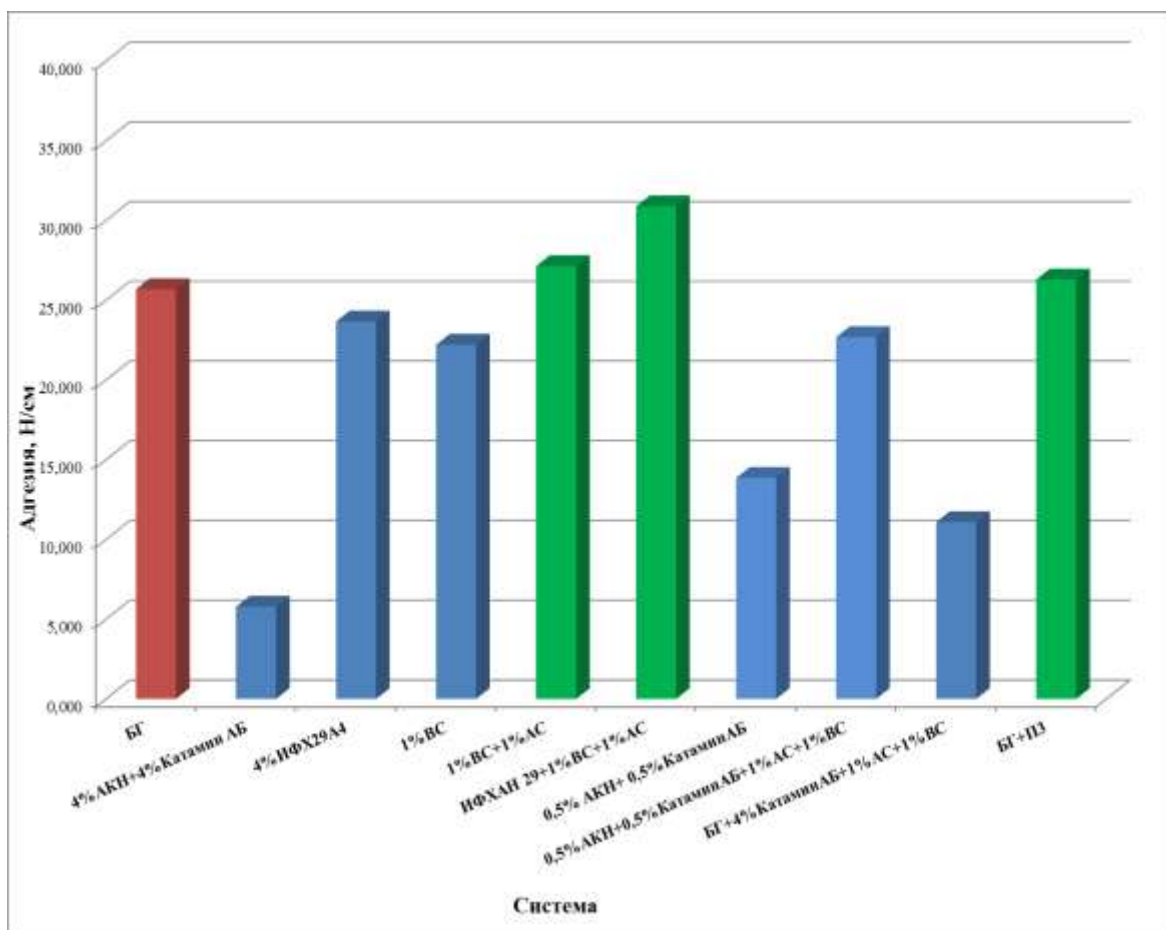


Рисунок 43. Адгезионная прочность при отрыве под углом 180° битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» без добавок (БГ) и с ингибирующими добавками.

Таблица 13. Характер отрыва от поверхности стали битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» без добавки и с различными ингибирующими добавками.

№	Система	Характер отрыва
1	Битумно-полимерная грунтовка без ингибирующих добавок (БГ)	60% когезионный по грунтовке, 40% адгезионный от металла
2	БГ+4% АКН	100% адгезионный от металла
3	БГ+4% Катамин АБ	100% адгезионный от металла
4	БГ+4% АКН+4% Катамин АБ	100% адгезионный от металла
5	БГ+4% ИФХ29-29-АЧ	75% когезионный по грунтовке, 25% адгезионный от



		металла
6	БГ+1%ВС	90% когезионный по грунтовке, 10% адгезионный от металла
7	БГ+1%ВС+1%АС	100% когезионный по грунтовке
8	БГ+ИФХАН-29- АЧ+1%ВС+1%АС	100% когезионный по грунтовке
9	БГ+1%АКН +1%КатаминАБ+1%ВС+1%АС	20% когезионный по грунтовке, 80% адгезионный от металла
10	БГ+0,5% АКН+ 0,5%КатаминАБ	90% когезионный по грунтовке, 10% адгезионный от металла
11	БГ+0,5%АКН+0,5%Катамин АБ+1%АС+1%ВС	50% когезионный по грунтовке, 50% адгезионный от металла
12	БГ+4%КатаминАБ+1%АС+1 %ВС	30% когезионный по грунтовке, 60% адгезионный от металла
13	БГ+ИФХАН-П-3	95% когезионный по грунтовке, 5% адгезионный от металла



1.            2.            3.            4.

Рисунок 44. Характер отрыва битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» (1) с добавками: 2 – 4% ИФХАН-29-АЧ, 3- 1% ВС, 4- 4%АКН.

Таким образом, наиболее эффективное повышение адгезии грунтовки «Деком-ГАЗ» в «сухом» состоянии обеспечивает введением в битумно-полимерную грунтовку следующих ингибирующих составов:

-4% ИФХАН-П-3;

-4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС.

Адгезионные исследования двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» показали очень высокую прочность при отрыве покрытия без ингибирующих добавок от стали. Значение прочности составило 4,13 МПа, что значительно превышает требования нормативных документов к покрытиям для подземных трубопроводов [178]. Влияние ингибирующих добавок на прочность при отрыве «РПУ-1001» показано на рис. 45. Можно видеть, что наиболее эффективными композициями, повышающими адгезию полиуретанового покрытия являются добавки: 1%ВС+1%АС и 4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС. Характер отрыва этих композиций, представленный в табл. 13 был в основном «по клею». Необходимо отметить, что ни в одном случае не наблюдали чисто адгезионного отрыва покрытия от металла, а адгезионная прочность при отрыве покрытий со всеми испытанными добавками превышали значение 0,2 МПа, рекомендуемое для мастичных покрытий для подземных трубопроводов [178].

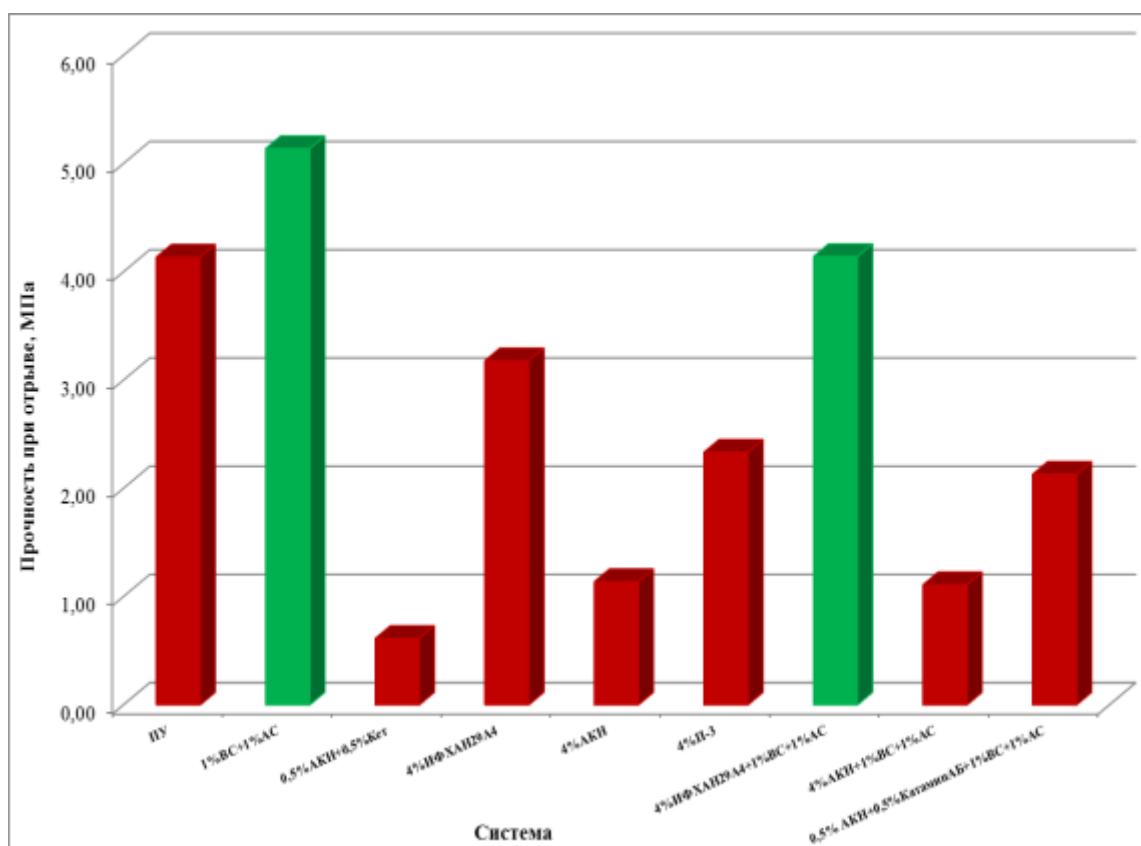


Рисунок 45. Прочность при отрыве двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» без добавок (ПУ) и с ингибирующими добавками.

Таблица 14. Характер отрыва ингибированных композиций на основе двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001»

№	Система	Характер отрыва
1	Двухкомпонентное полиуретановое покрытие «РПУ-1001» без добавок (ПУ)	20%когезионные по покрытию, 80% отрыв по клею
2	ПУ+1%BC+1%AC	100% отрыв по клею
3	ПУ+0,5%AKH	100%когезионные по покрытию
4	ПУ+4%ИФХАН-29-АЧ	100% когезионные по покрытию
5	ПУ+4%AKH	70%когезионные по покрытию, 30%адгезионный отметалла
6	ПУ+4% ИФХАН-П-3	95%отрыв по клею, 5%когезионные по покрытию

7	ПУ+4%ИФХАН-29- АЧ+1%ВС+1%АС	98% когезионные по покрытию ,2%адгезионный отметалла
8	ПУ+4%АКН+1%ВС+1%АС	30%когезионные по покрытию,70%адгезионный отметалла
9	ПУ + 0,5% АКН+0,5%КатаминАБ+1%ВС +1%АС	100% когезионные по покрытию

### 3.5.2. Влияние ингибирующих КРН составов на водостойкость адгезии полимерных покрытий

На рис. 46 и 47 представлены результаты испытаний битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ» и двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001». Несмотря на потерю адгезии по сравнению с сухим состоянием, как битумно-полимерная грунтовка, так и полиуретановое покрытие показывают высокую адгезионную прочность после 1000 ч выдержки в воде. Введение ингибирующих композиций увеличивают водостойкость битумно-полимерной грунтовки, за исключением добавки 0,5%АКН+0,5% Катамин АБ+1%ВС+1%АС, которая показала невысокие значения «сухой» адгезии и после 1000 часов выдержки в воде отслоилось практически без усилий (рис. 46). Характер отрыва от металла в случае покрытия «Деком-Газ» был для всех систем в основном адгезионный (рис. 47а), однако для композиций с добавками 1%ВС+1%АС, ИФХАН-П-3 и 4% ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС наблюдали смешанный характер с 10-20% когезионным характером отрыва (рис. 47, б, в).

Водостойкость ингибированного полиуретанового покрытия повышается с введением в полимер двух композиций: 1%ВС+1%АС и 4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС (рис. 48). Характер отрыва во всех случаях был когезионным по покрытию.

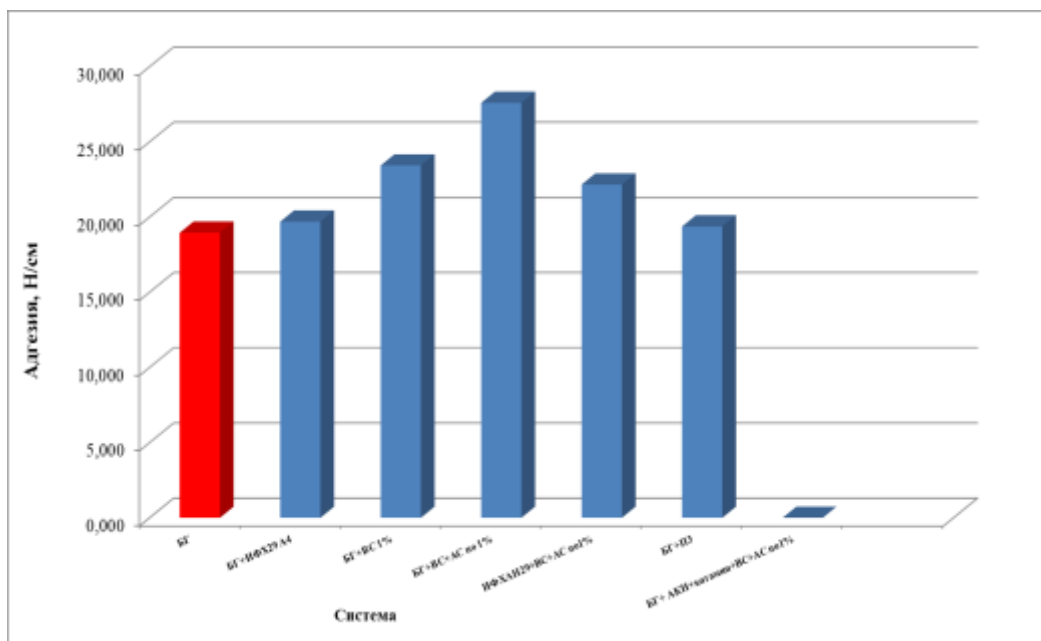


Рисунок 46. Адгезионная прочность при отрыве под углом 90° битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» без добавок (БГ) и с ингибирующими добавками.

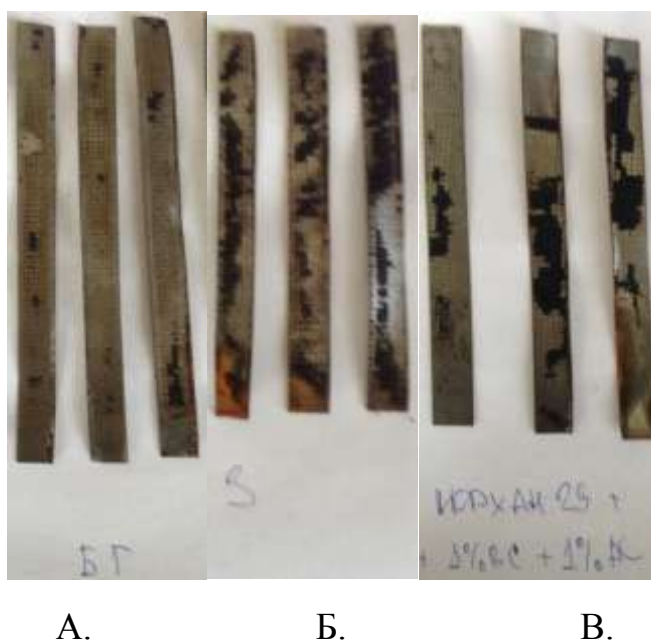


Рисунок 47. Образцы стали с битумно-полимерной грунтовкой «Деком-Газ» без добавок - А и с ингибирующими добавками: Б – ИФХАН-П-3 и В - 4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС после проведения испытаний на водостойкость адгезии.

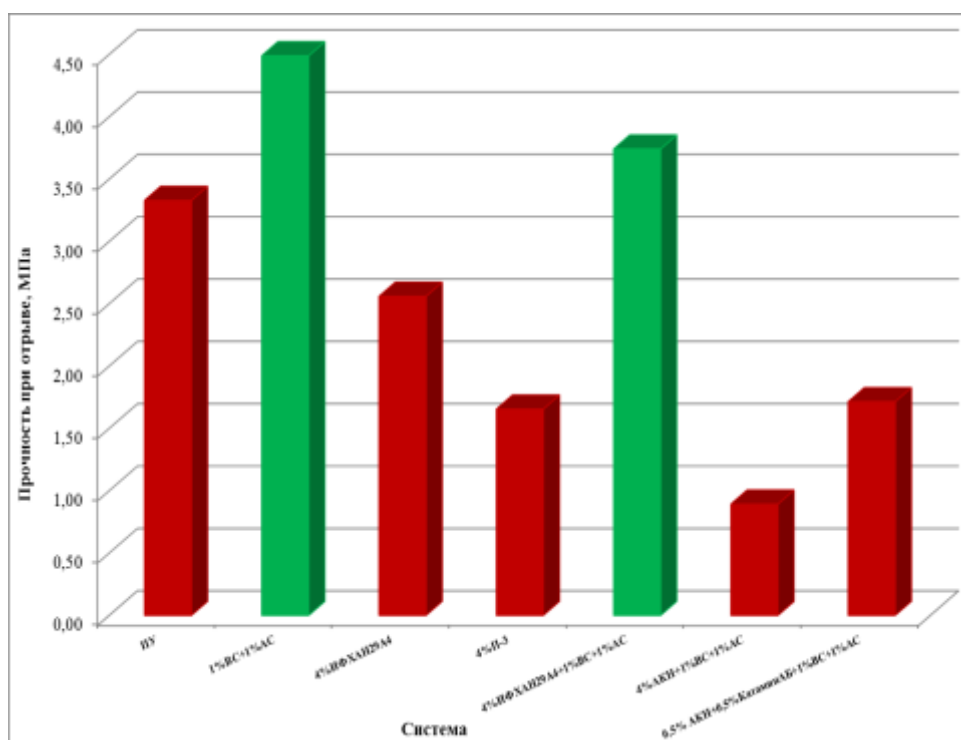


Рисунок 48. Прочность при отрыве двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001» без добавок (ПУ) и с ингибирующими добавками после выдержки в воде при 20°C в течение 1000 ч.

### 3.5.3. Влияние ингибирующих КРН составов на стойкость адгезии битумно-полимерного покрытия «Деком-Газ» к катодному отслаиванию

Испытания покрытий на стойкость к катодному отслаиванию проводили в соответствии с [178]. В таблице 15 приведены результаты испытаний.

Таблица 15. Результаты испытаний покрытия «Деком-Газ» с различными ингибирующими добавками на стойкость к катодному отслаиванию.

№	Система	Площадь отслоившегося покрытия, см <sup>2</sup>
1	Покрытие «Деком-Газ» без добавок	9,77
2	Покрытие «Деком-Газ»+4%ИФХАН-29-АЧ+1%BC+1%АС	6,57
3	Покрытие «Деком-Газ»+4% ИФХАН-П-3	7,10

4	Покрытие «Деком-Газ»+4% Катамин АБ	23,22
5	Покрытие «Деком-Газ»+4%АКН +4%Катамин АБ	51,22
6	Покрытие «Деком-Газ»+4%АКН +4%Катамин АБ+ 1%ВС+1%АС	12,94
7	Покрытие «Деком-Газ»+4% ИФХАН-П-3+1%ВС+1%АС	5,96

На основании проведенных испытаний можно выделить наиболее перспективные составы, которые обеспечивают значительную стойкость конструкции покрытия к катодному отслаиванию:

- Покрытие «Деком-Газ»+4%ИФХАН-29-АЧ+1%ВС+1%АС
- Покрытие «Деком-Газ»+4% ИФХАН-П-3
- Покрытие «Деком-Газ»+4% ИФХАН-П-3+1%ВС+1%АС

Таким образом, проведено исследование влияния разработанных ингибирующих составов на адгезионные характеристики полимерных покрытий: битумной грунтовки «Деком-Газ» и двухкомпонентного полиуретанового покрытия «РПУ-1001». Наиболее оптимальные ингибирующие составы ИФХАН-П-3 и ИФХАН-29, которые обеспечивают лучшие адгезионные характеристики, рекомендованы для проведения стендовых испытаний.

### **3.6. СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ 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 (рисунок 49-50). Ингибирующие композиции вводились в термостойкую битумно-полимерную грунтовку.

Испытательный стенд (Ду 1220мм) в обоих случаях 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 1-ю ингибирующую композицию;
- участок №3 с нанесённым защитным покрытием, содержащим 2-ю ингибирующую композицию.





Рисунок 49. Нанесение антикоррозионного защитного покрытия на основе термостойкого рулонного армированного материала с применением ручного изоляционного приспособления



Рисунок 50. Испытательный стенд с нанесённым антикоррозионным защитным покрытием

Конструкции защитных покрытий, нанесённые на поверхность испытательного стенда в 1м испытании, представлены в таблицах 16 – 18.

Таблица 16. –Конструкция защитного покрытия, нанесенная на участок №1

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

Таблица 17. Конструкция защитного покрытия, нанесенная на участок №2

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование и обозначение слоев конструкции покрытия</b>	<b>Толщина слоя, мм.</b>
1	Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки + ИФХАН-ПЗ	0,1
2	Два слоя материала термостойкого рулонного армированного мастичного	2*1,5±0,2
3	Слой обертки термостойкой радиационно- модифицированной мастичной ленты	1,5±0,2
4	Общая толщина покрытия.	4,0-5,2

Таблица 18. Конструкция защитного покрытия, нанесенная на участок №3

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование и обозначение слоев конструкции покрытия</b>	<b>Толщина слоя, мм.</b>
1	Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки + ИФХАН-29	0,1
2	Два слоя материала термостойкого рулонного армированного мастичного	2*1,5±0,2
3	Слой обертки термостойкой 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 адгезии методом отслаивания. Результаты испытаний приведены в табл. 19.

Таблица 19. Результаты опытно-промышленных испытаний №1 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 (ингибирующая композиция ИФХАН-П3)	30 Н/см	38; 25; 96 / ср. 53 Н/см
3.	Участок 3 (ингибирующая 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-П-3 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 КС-3, применяется на участках магистральных газопроводах в составе битумно-полимерных защитных покрытий холодного нанесения, используемых в рамках «Программы 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».

## 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. В растворе, не содержащем ионы сульфида, лучшими защитными свойствами обладают ингибитор ИФХАН-П-3 (на основе соли полиоксометалатов с аминами) и смесь этого ингибитора с фосфатом (состав П-8). В присутствии сульфид-ионов лучшими ингибиторами КРН трубной стали являются композиции ИФХАН-П-3 и ИФХАН-П-8, а также модификации ингибитора ИФХАН-29 (ИФХАН-29-2 и ИФХАН-29-3) и четвертичное амонийное соединение Катамин АБ.

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. Наиболее эффективными ингибиторами в данном условиях являются АКН (алкилкарбоксилат натрия),

смесь АКН с Катамином АБ и ингибитор ИФХАН-29-АЧ. При введении в фоновый раствор NS4 ионов сульфида процесс КРН интенсивно развивается, но все исследованные ингибиторы повышают стойкость трубной стали к КРН. Ингибиторы ИФХАН-П-3 и Катамин АБ наиболее эффективны в сульфидсодержащей среде.

5. Получены зависимости от температуры скорости роста коррозионной трещины в слабокислом (рН 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. Показано увеличение адгезионных характеристик битумно-полимерных покрытий в присутствии кремнийорганических соединений, которые способны адсорбироваться на поверхность трубной стали с образованием прочных химических связей. 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 ИФХАН-П-3 и модификаций ИФХАН-

29 в битумно-полимерную грунтовку позволяет получить защитное покрытие, соответствующее техническим требованиям ОАО «Газпром», предъявляемым к адгезионным свойствам для покрытий данного типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Public Inquiry Concerning Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil and Gas Pipeline Steels.: Report of NEB, MH-2-95, 1996. P. 147.
2. Сергеева Т.К., Турковская Е.П., Михайлов Н.П., Чистяков А.И. Состояние проблемы стресс-коррозии в странах СНГ и за рубежом. Обз.информ., М: ИРЦ Газпром. 1998. С. 98.
3. Sutcliffe I.M., Fessler R.R., Boyd W.K., Parkins R.N. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solution // Corrosion. 1972. V. 28. P. 313.
4. Карпенко Г.В. Физико-химическая механика конструкционных материалов. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 228 с.
5. Нельсон Г.Г. Водородное охрупчивание. В кн.: К.Л.Брайент, С.К.Байнерджи (ред.) Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 256 с.
6. Форд Ф.П. Коррозионное растрескивание под напряжением сплавов на основе железа в водных средах. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 218 с.
7. Hirt J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. // Metallurgical Transaction A. 1980. - V. 11. - №6. - P. 861-890.
8. Hirth J.P. // The role of hydrogen in enhancing plastic instability and degrading fracture toughness in steel. In: A.W.Tomson, N.R.Moody (Eds.). Hydrogen Effect in Materials. TMS, Warrendale. - 1996. - P. 507.
9. Staehle R. et al. Stress corrosion and hydrogen embrittlement of iron-based alloys. - Houston: NACE, 1977. - 667 p.
10. Ботвина Л.Р. Разрушение. Кинетика, механизмы, общие



закономерности. - М.: Наука, 2008. - 334 с.

11. Алефельд Г., Фелькель И. Водород в металлах. - М.: МИР, 1981. - V. 1,2.
12. Barnett W.J., Troiano A.R. // Metall Trans.AIME. 209. - 1957. - P. 486.
13. Oriani R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels. // Annual Review of Materials Science. - 1978. - V. 8. - P. 327-357.
14. Beachem C.D. // Metallurgical Transaction A. - 1972. - V. 3. - P. 437.
15. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.//Физико-химическая механика металлов, Москва: Изд-во АН СССР, 1962.
16. Lynch S.P. // Scripta. Metall. - 1979. - V. 13. - №11. - P. 1051.
17. Lynch S.P. Mechanisms of H-Assisted Cracking. // Metals Forum. - 1979. - V. 2. - P. 189-200.
18. Ashor S., Stoloff N.S, Glickman M.E., Slavin N. // Scripta. Metall. - 1985. - V. 19. №3. - P. 331.
19. Thompson A.W. Ductile fracture topography: Geometrical contributions and effects of hydrogen. // Metallurgical Transaction A. - 1979. - V. 10. - №6. - P. 727-731.
20. Jonson H.H., Hirth S.P. Internal hydrogen supersaturation produced by dislocation transport. // Metallurgical Transaction A. - 1976. - V. 7. - №10. - P. 1543-1548.
21. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры в стали. - М.: Металлургия, 1979. - 222 с.
22. Yamakawa K., Tsubakino H., Yoshinawa S. Corrosion Monitoring in industrial plants using nondestructive testing and electrochemical methods.

ASTM STP 908 (Philadelphia, PA: ASTM, 1984). P. 22.

23. Nielsen L.V. // Proc.Eurocorr'97. sep 1997. Trondheim, Norway. - V. 1. - P. 141.

24. Yu G.H., Cheng Y.H., Chen L., Qiao L.J., Wang Y.B., Chi W.Y. Hydrogen Accumulation and Hydrogen-Induced Cracking of API C90 Tubular Steel. // Corrosion. 1997. V. 53. No. 10. P. 762-770.

25. Robinson M.J., Kilgallon P.J. Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected HSLA steels in the Presence of Sulphate Reducing Bacteria. // Corrosion. - 1994. - V. 50. - №8. - P. 626-635.

26. Гутман Э.М., Амосов Б.В., Худяков М.А. // Нефтяное хозяйство. - 1977. - №8. - С. 59.

27. Scully J.R. //Kinetic features of stress-corrosion cracking.// Corrosion Science.-1967. - vol. 7. - №4. -P. 197-207.

28. Thomson A.W. The behavior of sensitized 309S stainless steel in hydrogen. // Material Science Eng. - 1974. - V. 14. - №3. - P. 253-264.

29. Gutman E.M.//Notes on the discussion concerning the surface mobility mechanism of stress corrosion cracking//Corrosion Science. -2003. -№ 9. -P. 2105-2117.

30. Saito K., Kuniya J. Mechanochemical model to predict stress corrosion crack growth of stainless steel in high temperature water. // Corrosion Science. - 2001. - V. 43. - №9. - P. 1751-1766.

31. Galvele J.R.//Reply to Notes on the discussion concerning surface mobility mechanism of stress corrosion creaking.//Corrosion Science. -2003. - №9. - P. 2105-2117.

32. Parkins R.N. Environment sensitive cracking of high-pressure pipelines

in contact with carbon-dioxide-containing solutions. // AGA NG-18 Report 205. - 1992. - P. 61.

33. Chen W., Eadia R.L., Sutherby R.L. Environmental effects on near-neutral pH stress corrosion cracking in pipelines. Proceeding of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. September 19-23, 2004, Alberta, Canada. - V. 2. - P. 211.

34. Been J., King F., Sutherby R.L. Environmentally assisted cracking of pipeline steels in near-neutral pH environments. Proceeding of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. September 19-23, 2004, Alberta, Canada. - P. 221.

35. Lu B.T., Lio J.L. A mechanistic study on neutral pH stress corrosion cracking in pipeline steels. Proceeding of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. September 19-23, 2004, Alberta, Canada. - P. 243.

36. Been J., Lu H., King F., Jack T., Sutherby R. The role of hydrogen in EAC of pipeline steels in near-neutral pH environments. Proceeding of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. September 19-23, 2004, Alberta, Canada. - P. 255.

37. Delafosse D., Bayle B., Bosch C. The roles of crack-tip plasticity, anodic dissolution and hydrogen in SCC of mild and C-Mn steels. Proceedings of the second International Conference on environment-induced cracking of metals. september 19-23, 2004, Alberta, Canada. - V. 2. - P. 267.

38. Fang B., Wang J.Q., Han E., Zhu Z., Ke W. Influence of strane rate on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in dilute near-neutral pH solutions. Proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. September 19-23, 2004, Alberta, Canada. - V. 2. - P. 303.

39. Бабей Ю.И., Сопрунюк Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения. Киев: Техника, 1981. 116 с.
40. Асфандияров Ф.А., Астрова Ф.А., Липович Р.Н. Методы контроля скорости коррозии и содержания агрессивных компонентов в промышленных средах. // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Обз. инф. М.: ВНИИОЭНГ, 1980. 65 с.
41. Молодое А. И., Лосев В. В. Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла. // Итоги науки. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. С. 65-113.
42. Ненашева Т.А., Маршаков А.И. Влияние абсорбированного металлом водорода на кинетику активного растворения стали Ст3 в средах, имитирующих "подпленочный" электролит. // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - №2. - С. 1-6.
43. Маршаков А.И., Ненашева Т.А. // Влияние сорбированного водорода на растворение железа в сернокислом электролите с тиоцианатом. // Защита металлов. -2001. -№ 6. -vol. 37. -Р. 603-612.
44. Devanathan M.A.V., Stachursky Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. // Proceeding of the royals Society. Ser. A. Mathematical and Physical Science. - 1962. - V. A270. - №1340. - P. 92-107.
45. Parkins R.N., Blanchard W.K., Delanty B.S. Transgranular stress corrosion cracking of high pressure pipelines in contact with solutions of near-neutral pH. // Corrosion. - 1994. - V. 50. - P. 394
46. А.И.Малкин, А.И.Маршаков, В.Э.Игнатенко, А.Б.Арабей. Процессы зарождения и роста коррозионных трещин на стали магистральных трубопроводов. Ч. I. Современные представления о

механизмах коррозионного растрескивания сталей в водных средах. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 1.

47. А.И.Малкин, А.И.Маршаков, В.Э.Игнатенко и А.Б.Арабе. Процессы зарождения и роста коррозионных трещин на стали магистральных трубопроводов. Ч. II. Кинетические закономерности и влияние условий эксплуатации на КРН трубных сталей в водных средах. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 10. С. 1., № 2.

48. А.Б. Арабей и З. Кношински. Коррозионное растрескивание под напряжением труб магистральных газопроводов, Москва: Атлас. М.: Наука, 2006. 106 с.

49. Baker M. Department of Transportation. Office of Pipeline Safety. OPS TTO8 Integrity Management Program. Stress corrosion cracking study. Final report. 2005.

50. Y. F. Cheng. Stress Corrosion Cracking of Pipelines, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, 257 p.

51. Игнатенко В.Э., Маршаков А.И., Маричев В.А., Михайловский Ю.Н., Петров Н.А. Влияние катодной поляризации на скорость коррозионного растрескивания трубных сталей // Защита металлов. 2000, pp. 132-139.

52. Арабей А.Б., Богданов Р.И., Игнатенко В.Э., Ненашева Т.А., Маршаков А.И. Влияние состава коррозионной среды на скорость роста трещины в трубной стали X70 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т.47. № 2. С.1-10.

53. Р. Богданов, А. Маршаков и В. Игнатенко. Влияние состава раствора на скорость роста трещины в трубной стали X70 при статической и циклической нагрузке// Коррозия: материалы, защита. 2011, №11, С.30-

37.

54. A.I. Marshakov, V. E. Ignatenko, R.I. Bogdanov and A.B. Arabey. Effect of electrolyte composition on crack growth rate in pipeline steel//. Corrosion Science 83 (2014), pp. 209-216.

55. Игнатенко В.Э., Кузнецов Ю.И., Арабей А.Б., Игошин Р.В., Богданов Р.И. и Маршаков А.И. Применение метода SSRT для оценки влияния состава коррозионной среды на склонность трубной стали X70 к растрескиванию под напряжением. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 16-25.

56. Малкин А.И., Маршаков А.И., Игнатенко В.Э., Арабей А.Б. Процессы зарождения и роста коррозионных трещин на стали магистральных трубопроводов. Ч. II. Кинетические закономерности и влияние условий эксплуатации на КРН трубных сталей в водных средах. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 1-13.

57. Kurahashi H., Kurisu T., Sone I., Wada K., Nakai I. Stress corrosion cracking of 13 Cr steels in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-C<sub>1</sub> environments. // Corrosion. 1985. V. 41. N4. P. 211-219.

58. Parkins R.N., Zhou S. The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> solutions.1: stress corrosion data. // Corrosion Science. - 1997. - V. 39. - №1. - P. 159-173.

59. Asher S.L., Colwell J.A., Leis B.N., Singh. Investigating a mechanism for transgranular stress corrosion cracking on buried pipelines in near-neutral pH environments. // Corrosion. - 2007. - V. 63. - №10. - P. 932.

60. Beavers J.A., Garrity K.C. The Influence of Soil Chemistry on SCC of Pipelines and the Applicability of the 100 mV Polarization Criterion. Corrosion 2001, Paper 01592.

61. NACE Test Method TM 0177. Laboratory Testing of Materials for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. NACE Houston TX, USA, 2005. - P. 732.
62. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1998. - С. 366.
63. Blume E., Bischoff M., Reichert J.M., Moormanc T., Konopka A., Turco R.F. Surface and subsurface microbial biomass, community structure. // Applied Soil Ecology. - 2002. - V. 20. - P. 171.
64. VanHees P.A.W., Lundstrom U.S, Giesler R. // Geoderma. - 2000. - V.94. - P. 173.
65. Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты. - М.: Металлургия, 1986. - 112 с.
66. Eadie R.L. Near-neutral pH stress corrosion cracking in steel pipelines. 16-th ICC. 2005. Beijing. China. Paper 04.
67. Szklarska-Smialowska Z., Xia Z., Rebak R.B. SCC of X52 carbon steel in dilute aqueous solutions. // Corrosion. - 1994. - V. 50. - №3. - P. 334.
68. Johson J.T., Durr C.L., Beavers J.A., Delanty B.S. Effect of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. // Corrosion 2000. Paper 00356.
69. Yang W., Li G., Huang C., Zhou J. Stress corrosion cracking of pipeline steels. 16-th ICC.Paper 10-SCC-13. 2005. Beijing. China.
70. Asher S.L., Colwell J.A., Leis B.N., Singh. Crack initiation on line pipe steels in near-neutral pH environments. 16-th ICC.Paper 04-23. 2005. Beijing. China.
71. Colwell A., Leis B.N., Singh P.M. Crack initiation on line pipe steels in near-neutral pH environments. Proceeding of the second international confrence

on environment-induced cracking of metals. september 19-23. 2004. Alberta. Canada. - V. 2. - P. 233.

72. Asher S.L., Colwell J.A., Leis B.N., Singh. Investigating a mechanism for transgranular stress corrosion cracking on buried pipelines in near-neutral pH environments. // Corrosion. - 2007. - V. 63. - №10. - P. 932.

73. Beavers J.A., Durr C.L., Delanty B.S., Owen D.M., Sutherby R.L. Near-neutral pH SCC: crack propagation in susceptible soil environments. // Corrosion 2001. Paper 01217.

74. Jack T.R., Erno B., Krist K., Fessler R.R. Generation of near-neutral pH and high pH SCC environments on buried pipelines. // Corrosion 2000. Paper 00362.

75. Wilmott M.J. and Diakow D.A. Factors influencing stress corrosion cracking of gas transmission pipelines: detailed studies following a failure, in Part1, environment conditions. ASME Intl. Pipeline Conf. - 1996, pp. P.507-524.

76. Puiggali M., Rousserie S., Touzet M. Fatigue crack initiation on low-carbon steel pipes in a near-neutral pH environment under potential control conditions. // Corrosion. - 2002. - V. 58. - №11. - P. 961-969.

77. He D.X., Chen W., Luo J.L. Effect of cathodic potential on hydrogen content in pipeline steel exposed to NS4 near-neutral pH soil solution. // Corrosion. 2004. - V. 60. - №8. - P. 778-786.

78. Huang C., Li G., Yang W. Stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in soil solutions. 2005. Beijing. China. Paper 10-SCC-07.

79. Михайловский Ю.Н., Маршаков А.И., Игнатенко В.Э., Петров Н.А. Оценка вероятности водородного охрупчивания стальных газопроводов в зонах действия катодных станций. // Защита металлов. - 2000. - V. 36. - №2. -



С. 140-145.

80. Сурков Ю.П., Соколова О.М., Рыбалко В.Г и др. Диагностика промышленных разрушений. Анализ причин и механизмов повреждаемости магистральных газопроводов из стали ГС. - М.: Физическая химия, 1980.

81. Смяловски М. Влияние водорода на свойства железа и его сплавов. // Защита металлов. - 1967. - V. 3. - №3. - P. 267-291.

82. Zakroczymski T., Szklarska-Smialowska Z., Smialowski M. // Werkstoffeund Korrosion. - 1976. - V. 27. - №9. - P. 625.

83. Кудрявцев В.Н. // Итоги науки и техники. Сер. "Электрохимия". - 1972. - V. 8. - P. 156.

84. Bueno A.H.S., Castro B.B. and Ponciano J.A.C. Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels in Proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, Alberta, Canada, V.2, September 19-23, 2004, p. 313.

85. Barsanti L., Cabrini M., Pastore N. and Spinelli C. Effect of microstructure on the hydrogen- embrittlement behavior of HSLA steels under cathodic protection in Proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, Alberta, Canada, V.2, September 19-23, 2007, p. 279.

86. Богданов Р. И. Закономерности коррозионного растрескивания под напряжением трубной стали х70 в грунтовых электролитах с рН близким к нейтральному. Автореферат канд. дис. Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина ран. -Москва. -2013.

87. Parkins R.N. Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology.

-Ed. By A Raman and P. Labine. - Houston: NACE. -1993.

88. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е, Габитов А.И., Лаптев А.Б., Голубев В.М., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. -1997. - Уфа: Гос. НТИ «Реактив». - Т. 1. - 1997. - С. 296.

89. Фролова Л.В., Томина Е.В., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. Ингибирование сероводородной коррозии стали катамином АБ // Коррозия: металлы, защита. 2007. № 7. С. 22-27.

90. Вагапов Р.К., Бизяева В.С., Кичигин В.И. Подбор ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 4. С.24-28.

91. Фролова Л.В., Булгаков Р.А., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И. Защита стали от сероводородной коррозии катамином АБ в хлоридных растворах // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 9. – С. 18-22.

92. Parkins R.N. Proceedings of 4th Eur.Symp. //Corros. Inhibitors. - V. 3. - Ferrara (Italy). -1975. - P. 595 – 605.

93. Parkins R.N. Predictive approaches to stress corrosion cracking failure//Corrosion Science-1980.-V.20.-N.2.-P.147-166.

94. French E.C., Martin R.L., Dougherty J.A. Corrosion and its inhibition in oil and gas wells. // Corrosion. USA. 1989. Paper N 435. 25 p.

95. De Waard C., Milliams D.E. Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. // Corrosion. 1975. V. 31. N 5. P. 172-177.

96. Parkins R.N., Tems R.D. // Materials Performance. - 1979. - V. 18. - №10. - P. 242.

97. Василенко И.И., Ткаченко Н.Н., Лискевич И.Ю.//ФХММб. -1967. - № 2. - Т. 3. - С. 169-171.

98. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах Справочник. - Москва: Металлургия - 1986.- Р. 175.
99. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов (справочник). - Ленинград: Химия. - 1968.- Р. 264.
100. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. - 1978. - Р. 184.
101. Kuznetsov Yu. I. Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Ed. By A Raman and P. Labine. -Houston: NACE. - 1993. - Paper 1-31.
102. Kuznetsov Yu. I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. - New York: Plenum Press. - 1996. - Р. 283.
103. Иофа З.А., Ляховецкая Э.И.//Доклады АН СССР. -1952. - Т. 86. - № 3. - С. 577- 580.
104. Розенфельд И.Л., Крамаренко Д.М., Ланцева Е.Н. //Защита металлов. -1967 - Т.1. - № 2. - С. 184; - Т. 3. № 2 - С. 172.
105. Григорьев В.П., Горбачев В.А. Физико-химическая механика материалов. -1970. - Т. 6. - № 4. - С. 10.
106. Скворцов В.Г., Яхваров Г.И., Михайлов В.И., Родионов Н.С., Белова В.Ф. //Защита металлов. -1986. -Т. 21. -№ 1. - С. 161-164.
107. Иванов Е.С., Атанасян Т.К., Сахаров А.В. Журнал прикл. химии. - 1980. -Т. 53. -№ 4. - С. 843-845.
108. Кузнецов Ю. И. Защита металлов. -2001. - Т. 37. - № 5. - С. 485-490.
109. Кузнецов Ю.И., Рылкина М.В. Защита металлов. -2004. - Т. 40. - №

5. - С. 505-512.

110. Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of metals. -1986. -Houston: NACE. -P. 431.

111. Humphries M.J. and Parkins R.N. Stress-corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additional substances. //Corrosion Science. -1967. -V. 7. -№11. -P. 747 – 761.

112. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. - М.: Химия, 1977. - С. 352.

113. Jaber J. //British Corrosion science. -1985. -V. 20. -№ 3. P. 133–138.

114. Raicheff R.G., Fachikiv L.B. Proceedings of 6th Eur.Symp. Corros. Inhibitors. V. 1. 1985. Ferrara (Italy). P. 691- 699

115. Chu Wu-Yang, Liu Tian-Hua, Hsiao Chi-Mei and Li Shi-Qun, //Corrosion. -1981. -V. 37. -№ 6. -P. 320-327.

116. Савченкова В.В., Ажогин Ф.Ф., Чебатаревский В.В., Михеев А.А., Алцыбеева А.И. //Защита металлов. -1985. -Т.21. -№ 5 - С.831-833.

117. Медведева М.Л., Лившиц Л.С. Физико-хим. механика материалов. -1979. -Т. 15. -№ 1. -С. 58–62.

118. Agarwala V.S. In the book: Corrosion Inhibition. Ed. R.H. Hausler. 1988. Houston: NACE. P. 78-88.

119. Розенфельд И.Л. Замедлители коррозии в нейтральных средах. 1953. М.: Изд-во Академии наук СССР. 247 с.

120. Rangel C.M. and Parkins R.N. Proceedings of 6th Eur.Symp. Corros. Inhibitors. V. 1. 1985. Ferrara (Italy). P. 655-668.

121. Ратыч Л.В., Слободян И.М.//Физико-хим. механика материалов.

1986. Т. 22. № 6. С. 68 – 75.

122. Ратыч Л.В., Слободян И.М. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 723 - 728.

123. Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М., Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. -Москва: Стройиздат. -1985. -Р. 272.

124. Alonco C., Fulla J. and Andrade C. The Risk of Stress Corrosion Cracking of Prestressed Steel and its Prevention by Use of Nitrite Inhibitor // Journal of Corrosion Science and Engineering. -2003. -V. 6. -Paper 4.

125. Gherardi D., Rivola L., Troyli M. and Bombara G. //Corrosion. -1964. -V. 20. -№ 1. -Paper 73.

126. Al-Bardy F.S., Davies E. and Danison G.P. Proceedings of 4th Eur. Symp. Corros. Inhibitors. -1975. -Ferrara (Italy). -P. 287–293.

127. Lemaitre C., Miroud L. and Berange G. Proceedings of 6th Eur. Symp. Corros. Inhibitors. -1985. -V. 1. -Ferrara (Italy). -P. 701–668.

128. Солодкина В.П., Мартынова Н.Г. //Физико-хим. механика матер. 1975. Т. 11. № 4. С. 106-107.

129. Pluvinaut G., Scherrer G. //Ann. Chim. 1982 V. 7. № 4. P. 251 -268.

130. Сокуренок А.М., Чен Т.Х., Баранник В.П. //Защита металлов. 1988. Т. 25. № 5. С. 723–728.

131. Маричев В.А. //Защита металлов. 1985. Т. 21. № 5. С. 704-708.

132. Husain A., Habib K., Jarman R. Proceedings of 7th Eur. Symp. Corros. Inhibitors. V. 1. 1990. Ferrara (Italy). P. 621 – 628.

133. Бабей Ю.И., Капинос А.В., Заверобный Д.М. В кн.: Прогресс.

методы и средства защиты мет. и изделий от коррозии. Тезисы докл. Всесоюзной науч.-техн. конф. Ч. 3.1988. М. С.41 -42 .

134. Luigi B.P. Proceedings of 6th Eur. Congr. Metal. Corros. London. 1977. P. 539 – 545.

135. Михайлов В.И., Белова В.Ф., Родионов Н.С. В сб. Физико-хим. исследования неорганических соединений. 1983. Чебоксары. С. 30-33.

136. Scully J.R. Stress corrosion crack propagation: a constant charge criterion. // Corrosion Science. - 1975. - V. 15. - №4. - С.207-224.

137. Slaiman O.J.M. and Davies D.E. Mechanism of the corrosion inhibition of Fe by sodium benzoate—II. The inhibitive properties of sodium benzoate in de-aerated and air-saturated solutions.// Corrosion Science. -1971. -Vol. 11. -№ 10. -P.683-692.

138. Розенфельд И.Л., Кузнецов Ю.И., Кербелева И.Я., Персианцева В.П. //Защита металлов. -1975. -Т. 10. № 5. -С. 612-615.

139. Розенфельд И.Л., Афанасьев К.И., Маричев В.А. //Защита металлов. -1982. -Т. 18. № 6 - С.838 – 842.

140. Шрейдер А.В., Дьяков В.Г. В сб. Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. Т. 13. 1987. М.: ВИНТИ. С. 64 -116.

141. Тосунов Э.М., Хуршудов А.Г., Козырев Б.З., Кусков А.И. //Коррозия и защита в нефтегаз. промышленности. РНТС. 1977. № 1. С. 23 - 25.

142. Лубенский А.П., Соколова Т.И. //Физико-хим. механика материалов. 1987. Т. 23. № 1. С. 103-104.

143. Левицкий М.О., Жовнирчук В.М., Скрыпник Ю.Г., Бабей Ю.И. //Физико-хим. механика материалов. 1980. Т. 16. № 2. С. 70-73.

144. Лубенский А.П., Семиколенова З.П., Беликов В.А., Малеванский В.Д. //Нефтегаз. геол., геофиз. и бурение. 1985. Москва. № 12. С. 33-35.
145. Радкевич О.И., Доминюк И.М, Цинман А. И. // Физ.-хим. мех. матер. 2002. Т.38. № 1. С. 101-104.
146. Шпарбер И.С., Шрейдер А.В., Дьяков В.Г., Шелехова А.И., Дьяков В.Г., Шелехова А.И., Алимова М.С., Зейлингер В.А., Подобедов А.С. //Коррозия и защита в нефтегаз. промышленности. РНТС. 1976. № 6. С. 3 – 4.
147. Гринцов А.С, Ратеев А.Ю. //Коррозия и защита в нефтегаз. промышленности. РНТС. 1983. № 10. С. 5 – 6.
148. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защиты высокопрочных сталей. М.: Металлургия. 1974. 256 с.
149. ТУ 2313-011-32989231-2013 Грунтовка термостойкая битумно-полимерная «Деком - Газ». Технические условия.
150. ТУ 5774-015-32989231-2013 материала термостойкого рулонного армированного мастичного «Деком -Рам». Технические условия.
151. Маричев В.А. Дис. докт. хим наук. Москва 1977, С.52.
152. Механика разрушения и прочность материалов. Справочное пособие под ред. В.В.Панасюка. Т.4, Киев. изд. Наукова думка, 1990.
153. King F., Jack T., Chen W., Wang S.-H. and Elboujd M. Development of a predictive model for the Initiation and Early-Stage Growth of Near-Neutral pH SCC of Pipeline Steels. Corrosion, no. Houston, TX: NACE. 2001. Paper 1214.
154. Permodo J.J. and Song I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbanded coatings: the effect of applied potential, solution

resistivity, crevice thickness and holiday size. //Corrosion Science. -2000. -Vol. 42. -№8. -P. 1389-1415.

155. Klassen R.D., Roberge P.R. and Hyatt C.V. *Electrochimica Acta.* // Corrosion Science. -2001. -V.41.

156. Permodo J.J., Chabica M.E. and Song I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of previously corroded surfaces and wet and dry cycles. // Corrosion Science. -2001. - V.43. -P. 308-317.

157. Li Z., Gan F. and Mao X. A study on cathodic protection against crevice corrosion in dilute NaCl solutions. //Corrosion Science. -2002. -№4. - V.44. -P. 689-701.

158. Zeng Y.M., Luo J.L. and Norton P.R. *Electrochimica Acta.* -2004. - V.49.

159. Отчёт о НИР № 0573-07-09 от 18.09.2008г. «Установление закономерностей коррозионно-механического поведения трубных сталей с целью разработки методов защиты от КРН газопроводов». М. ИФХЭ РАН. С.154.

160. A.I. Marshakov, T. A. Nenasheva. The Formation of Corrosion Defects upon Cathodic Polarization of X70 Grade Pipe Steel. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, Vol. 51, No. 7, pp. 1122–1132

161. Т.А. Ненашева, А.И. Маршаков. Кинетика растворения наводороженной углеродистой стали в электролитах с рН, близким к нейтральному. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, том 51, № 6, с. 664–672.

162. Игнатенко В.Э., Во Тьен, Маршаков А.И., Кузнецов Ю.И., Мурадов А.В. и 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.

163. В.Т. Lu. Further study on crack growth model of buried pipelines exposed to concentrated carbonate–bicarbonate solution, J. Engineering Fracture Mechanics 131 (2014), 296-314.

164. Poling G.W. Infrared studies of protective films formed by acetylenic corrosion inhibitors. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. N 12. P. 1209-1214.

165. Hansch C., Leo A., Unger S.H., Kim K.H., Nikaitani D., Lien E.I. Substituent constants for structure activity correlation //J. Medic. Chem. 1973. V. 11. P. 1207-1218.

166. Poling G.W. Infrared studies of protective films formed by acetylenic corrosion inhibitors. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. N 12. P. 1209-1214.

167. S.A. Umoren, I.B. Obot, A. Madhankumar and Z.M. Gasem. Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Carbohydrate Polymers.// Corrosion Science. 2015. pp. 280–291.

168. El-S. M. Sherif and A.H. Seikh, Int. A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron and X-65 Steel in 4.0 wt % Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. // J. Electrochem. Science. Volume 10. 2015. pp. 209 – 222.

169. L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical // Corrosion Science. 2010. V.52. No.9. P. 3042-3051.

170. K. Kiuchi and R.B. McLellan. The solubility and diffusivity of

hydrogen in well-annealed and deformed iron. //Acta metallurgica. Volume 31. 1983. pp. 961-984.

171. P. Fassina, M.F. Brunella, L. Lazzari, G. Re, L. VVergani and A. Sciuccati. Effect of hydrogen and low temperature on fatigue crack growth of pipeline steels. // Engineering Fracture Mechanics. Volume 103. 2013. pp. 10–25.

172. P.C. Rivera, V.P.Ramunni and P.Bruzzoni. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. //Corrosion Science, Volume 54. 2012. Pages 106–118.

173. E.E. Oguzie, V.O. Njoku, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi and C. Obi, Effect of hexamethylpararosanine chloride (crystal violet) on mild steel corrosion in acidic media. // Corrosion Science. Volume 50. Issue 12. December 2008. Pages 3480–3486.

174. A.Popova, E. Sokolova, S. Raicheva and M. Christov. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. // Corrosion Science. 2003. V. 45. No. 1. P. 33–58.

175. D.O. Flamini, M. Trueba and S.P. Trasatti. Aniline-based silane as a primer for corrosion inhibition of aluminium. //Progress in Organic Coatings. 2012. V. 74. P. 302–310

176. H.Ishida, L.Koenig. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. // Journal of Colloid and Interface Science. 1978. V.64. N.3. P. 555.

177. A. Franquet, H. Terry, J. Vereecken. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. // Thin Solid Films. 2003 . V. 441. P. 76–84.

178. Н. Шапкин. Синтез и исследование полиферроорганосилоксанов, полученных на основе трифункциональных производных кремния. Автореферат канд. дис. Дальневосточный гос. Университет. Владивосток. 1971. С. 21.
179. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, М. 1962, С. 360.
180. ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии».
181. Pluddemann E.P. Silane Coupling Agents. Plenum Press, NewYork 1982.