

# МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ

УДК 620.194.22:544.653

DOI: 10.31471/1993-9965-2021-2(51)-7-15

## МЕТОДИЧНИЙ ПІДХІД ДО ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ ПРИ КАТОДНОМУ ЗАХИСТІ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Л. І. Нуркова\*, С. О. Осадчук, П. Е. Лісовий, С. М. Прокопчук

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України;  
03150, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11; e-mail: lnurkova@gmail.com

Розроблено методичний підхід до експрес-оцінювання методом вольтамперометрії механізму корозійного розтріскування від напруження (КРН) трубних сталей різних марок при катодному захисті. Цей підхід покладено в основу методики електрохімічного дослідження механізму корозійного розтріскування від напруження трубної сталі за різних захисних потенціалів для лабораторних умов. Визначено співвідношення струмів поляризації  $(i_f - i_s)/i_s$  при швидкому ( $i_f$ ) та повільному ( $i_s$ ) скануванні потенціалів та виконано його аналіз залежно від потенціалу поляризації для сталей різних марок. Встановлено, що потенціали поляризації, за яких різниця в швидкості корозії між вершиною тріщини та іншою поверхнею найбільша (максимальне значення  $(i_f - i_s)/i_s$  та починається швидкий розвиток стрес-корозійної тріщини відрізняються для сталей різних марок і становлять -0,75 В для сталі Х70, -0,85 В – для 09Г2С та -0,8 В – для 17Г1С. Встановлено границі потенціалів поляризації, за межами яких змінюється механізм КРН досліджених сталей у модельному ґрунтовому середовищі NS4, а саме: від -0,75 В до -1,05 В для Х70; від -0,85 В до -1,0 В для 09Г2С; від -0,8 В до -0,98 В для 17Г1С. Це свідчить про можливість розвитку КРН з різною швидкістю та закономірностями за інших однакових умов. Результати роботи можуть бути корисними, як для теоретичного розуміння механізму КРН, так і для експрес-оцінювання механізму КРН, у ґрунтовому середовищі, зокрема у підплькковому електроліті під відшарованим покривом.

Ключові слова: трубна сталь, корозійне розтріскування від напруження, поляризаційний потенціал, вольтамперометрія.

Разработан методический подход к экспресс оценке по методу вольтамперометрии механизма коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) трубных сталей различных марок при катодной защите. Предложенный подход положен в основу методики электрохимического исследования механизма коррозионного растрескивания под напряжением трубной стали при различных защитных потенциалах для лабораторных условий. Определено соотношение токов поляризации  $(i_f - i_s)/i_s$  при быстром ( $i_f$ ) и медленном ( $i_s$ ) сканировании потенциалов, выполнен их анализ в зависимости от потенциала поляризации для сталей различных марок. Установлено, что потенциалы поляризации, при которых разница в скорости коррозии между вершиной трещины и остальной поверхностью наибольшая (максимальное значение  $(i_f - i_s)/i_s$  и начинается быстрое развитие стресс-коррозионной трещины, отличаются для сталей различных марок и составляют -0,75 В для стали Х70, -0,85 В – для 09Г2С и -0,8 В – для 17Г1С. Установлены границы потенциалов поляризации, за пределами которых механизм КРН исследованных сталей в модельной грунтовой среде NS4 меняется, а именно: от -0,75 В до -1,05 В для Х70; от -0,85 В до -1,0 В для 09Г2С; от -0,8 В до -0,98 В для 17Г1С. Это свидетельствует о возможности развития КРН с разной скоростью и

закономірностями при прочих равных условиях. Результаты работы могут быть полезны как для теоретического понимания механизма КРН, так и для экспресс оценки механизма КРН, в грунтовой среде и, в частности, в подпленочном электролите под отслоившемся покрытием.

Ключевые слова: трубная сталь, коррозионное растрескивание под напряжением, поляризационный потенциал, вольтамперометрия.

*A methodological approach to the rapid assessment by linear sweep voltammetry method stress corrosion cracking (SCC) mechanism of pipeline steels of various grades under cathodic protection has been developed. The proposed approach serves as the basis for the electrochemical study of the mechanism of stress corrosion cracking of pipeline steel at various protective potentials for laboratory conditions. The ratio of polarization currents  $(i_f - i_s)/i_s$  at fast ( $i_f$ ) and slow ( $i_s$ ) scanning potential rate was determined, its analysis was carried out depending on the polarization potential for steels of various grades. It was established that polarization potentials at which the difference between corrosion rate of the crack's tip and the other surface is the maximum (maximum value of  $(i_f - i_s)/i_s$ ) and the rapid development of stress corrosion cracks begin, which is differ for steels of various grades and equal near  $-0.75$  V for X70 steel,  $-0.85$  V for 09G2S steel and  $-0.8$  V for 17G1S steel. The boundaries of the polarization potentials are established, beyond which the SCC mechanism of the investigated steels in the model soil environment NS4 changes, namely: from  $-0.75$  V to  $-1.05$  V for X70;  $-0.85$  V to  $-1.0$  V for 09G2S; from  $-0.8$  V to  $-0.98$  V for 17G1S. This indicates the possibility of SCC development with different rates and patterns, all other things being equal. The results of the work can be useful both for a theoretical understanding of the SCC mechanism and for an express assessment of the SCC mechanism in a soil environment and, in particular, in underfilm electrolyte under a disbonded coating.*

Key words: pipeline steel, stress corrosion cracking, polarization potential, voltammetry.

### Вступ

Корозійне розтріскування від напруження (КРН) створює загрозу безпеці транспортування нафти та газу. Існує два типи КРН: у середовищах з високим рН [1-3] та у середовищі з рН, близьким до нейтрального [4-7].

Обидва випадки КРН викликані наявністю дефектів у захисних покриттях, що утворилися при експлуатації в умовах катодного захисту. Оцінювання схильності трубної сталі до КРН є багатобічним дослідженням, яке включає комплекс корозійно-механічних, електрохімічних, фрактографічних, металографічних та графічно-аналітичних досліджень. Представляє інтерес розробити методичний підхід до експрес-оцінювання механізму КРН електрохімічними методами для отримання попередніх даних стосовно схильності сталей різних марок до розтріскування.

### Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень і публікацій

Під час розвитку процесу КРН свіжоутворену поверхню сталі у вершині тріщини можна розглядати як анод гальванічного елемента, а ділянку поверхні з непошкодженими пасивними плівками (крім вершини тріщини) – як катод. Однак при цьому механізмі реакція виділення водню при катодному захисті не враховується.

Є припущення [8], що КРН у розчинах з рН, близькими до нейтральних, залежить від сумісної дії анодного розчинення (АР) та водневого окрихчення (ВО) сталі.

В деяких роботах [9] відмічено, що КРН виникає через анодне розчинення і поширюється за механізмом водневого розтріскування. Іншими дослідниками [8, 10-13] показано, що КРН у майже нейтральних розчинах обумовлено комбінованим впливом водню та нестационарним електрохімічним розчиненням сталі. Є дані, що КРН контролюється механізмом водневого окрихчення за потенціалів, від'ємніших за  $-800$  мВ відносно насиченого каломельного електрода (н.к.е.) та механізмом анодного розчинення в діапазоні від  $-700$  мВ (н.к.е.) до  $-500$  мВ [14]. Однак, в цих дослідженнях не надано пояснення, як механізм КРН змінюється в різних діапазонах потенціалів.

У роботах [15, 16] представлено кількісну оцінку внеску напруження, водню та розглянуто синергізм їх взаємодії у вершині тріщини під час розвитку КРН. Однак, повідомлялося, що водень має обмежений вплив на активне розчинення трубних сталей за майже нейтрального рН у ґрунтових водах [17].

Широке вивчення механізму КРН трубних сталей X70, X80 та X100 у ґрунтових середовищах [14-16, 18-20] показало, що нестационарний електрохімічний стан у вершині тріщини може сильніше впливати на зростання тріщин, ніж ефект розчинення.

Коли КРН розвивається з високою швидкістю, у вершині тріщини завжди наявна свіжоутворена поверхня, що призводить до нестабільного електрохімічного стану сталі. Навпаки, стінки тріщин покриті шарами продуктів коро-

зії, що є наслідком електрохімічної реакції у квазістабільному стані. Різниця в електрохімічному стані у вершині тріщини та стінці тріщини є причиною спільного впливу водню та анодного розчинення на процес КРН [21-23]. Беручи до уваги вищенаведене, можна вважати, що зв'язок між механізмом КРН та електрохімічними реакціями в умовах катодної поляризації ще потребує додаткових досліджень.

**Мета** цього дослідження – розробити методичний підхід до експрес-оцінювання механізму КРН трубних сталей різних марок в умовах катодного захисту із застосуванням методу вольтамперометрії на основі запропонованої в літературі кількісної моделі, що базується на концепції нестабільності електрохімічного стану свіжоутвореної поверхні сталі.

#### Матеріали та методи досліджень

Дослідження проводили на зразках малоуглецевої та низьколегованої трубної сталі 09Г2С, 17Г1С, 10Г2ФБ та Х70. Хімічний склад та механічні властивості відповідали технічним умовам на труби.

Випробування проводили у розчині NS4 складу (г/л): 0,037 KCl + 0,559 NaHCO<sub>3</sub> + 0,008 CaCl<sub>2</sub> + 0,089 MgSO<sub>4</sub>, рН 8,2, для приготування якого застосовували дистильовану воду та реактиви класифікації ч.д.а. Поляризаційні криві знімали в потенціодинамічному режимі за триелектродною схемою, в якій робочим електродом слугував сталевий зразок, допоміжним – платиновий, електродом порівняння був насичений хлоридсрібний електрод. Робочий електрод перед випробуваннями шліфували наждаковим папером різної зернистості, знежирювали діоксидом магнію, промивали спочатку проточною, потім дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером. Застосовували потенціо-стат ПИ-50-1.1 та програматор ПР-8. Струм та потенціал виконували на чотирикоординатному пристрої ПДА. Швидкість розгортки потенціалу становила від 0,5 до 100 мВ/с.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Як відмічалось вище, електрохімічні процеси у вершині тріщини та на поверхні, що знає катодної поляризації, по-різному впливають на механізм ініціювання та росту тріщини під час виникнення та розвитку КРН. При розвитку процесу розтріскування поверхня свіжого металу перебуває у нестабільному електрохімічному стані. Коли утворюється нова вершина тріщини, електроліт негайно потрапляє в неї, і наведений потенціал починає заряджати

електричний подвійний шар та поляризувати цю ділянку поверхні катодно. Вважають, що катодна поляризація у вершині тріщини є недостатньою, а поверхня поза тріщиною повністю знаходиться у стані рівномірної поляризації при наведенні катодного потенціалу.

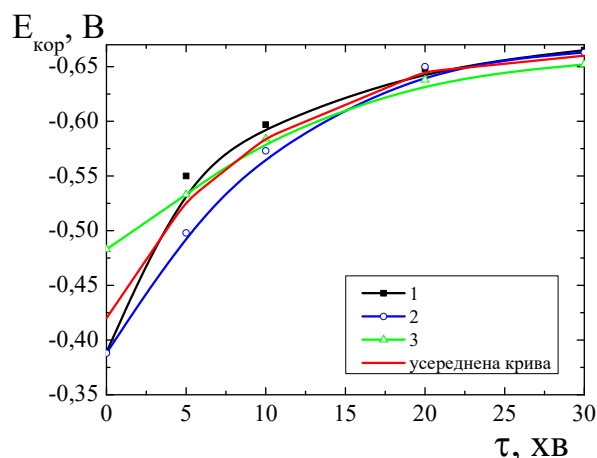
Авторами [16] запропоновано теоретичну модель, згідно з якою стан у вершині тріщини при розповсюдженні КРН можна змоделювати на свіжозачищеній поверхні металу в корозивному середовищі шляхом порівняння поляризаційних кривих, знятих з в розчині NS4 повільною (0,5 мВ/с) та швидкою (до 50 мВ/с) розгорткою потенціалу [14, 16, 24].

Поляризаційна крива з високою швидкістю сканування (розгортки) потенціалу відображає електрохімічні особливості у вершині тріщини, тоді як поляризаційна крива повільної швидкості сканування – електрохімічний стан сталі на поверхні, де тріщина відсутня (наприклад, рівна поверхня або береги тріщини). Зазвичай потенціал корозії поляризаційної кривої при повільному скануванні потенціалу позитивніший, ніж при швидкому скануванні, що вказує на те, що у вершині тріщини термодинамічні умови сприятливіші для протікання електрохімічної реакції, ніж на ділянці сталевий поверхні, що розташована на відстані від вершини тріщини, через різницю поляризації.

*Методичний підхід до дослідження механізму КРН.* Враховуючи вищезазначене, опрацьовано методичний підхід до дослідження схильності трубних сталей до корозійного розтріскування від напруження у середовищі з рН, близьким до нейтрального, а саме, у розчині NS4, оскільки більшість випадків КРН магістральних трубопроводів на території України спостерігалися у ґрунтах зі схожим складом і корозивністю. Імовірно, що склад розчину можна змінювати залежно від мети досліджень, але інші положення методики, а саме, тривалість встановлення потенціалу корозії, тривалість витримування за катодного потенціалу тощо, залишаються незмінними. В літературі наведено лише загальний підхід до дослідження, тому проведено роботу щодо розроблення та відпрацювання методики.

Спочатку вивчено тривалість встановлення сталого значення потенціалу корозії щодо допустимого розкиду даних. Вимірювання проводили тричі, потім обчислювали усереднену криву графічним методом. Дані вимірювань наведено на рис. 1. Під час вимірювання та аналізу залежності «потенціал-час» поставлено умову: для досягнення задовільної відтворюваності результатів відхили сталих значень поте-

нціалу корозії не повинні перевищувати 10 мВ. Отже, тривалість витримування зразка до встановлення сталого значення потенціалу корозії обрано рівною 30 хвилин.

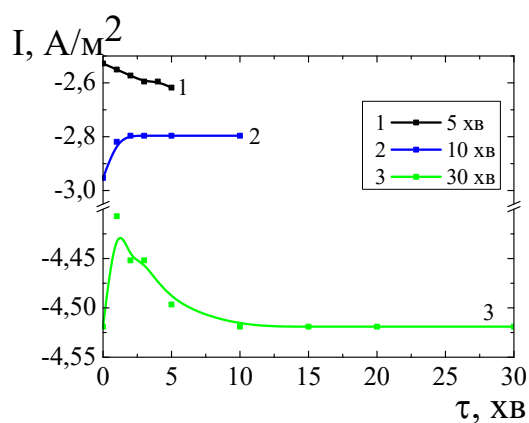


**Рисунок 1 – Залежність потенціалу корозії трубної сталі X70 у розчині NS4 від часу (до встановлення сталого значення)**

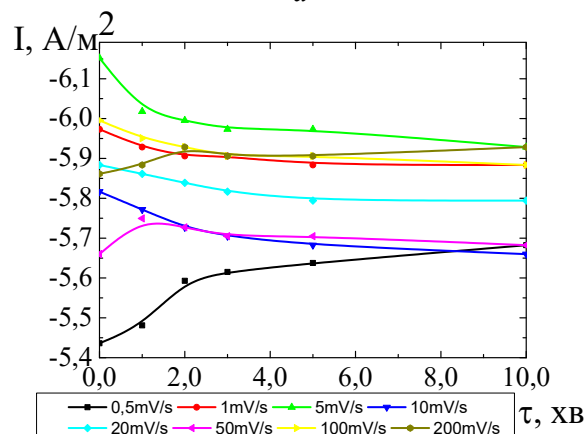
Наступним кроком було встановлення потенціалу, від якого починали знімати поляризаційні криві, а саме -1,5 В (відносно хлоридсрібного електроду порівняння). Дослідження процесу КРН та інших явищ, які цей процес супроводжують (наприклад, метод катодного відшарування), виконують, зокрема за потенціалу -1,5 В, тому вибирали саме таке значення. Цей потенціал можна змінювати і проводити дослідження (наприклад, від більш від’ємного потенціалу). Для цього може знадобиться додаткове коригування тривалості витримування зразка при катодному потенціалі.

Далі відпрацьовували тривалість витримування зразка при катодному потенціалі. Зразок витримували впродовж 5, 10 і 60 хвилин та вимірювали силу струму. Критерієм тривалості витримування слугував час, після якого струм набував сталого значення.

З аналізу залежностей «густина струму – час» видно, що впродовж 5 хвилин значення сили струму ще змінюються, а стабілізування значень відбувається після витримування впродовж 10 та більше хвилин. Тому встановлено тривалість витримування зразка за катодного потенціалу – 10 хвилин. Правильність вибору часу підтверджено експериментально в процесі подальших випробувань, рис. 2б (залежності, що контролювалися перед зняттям поляризаційних кривих). Розкид значень густини струму через 10 хвилин становив не більше 0,3 А/м<sup>2</sup>, що не перевищувало 5% від значень сили струму.



a



б

a – за різної тривалості витримування;  
б – за тривалості витримування 10 хв (перед зняттям поляризаційних кривих)

**Рисунок 2 – Зміна густини катодного струму за потенціалу -1,5 В на трубноій сталі X70 у розчині NS4 від часу**

Наступним кроком було зняття поляризаційних кривих з різною швидкістю розгортки потенціалу (рис. 3): 0,5, 1, 5, 10, 20, 50, 100 та 200 мВ/с. З поляризаційних кривих визначали потенціал при нульовому струмі (потенціал корозії) (рис. 4). З аналізу залежності потенціалу при нульовому струмі від швидкості розгортки потенціалу видно, що значення потенціалу корозії зміщуються до від’ємніших значень зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу: від 0,5 мВ/с до 20 мВ/с досить швидко, від 50 до 200 мВ/с – повільніше. На рис. 4 наведено потенціали при нульовому струмі, обчислені з поляризаційних кривих, виміряних з різною швидкістю сканування потенціалу. Видно, що за низької швидкості сканування – 0,5 мВ/с, потенціал при нульовому струмі наближається до -0,75 В, зі збільшенням швидкості сканування потенціалу до 5-50 мВ/с зміщується до від’ємніших значень, при 100-200 мВ/с досягає постійного значення близько -1,05 В.



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

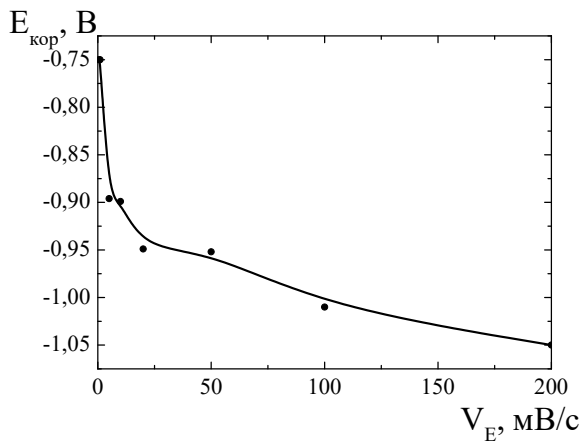


Рисунок 4 – Залежність потенціалу корозії трубної сталі X70 у розчині NS4 від швидкості сканування потенціалу

Отже, згідно з відпрацьованим методичним підходом встановили та експериментально підтвердили застосування тривалості вимірювання електрохімічних параметрів: вибір значення катодного потенціалу початку кривої – мінус 1,5 В; тривалість витримування зразка при катодному потенціалі – 10 хвилин; швидкість розгортки потенціалу: мінімальна – 0,5 мВ/с, максимальна – 100 мВ/с. Цей підхід покладено в основу методики електрохімічного дослідження механізму корозійного розтріскування від напруження трубної сталі за різних захисних потенціалів, призначеної для застосування в лабораторних умовах.

*Обговорення теоретичної моделі механізму КРН.* Для описання впливу анодного розчинення та водневого окрихчення під час КРН сталевого трубопроводу у ґрунтовому середовищі використовували запропоновану авторами [33] кількісну модель, яка базується на нестационарній електрохімічній теорії. Згідно з моделлю

введено функцію  $\frac{i_f - i_s}{i_s}$ , яка пов'язана із сприйнятливістю трубної сталі до КРН, де  $i_f$  та  $i_s$  – струми, визначені з поляризаційних кривих швидкої та повільної швидкостей розгортки потенціалу [36].

У межах діапазону потенціалів анодного розчинення  $i_f > 0$ ,  $i_s > 0$  корозійне розтріскування від напруження можна характеризувати через співвідношення  $\frac{i_f - i_s}{i_s}$  за різницею між

$i_f$  та  $i_s$ . Якщо  $i_f > i_s$ , тобто  $\frac{i_f - i_s}{i_s} > 0$ , під час

розповсюдження КРН імовірний розвиток локальної корозії. У той же час  $i_f$  характеризує ініціювання та рух верхівки тріщини.

Залежність між сприйнятливістю до КРН та струмом поляризації, яка охоплює можливі електрохімічні стани, можна визначити таким чином [33]:

$$S_\psi = \begin{cases} k_a \cdot i_f \cdot \frac{i_f - i_s}{i_s} + S_0, & i_f > i_s > 0; & (1) \\ k_{HE} \cdot |i_s| + k_{AD} \cdot i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + S_{ac}, & i_f > 0, i_s < 0; & (2) \\ k_c \cdot |i_d| + S_c, & i_f < 0, i_s < 0, & (3) \end{cases}$$

де  $S_\psi$  – коефіцієнт сприйнятливості сталі до КРН (%), в якому ураховано зменшення поперечного перерізу;

$k_a$  – константа, яка пов'язана з густиною матеріалу, середовища та струму;

$S_0$  – номінальний коефіцієнт сприйнятливості до КРН за умови.

Відповідно до рівняння (1), висока густина струму  $i_f$  вказує на швидкий розвиток вершини тріщини. Отже, великі значення  $\frac{i_f - i_s}{i_s}$  свідчать про велику різницю в швидкості корозії між поверхнею, що не розтріскується, і вершиною тріщини, що призводить до швидкого розповсюдження КРН.

У діапазоні потенціалів змішаного механізму (анодне розчинення та водневе окрихчення) виконуються умови  $i_f > 0$ ,  $i_s < 0$ , і схильність до КРН можна вважати функцією  $i_f$  (внесок анодного розчинення) і  $i_s$  (внесок водневого

окрихчення), яку можна виразити формулою (2), де  $k_{HE}$  – коефіцієнт наводнювання, який є константою, що залежить від матеріалу, середовища та густини струму;  $k_{AD}$  – коефіцієнт анодного розчинення;  $S_{ac}$  – чинник, який описує зв'язок внеску анодного розчинення та водневого окрихчення;  $|i_s|$  відображає роль катодного відновлення водню. Високе  $|i_s|$  вказує на вирішальний вплив ВО і на найбільшу сприйнятливості до КРН;  $i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right|$  вказує на вплив

анодного розчинення в вершині тріщини та пов'язане з високою швидкістю поширення КРН.

Якщо  $i_s$  знижується до значень, менших  $i_{кор}$ , перша частина у рівнянні (3) наближається до нуля. Рівняння (2) трансформується в рівняння (1). Коли потенціал достатньо низький, тобто  $i_f$  наближається до нуля, рівняння (2) трансформується у рівняння (3), яке описує вплив водневого окрихчення, де  $k_c$  – коефіцієнт водневого окрихчення, що є постійним та залежить від властивостей матеріалу, середовища та густини струму;  $S_c$  – коефіцієнт схильності до КРН, який вказує на вплив водневого чинника.

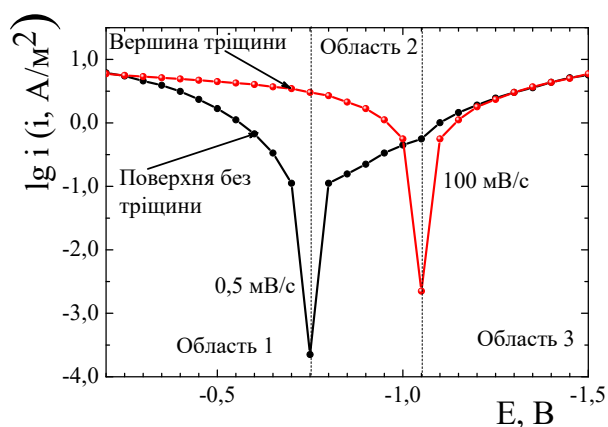
Розглянутий підхід застосовано для прискореного методу визначення механізму КРН трубної сталі.

**Приклади застосування розробленого методичного підходу для експрес-оцінювання механізму корозійного розтріскування від напруження трубних сталей різних марок.** Згідно з розробленою методологією проведено дослідження та визначено області зміни механізму КРН маловуглецевих сталей 09Г2С та 17Г1С, а також низьколегованої сталі контрольнової прокатки Х70, з яких побудовані магістральні газопроводи газотранспортної системи на території України. Механізм КРН детально обговорено для сталі Х70, для інших визначено області зміни механізму КРН.

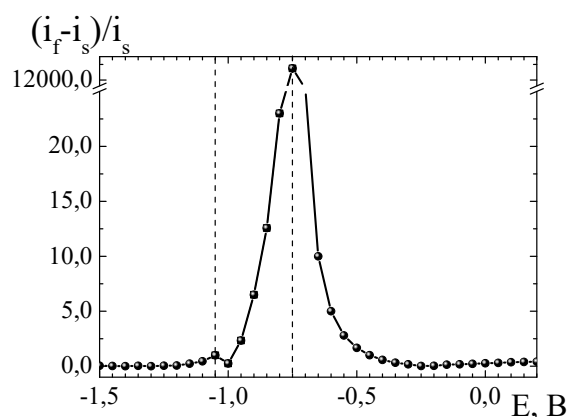
З поляризаційних кривих сталі 10Г2ФБ (Х70) визначено потенціали при нульовому струмі, а саме:  $E_{i=0}^1 = -0,75$  В та  $E_{i=0}^2 = -1,05$  В. Потенціал при нульовому струмі розділяє область потенціалів на три діапазони (рис. 5).

Діапазон потенціалів від'ємніше  $-0,75$  В (область 1): в цій області розташовані дві анодні гілки поляризаційних кривих, отриманих з малою та високою швидкістю розгортки потенціалу. Це означає, що віддалена від вершини

тріщини область та кінчик тріщини, знаходиться в умовах анодної поляризації. Густина струму анодного розчинення кривої швидкого сканування потенціалу (яка характеризує стан вершини тріщини) більша, ніж кривої повільного сканування потенціалу (яка характеризує стан поверхні, віддаленої від тріщини). Результати демонструють, що при потенціалі, додатнішому  $-0,75$  В, КРН розвивається за механізмом анодного розчинення.



а



б

1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с

**Рисунок 5 – Поляризаційні криві (а) трубної сталі Х70 у розчині NS4, отримані з різною швидкістю сканування потенціалу та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б)**

Для діапазону потенціалів від  $-1,05$  В до  $-0,75$  В (область 2) крива повільного сканування потенціалу розташована в катодній області, а крива швидкого сканування – в анодній області потенціалів. Це означає, що вершина тріщини знаходиться в умовах анодної поляризації, а інша поверхня – при катодній поляризації, тобто КРН відбувається за змішаним механізмом анодного розчинення та водневого окрихчення.

При потенціалах, від'ємніших  $-1,05$  В (область 3), обидві криві знаходяться в катод-

ній області, що свідчить про водневий механізм КРН.

Висновок щодо механізму КРН сталі X70:

- в діапазоні потенціалів, додатніших, ніж

$E_{i=0}^1 = -0,75$  В, КРН трубної сталі перебігає за механізмом анодного розчинення;

- в діапазоні потенціалів, від'ємніших, ніж

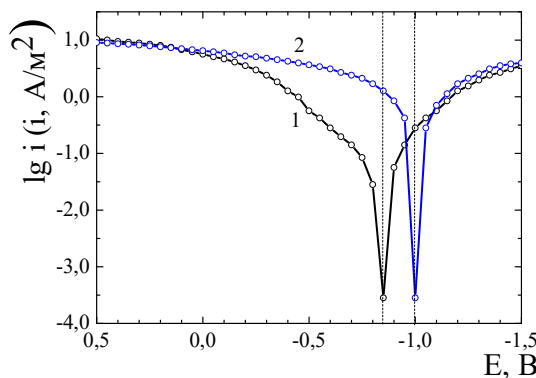
$E_{i=0}^2 = -1,05$  В, КРН трубної сталі перебігає за механізмом водневого окрихчення;

- в діапазоні потенціалів від  $E_{i=0}^1$  до  $E_{i=0}^2$

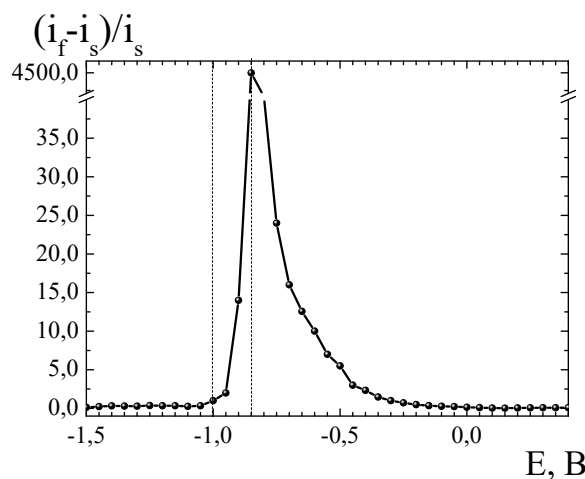
КРН трубної сталі перебігає за змішаним механізмом – анодного розчинення та водневого окрихчення. Залежно від захисного потенціалу превалюючим може бути або анодне розчинення, або водневий механізм.

Поляризаційні криві на сталі 09Г2С представлені на рисунку 6, а. Потенціали при нульовому струмі дорівнюють:  $E_{i=0}^1 = -0,85$  В та

$E_{i=0}^2 = 1,0$  В.



а

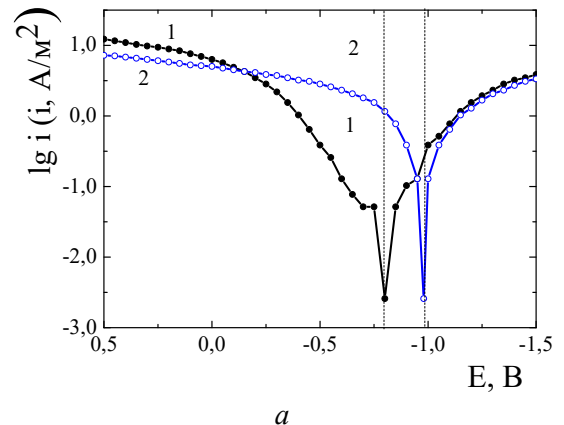


б

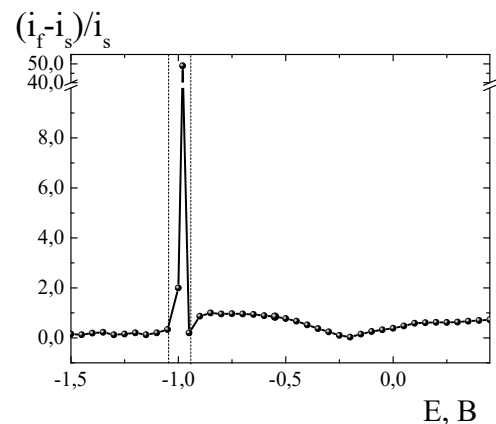
1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с

**Рисунок 6 – Поляризаційні криві (а) трубної сталі 09Г2С у розчині NS4, отримані з різною швидкістю сканування потенціалу та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б)**

З поляризаційних кривих сталі 17Г1С (рис. 7, а) визначено потенціали при нульовому струмі, які дорівнюють:  $E_{i=0}^1 = -0,8$  В та  $E_{i=0}^2 = -0,98$  В.



а



б

1 – 0,5 мВ/с; 2 – 100 мВ/с

**Рисунок 7 – Поляризаційні криві (а) трубної сталі 17Г1С у розчині NS4, отримані з різною швидкістю сканування потенціалу та залежність зміни співвідношення струмів від потенціалу поляризації (б)**

Розраховано співвідношення  $\frac{i_f - i_s}{i_s}$ , яке

вказує на внесок анодного розчинення в механізм КРН для сталей залежно від потенціалу поляризації.

При змищенні потенціалу до від'ємніших значень його значення зростають до максимального, яке встановлюється за різних потенціалів: за -0,75 В для сталі X70 (рис. 5, б), -0,85 В – для 09Г2С (рис. 6, б) та -0,8 В – для 17Г1С (рис. 6, б). Згідно з теорією, при цих потенціалах різниця в швидкості корозії між вершиною тріщини та іншою поверхнею найбільша та починається швидкий розвиток стрес-корозійної тріщини. Діапазон потенціалів змішаного механізму для розглянутих сталей різний: 0,3 В для X70, 0,15 В – для 09Г2С та 0,18 В – для

17 ГІС. Як видно з аналізу даних рисунків, границі зміни механізму КРН також відрізняються, рис. 5-7. Це свідчить про можливість розвитку КРН з різною швидкістю та закономірностями за однакових умов.

Результати роботи можуть бути корисними, як в теоретичному плані, так і для практичного застосування для попереднього розуміння механізму КРН, у ґрунтовому середовищі, і, зокрема, у підплівковому електроліті під відшарованим покритвом. А схильність до КРН та його механізм доцільно додатково вивчати шляхом комплексного дослідження методом деформації з малою швидкістю, фактографічного аналізу зламів та інших досліджень.

### Висновки

1. Встановлено та експериментально підтверджено тривалість вимірювання електрохімічних параметрів в експрес-оцінюванні механізму КРН трубних сталей різних марок в умовах катодного захисту: за вибраного значення катодного потенціалу початку кривої  $-1,5$  В, тривалість витримування зразка при катодному потенціалі  $-10$  хвилин, швидкість розгортки потенціалу  $-$  мінімальна  $0,5$  мВ/с, максимальна  $-100$  мВ/с. Цей підхід покладено в основу методики електрохімічного дослідження механізму корозійного розтріскування від напруження трубної сталі за різних захисних потенціалів для лабораторних умов.

2. Проаналізовано співвідношення струмів поляризації  $\frac{i_f - i_s}{i_s}$  при швидкому ( $0,5$  мВ/с) та повільному ( $100$  мВ/с) скануванні потенціалів для сталей залежно від потенціалу поляризації. Визначені потенціали поляризації, за яких різниця в швидкості корозії між вершиною тріщини та іншою поверхнею найбільша (максимальне значення співвідношення струмів) та починається стрімкий розвиток стрес-корозійної тріщини:  $-0,75$  В для сталі X70;  $-0,85$  В  $-$  для 09Г2С;  $-0,8$  В  $-$  для 17ГІС. Встановлено області та границі потенціалів змішаного механізму для розглянутих сталей:  $0,3$  В  $-$  для X70,  $0,15$  В  $-$  для 09Г2С та  $0,18$  В  $-$  для 17ГІС. Це свідчить про можливість розвитку КРН з різною швидкістю та закономірностями за однакових умов.

3. Розроблено методичний підхід до експрес-оцінювання механізму КРН трубних сталей різних марок в умовах катодного захисту із застосуванням методу вольтамперометрії, заснований на аналізі потенціодинамічних поляризаційних кривих з малою та повільною швидкістю розгортки потенціалу.

### Література / References

1. Li D.G., Feng Y.R., Bai Z.Q., Zhu J.W., Zheng M.S. Photo-electrochemical analysis of passive film formed on X80 pipeline steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. *Appl. Surf. Sci.* 2008 Vol. 254. Is. 9. P. 2837–2843. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.036>
2. Lu B.T., Song F., Gao M., Elboujdaini M. Crack growth model for pipelines exposed to concentrated carbonate–bicarbonate solution with high pH. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. Is. 12. P. 4064–4072. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.023>
3. Zhang G.A., Cheng Y.F. Micro-electrochemical characterization of corrosion of pre-cracked X70 pipeline steel in a concentrated carbonate/bicarbonate solution. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. Is. 3. P. 960–968. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.019>
4. Liu Z.Y., Li Q., Cui Z.Y., Wu W., Li Z., Du C.W., Li X.G. Field experiment of stress corrosion cracking behavior of high strength pipeline steels in typical soil environments. *Constr. Build. Mater.* 2017. Vol. 148. P. 131–139. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.058>
5. Xu L.Y., Cheng Y.F. An experimental investigation of corrosion of X100 pipeline steel under uniaxial elastic stress in a near-neutral pH solution. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 59. P. 103–109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.022>
6. Javidi M., Bahalaou Horeh S. Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 213–220. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.031>
7. Cui Z., Liu Z., Wang L., Li X., Du C., Wang X. Effect of plastic deformation on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of X70 steel in nearneutral pH environment. *Mater. Sci. Eng. A* 677. 2016. P. 259–273. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.033>
8. Parkins R.N., Blanchard W.K.Jr., Delanty B.S. Transgranular stress corrosion cracking of high pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH. *Corrosion*. 1994, Vol. 50. P. 394–408. URL: <https://doi.org/10.5006/3614>
9. Beavers J.A., Harle B.A. Mechanism of high-pH and near-neutral-pH SCC of underground pipelines. *J Offshore Mech. Arct.* 2001, Vol. 123. P. 147–151. URL: <https://doi.org/10.1115/1.1376716>
10. Xu L.Y., Cheng Y.F. An experimental investigation of corrosion of X100 pipeline steel under uniaxial elastic stress in a near-neutral pH



- solution. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 59. P. 103-109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.022>
11. Lu B.T., Song F., Gao M. et al. Crack growth model for pipelines exposed to concentrated carbonate-bicarbonate solution with high pH. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 4064-4072. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.023>
12. Eslami A., Kania R., Worthingham B. et al. Effect of CO<sub>2</sub> and R-ratio on near-neutral pH stress corrosion cracking initiation under a disbonded coating of pipeline steel. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. P. 2318-2327. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.017>
13. Lu B.T., Luo J.L., Norton P.R. et al. Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 41-49. URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.035>
14. Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 54-60. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.002>
15. Liu Z.Y., Lu L., Huang Y.Z., et al. Mechanistic aspect of non-steady electrochemical characteristic during stress corrosion cracking of an X70 pipeline steel in simulated underground water. *Corrosion.* 2014. Vol. 70. P. 678-684. URL: <https://doi.org/10.5006/1153>
16. Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. In-situ characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of an X70 steel in a near-neutral pH solution. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 936-938. URL: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.025>
17. Lu B.T., Luo J.L., Norton P.R. Environmentally assisted cracking mechanism of pipeline steel in near-neutral pH groundwater. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 1787-1795. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.020>
18. Liu Z.Y., Li X.G., Du C.W. et al. Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution. *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 2863-2871. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.019>
19. Liu Z.Y., Li X.G., Du C.W. et al. Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment. *Corros. Sci.* 2008. Vol. 50. P. 2251-2257. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.011>
20. Liu Z.Y., Cui Z. Y., Li X.G. et al. Mechanistic aspect of stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under non-stable cathodic polarization. *Electrochem. Commun.* 2014. Vol. 48. P. 127-129. URL: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.016>
21. Murakami Y., Kanezaki T., Mine Y. Hydrogen Effect against hydrogen embrittlement. *Metall. Mater. Trans. A.* 2010. Vol. 41A. P. 2548-2562. URL: <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0275-6>
22. Miresmaeili R., Liu L., Kanayama H. A possible explanation for the contradictory results of hydrogen effects on macroscopic deformation. *Inter. J. Pres. Ves. Pip.* 2012. Vol. 99-100. P. 34-43. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2012.08.001>
23. Ren X.C., Chu W.Y., Su Y.J. et al. The effects of atomic hydrogen and flake on mechanical properties of a tyre steel. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 491. P. 164-171. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.002>
24. Liu Z.Y., Wang X.Z., Du C.W., Li J.K., Li X.G. Effect of hydrogen-induced plasticity on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated soil environments. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 658. P. 348-354. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.019>

#### Подяка

Робота виконана за підтримки Національної академії наук України (номер держреєстрації 0118U100537) в 2019-2021 рр.