

УДК 539.3:620.17:620.194

## ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЇ В ДІАГНОСТУВАННІ ТЕХНІЧНОГО СТАНУ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

О. Т. ЦИРУЛЬНИК

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Розглянуто можливість використання електрохімічних (ЕХ) підходів для аналізу технічного стану конструкційних металевих матеріалів на стадіях проектування та їх тривалій експлуатації в корозивно-наводнювальних середовищах. Виявлено, що, аналізуючи вплив напружень на інтенсивність корозійних уражень, важливо враховувати нестационарні ЕХ процеси взаємодії металу свіжодетформованої поверхні зі середовищем, що є основою для прогнозування корозійної тривкості, корозійно-втомної міцності та опірності кавітації. Вивчено вплив експлуатаційних чинників (тривалості експлуатації, абсорбованого водню, контактної корозії, макрогальванопар, біоактивного середовища) на корозійне і корозійно-механічне руйнування сталей. Показано можливість застосування методів стаціонарної і нестационарної ЕХ для прогнозування ефективності протекторного та інгібіторного захисту сталей навантажених конструкцій. Обґрунтовано ефективність певних ЕХ характеристик для оцінювання експлуатаційної деградації механічних властивостей.

**Ключові слова:** експлуатація, деградація металу, діагностування властивостей, корозія, водень, напруження, електрохімічні характеристики, пошкодженість.

Оцінити технічний стан відповідальних конструкцій тривалій експлуатації важливо і на стадії їх проектування, і під час експлуатації. Серед механічних показників, за якими оцінюють роботоздатність конструкцій, головними є міцність і пластичність, а також опір крихкому руйнуванню (ударна в'язкість і тріщиностійкість). Однак за корозійно-наводнювальної дії робочих середовищ слід брати до уваги також швидкість загальної і локальної корозії і, особливо, схильність металу до корозійно-механічного руйнування (корозійне розтріскування (КР), корозійна втома, корозійно-ерозійне руйнування (КЕР)) і водневого окрихчення. Це стосується, в першу чергу, обладнання енергетичної та нафтохімічної промисловості, нафто- та газопроводів, транспорту тощо. Тривала (десять років) експлуатація може погіршувати ці характеристики. Це означає, що, оцінюючи стан такої конструкції, слід враховувати не тільки можливі механічні чи корозійні макродефекти, а й деградацію властивостей матеріалів. Такі дослідження торкаються здебільш сталей енергетики та нафтохімії, експлуатованих за підвищених температур, що пов'язано зі значними змінами їх мікроструктури. Вони виявили важливу роль абсорбованого металом водню в інтенсифікації деградації механічних властивостей сталей [1–3].

Донедавна вважали, що деградація сталей, які експлуатують за кліматичних температур, зокрема магістральних нафто- і газопроводів, зумовлена лише деформаційним старінням без відчутних структурних змін у металі [4, 5] і супроводжується суттєвим зниженням опору крихкому руйнуванню [6, 7]. Проте збільшення розкиду значень твердості експлуатованого металу вказує на розвиток в ньому розсіяної пошкодженості [8].

Електрохімічні (ЕХ) характеристики системи метал–середовище використовують як показники корозійної тривкості матеріалу у певному корозивному середовищі та для встановлення механізму корозії [9]. Проте вони також чутливі до структурного та напруженого стану металу і повинні змінюватися з його деградацією внаслідок експлуатації.

Нижче проаналізовано можливості використання ЕХ підходів для оцінювання опору конструкційних сталей корозійному та корозійно-механічному руйнуванню та ефективності методів їх захисту і на стадії проектування металоконструкцій, і під час експертизи аварійних ситуацій з урахуванням низки експлуатаційних чинників, а також для діагностування технічного стану тривало експлуатованих конструкційних сталей.

**Дослідження впливу експлуатаційних чинників під час експертизи корозійної деградації відповідальних конструкцій.** За певних експлуатаційних умов взаємодія напруженого металу зі середовищем може спровокувати аварійну ситуацію, як, наприклад, на одному із хімічних підприємств виробництва етилендіаміну [10]. Корпус великогабаритної колони-кип'ятильника і його кришку виготовляють із нержавної сталі 10Х17Н13М3Т, а кріплять їх шпильками зі зміцненої сталі 35Х ( $\sigma_{0,2} = 740$  МПа,  $\sigma_B = 950$  МПа). Внаслідок розгерметизації колони та просочування технологічного середовища шпильки інтенсивно локально кородували аж до розриву. Результати модельних експериментів зразків зі сталі 35Х у технологічному розчині засвідчили, що експлуатаційні напруження, які у 2,5 рази менші за границю текучості (294 МПа), до 50% збільшують швидкість корозії  $K$  сталі. Однак максимально несприятливі умови реалізуються за одночасної дії напружень і контакту неоднорідних металів: за експлуатаційного навантаження швидкість корозії шпильок зростає в 2,5 рази, а внаслідок їх інтенсивного корозійного стоншення напруження перевищують границю текучості. Це додатково посилює корозію: за 800 МПа вплив навантаження значно сильніший (0,61 mm/year), аніж слід було очікувати за адитивного внеску ЕХ та механічного чинників (0,46 mm/year).

Дослідженням впливу статичних та циклічних напружень на швидкість корозії сталі 40Х у широкому діапазоні кислотності водних розчинів (рН 2...12) встановлено, що вона пропорційно збільшується з їх ростом аж до границі міцності [11]. А за максимального статичного чи циклічного навантажень може зрости у 2 і 3 рази відповідно. Інтенсифікація корозії напруженнями зумовлена механічним руйнуванням захисних плівок і активним розчиненням ювенільних ділянок – зростанням нестационарного складника корозії, що за ЕХ моніторингу навантажених зразків діагностують стрибки потенціалу і струму. Подібні результати отримали і під час вивчення впливу статичного розтягу на корозію сталі СтЗсп резервуара зберігання нафти у залишковій воді [12].

Під час експлуатації трубопроводів необхідно враховувати можливу ЕХ гетерогенність різних їх ділянок, спричинену не тільки різним станом матеріалу, але і складом середовища [13]. Тут корозію окремих ділянок визначатиме не стільки агресивність середовища, як їх анодна поляризація внаслідок формування макрогальванопар. Особливу увагу привертають гальванопари (ГП), що утворюються внаслідок дії біологічного чинника морських та ґрунтових вод, зокрема, сульфатвідновних (СВБ) і тіонових бактерій, відомих як промотори корозії та корозійно-механічного руйнування [14]. У таких біоактивних середовищах (БАС) через зміщення електродного потенціалу у від'ємний бік формуються біокорозійні гальванопари (БГП), електрорушійна сила яких  $\Delta E$  і струм  $j_{ВГС}$  залежать від хімічного складу сталі (див. таблицю). Витримка низки конструкційних сталей у БАС (морська вода з асоціативною культурою СВБ) упродовж 30 days викликає інтенсивну корозію  $K_{ВАЕ}$ , швидкість якої суттєво вища, ніж у деаерованому 3%-му

розчині NaCl (0,006...0,009 mm/year). Проте за випроб з використанням БГП за максимальної активності СВБ швидкість корозії сталей у БГП додатково зростає майже на порядок. Подібну високу швидкість корозії (0,36 mm/year) сталей X60 і X70 зафіксували під час експертизи ґрунтового середовища на місці аварії магістрального газопроводу “Уренгой–Помари–Ужгород” на заболоченій ділянці [15], тоді як максимальна не перевищує 0,07 mm/year [13]. Це підтверджує важливість врахування БГП за дії морських та ґрунтових вод. Отже, під впливом експлуатаційних чинників корозії, що посилюють ЕХ гетерогенність конструкції, параметр  $K$  може зрости на один чи два порядки, що і пояснює такі часті аварійні ситуації на магістральних трубопроводах [16].

Для тривало експлуатованих об’єктів актуально розрахувати залишковий ресурс або обґрунтувати безпечну експлуатацію поверх планової. Здебільш, прогнозуючи швидкість стоншення перерізу труби, беруть до уваги ті ж значення  $K$ , що закладали у планових розрахунках. Корозійними та ЕХ дослідженнями експлуатованих сталей 17Г1С, X52, X60, X70, низьковуглецевої трубної сталі (НВТС) магістральних газопроводів [15, 17–19], та 10ГС нафтопроводу [20] виявили суттєве зниження (у 1,5–2 рази) їх опору корозії у водних конденсатах технологічних середовищ, що свідчить про важливість діагностування корозійних та ЕХ характеристик експлуатованого металу.

**Методичні особливості оцінювання стану сталей за їх схильністю до корозійного розтріскування та водневого окрихчення.** Особливо великий ризик аварійних ситуацій на об’єктах енергетики, нафтохімії та трубопровідного транспорту пов’язаний із крихким руйнуванням металу, що контактує із внутрішніми технологічними чи зовнішніми корозивними середовищами, за механізмом КР та водневого окрихчення (ВО) [1, 3, 7, 12, 15–20].

Відомо, що сталі підвищеної пластичності, в основному, не проявляють схильності до ВО за лабораторних випроб. Проте експертиза руйнувань реальних конструкцій, наприклад магістральних трубопроводів [16], часто виявляє ознаки водневого механізму, що вимагає удосконалення відомих методик оцінювання цього явища. Досліджували вплив умов попереднього електролітичного наводнювання (ПЕН) сталей 17Г1С [17] і X52 ( $\sigma_{0,2} = 360...380$  МПа), X60 ( $\sigma_{0,2} = 455$  МПа) та X70 ( $\sigma_{0,2} = 590$  МПа) газопроводів на їх схильність до ВО за зміною відносного звуження  $\psi$  циліндричних зразків після випроб активним розтягом (швидкість деформування  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Особливість випроб у тому, що наводнювали навантажені зразки, на відміну від традиційного наводнювання у ненапруженому стані. Встановили, що ПЕН ненавантажених зразків практично не впливає на пластичність всіх сталей, окрім найміцнішої X70, однак навантаження знижує її відносне звуження на 10...15%. Отже, наводнювання розтягнутих зразків адекватніше відтворює реальні умови експлуатації навантажених конструкцій і йому слід віддати перевагу, оцінюючи схильність пластичних матеріалів до ВО.

Консервативно оцінити схильність пластичних сталей до КР можна також, випробовуючи зразки зі заздалегідь наведеними тріщинами, використовуючи підходи механіки руйнування. Зокрема, низка трубних сталей резервуара зберігання нафти, магістральних нафто- та газопроводів не чутлива до КР у підтоварній воді та у модельному водному конденсаті газопроводу за випроб гладких зразків, проте ці середовища суттєво знижують опір КР зразків із тріщиною [15, 19].

**Електрохімічні і корозійні характеристики сталей у БГП**

Сталь	$\Delta E$ , V	$j_{BGC}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$K_{BGC}$	$K_{BAE}$
			mm/year	
10XCHД	0,210	0,046	0,37	0,024
09Г2	0,117	0,047	0,38	0,022
СтЗсп	0,100	0,038	0,30	0,016

**Використання стаціонарних ЕХ методів для прогнозування корозійно-механічної деградації відповідальних конструкцій.** Внаслідок формування ГП суттєво посилюється ризик корозійного (див. таблицю) та корозійно-механічного руйнування конструкцій. Особливо небезпечні БГП через високу наводнювальну здатність БАС [14], що викликає ВО металу навантажених конструкцій. Під час дослідження БГП на основі СВБ встановили, що зі збільшенням їх активності, а отже, зростанням струму БГП, схильність вуглецевих та оцяднолегованих сталей до КР також суттєво посилюється. Отримали чітку кореляцію між струмом  $j_{BGC}$  і коефіцієнтом впливу біосередовища  $k_{\psi} = 1 - \psi_{BAE}/\psi$  на КР сталі 10XCHД, визначеним за зміною відносного звуження  $\psi_{BAE}/\psi$  під час розтягу циліндричних зразків у БАС та у повітрі (рис. 1), яку апроксимували рівнянням

$$k_{\psi} = -0,062 + 0,0446 \exp(j_{BGC} / 0,018). \quad (1)$$

Отже, використовуючи методіку оцінювання БГП, за значенням ЕХ показника  $j_{BGC}$  можна прогнозувати агресивний вплив біочинника ґрунтових чи технологічних середовищ на КР трубних сталей.

За певної критичної густини струму катодної поляризації  $j_{cr}$  вхідного боку мембрани під час визначення характеристик проникності водню [21] на часовій залежності густини струму анодного окиснення водню на вихідному боці мембрани з'являється максимум і спад. Вважають, що спад потоку водню пов'язаний із розвитком дефектності металу внаслідок воднем спричиненого мікророзтріскування. За випроб трубних сталей 17ГС, X52 і X60 отримали чітку пропорційну залежність між струмом у сульфатному розчині (рН2 з додаванням 2 г/л тіосечовини, час наводнювання 6 h) і їх опором КР, визначеним за падінням відносного звуження  $\psi_H/\psi$  за поміркованого електролітичного наводнювання  $1 \text{ mA/cm}^2$  у модельному розчині водного конденсату магістрального газопроводу  $\psi_H$  порівняно з випробами у повітрі  $\psi$  (рис. 2) [22]. Тому характеристика  $j_{cr}$  може слугувати показником опору сталей КР, а метод електролітичного наводнювання застосовний для оцінювання їх схильності до водневого мікророзтріскування.

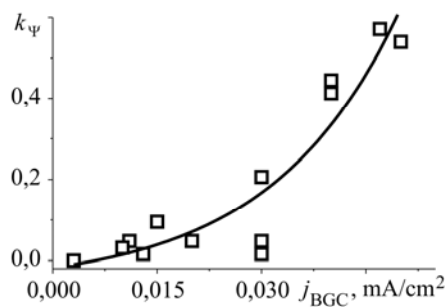


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Кореляція між коефіцієнтом впливу  $k_{\psi}$  БАС на КР сталі 10XCHД та струмом гальванопар  $j_{BGC}$  за різної активності СВБ.

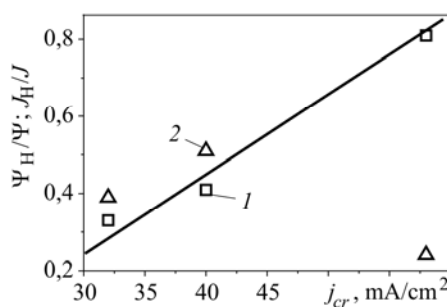


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Кореляція між струмом  $j_{cr}$  сталей 17ГС (1), X52 (2) і X60 (3) та зниженням їх опору КР  $\psi_H/\psi$  у модельному розчині водного конденсату за катодної поляризації  $1 \text{ mA/cm}^2$  відносно випроб на повітрі.

Рис. 2. Correlation between current,  $j_{cr}$ , of 17GS (1), X52 (2) and X60 (3) steels and their SCC resistance,  $\psi_H/\psi$ , in model solution of water condensate under cathodic polarization  $1 \text{ mA/cm}^2$  relatively to testing in air.

Для прогнозування ефективності інгібіторів ВО сталей інформативним виявився інший ЕХ показник – струм  $j^\infty$ , що характеризує інтенсивність стабілізованого потоку дифузійного водню крізь мембрану за електролітичного наводнювання. Методику апробували, досліджуючи КР за механізмом ВО сталі 40X у середовищі NACE з додатками піридинових та хінолінових похідних, що інгібують і корозію, і наводнювання сталі. Для різних додатків отримали задовільну кореляцію між відносним зниженням потоку водню  $j_{inh}^\infty/j_{NACE}^\infty$  і відносним збільшенням часу до руйнування  $t_{inh}/t_{NACE}$  статично навантажених зразків в інгібованому ( $j_{inh}^\infty, t_{inh}$ ) і неінгібованому ( $j_{NACE}^\infty, t_{NACE}$ ) розчинах (рис. 3). Тоді за базовою залежністю

$$\lg(t_{inh}/t_{NACE}) = 0,2 - 0,97 \lg(j_{inh}^\infty/j_{NACE}^\infty), \quad (2)$$

використовуючи експериментальні результати визначення ЕХ показника  $j_{inh}^\infty/j_{NACE}^\infty$ , можна прогнозувати ефективність досліджуваних інгібіторів ВО.

Рис. 3. Кореляція між відносними змінами показників  $j_{inh}/j_{NACE}$  і  $t_{inh}/t_{NACE}$  статично навантажених зразків сталі 40X в інгібованих і неінгібованому розчинах NACE: 1 – етилхіноліну йодид; 2 – етилпіридину бромід; 3 – етилхіноліну бромід; 4 – етилпіридину йодид; 5 – хінолін; 6 – базовий розчин; 7 – піридин.

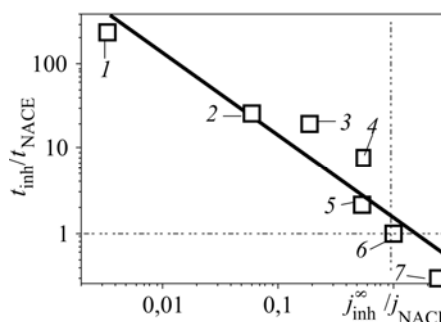


Fig. 3. Correlation between relative decrease of hydrogen permeation flow,  $j_{inh}^\infty/j_{NACE}^\infty$ , and relative increase of time to fracture,  $t_{inh}/t_{NACE}$ , of statically loaded specimens of 40X steel in inhibited and uninhibited NACE solutions: 1 – ethylquinoline iodide; 2 – ethylpyridine bromide; 3 – ethylquinoline bromide; 4 – ethylpyridine iodide; 5 – quinoline; 6 – base solution; 7 – pyridine.

**Нестационарні ЕХ методи прогнозування корозійної і корозійно-механічної деградації відповідальних конструкцій.** Як зазначалося, вклад у корозію сталей нестационарних ЕХ процесів посилюється за механічного, особливо циклічного, навантаження. Однак за таких умов реалізується найнебезпечніший вид корозійно-механічного руйнування – корозійна втома. Корозійно-втомні тріщини зароджуються, в основному, за механізмом анодного розчинення в місцях циклічного руйнування захисних плівок і появи ювенільних ділянок на деформованій поверхні сталі (ДПС) [23]. Тому інтенсивність нестационарного ЕХ розчинення ювенільних ділянок, яку визначають хімічний склад сталі і корозивне середовище, могла би впливати на швидкість зародження тріщини. Пропонуємо ЕХ експрес-метод оцінювання корозійно-втомної витривалості низьколегованих сталей у нейтральних водних середовищах, що базується на визначенні характеристик ЕХ релаксації ДПС [24]. Для цього навантажують зразок у пластичній області за потенціалу поляризації, рівного потенціалу корозії в ненапруженому стані, подібно як у праці [25]. Розвантажують зразок імпульсно впродовж  $2 \dots 4 \cdot 10^{-2}$  s, після чого впродовж 10 s реєструють часову залежність струму окиснення ДПС. Інтегруючи криві струм–час, обчислюють електричний заряд окиснення поверхні  $q$ . Що він більший, то гірші захисні властивості поверхневих плівок і сталь розчиняється інтенсивніше. Встановили тісну кореляцію між зарядом окиснення  $q$  сталі і її корозійно-втомною витривалістю (кількістю циклів до руйнування  $N_f$  при  $\sigma = 250$  МПа; рис. 4), яку можна апроксимувати залежністю

$$\lg(N_f \cdot 10^3) = 1,48 - 0,69 \lg q. \quad (3)$$

Звідси за значенням  $q$ , знайденим експериментально, на основі базової залежності  $N_f$ – $q$  можна прогнозувати її корозійно-втомну витривалість.

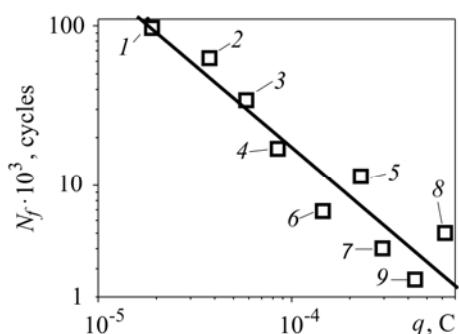


Рис. 4. Кореляція між корозійно-втомною витривалістю  $N_f$  сталей 28ХЗСНМА (1); 38ХНЗМФА (2); 30ХМЮА (3); 40ХН2МА (4); 10ХСНД (5); 40Х (6); 17Г1С (7); СтЗсп (8), 20 (9) у 3%-му розчині NaCl та зарядом окиснення деформованої поверхні  $q$ .

Fig. 4. Correlation between  $N_f$  and parameter  $q$  in 3% NaCl solution for 28ХЗСНМА (1); 38ХНЗМФА (2); 30ХМЮА (3); 40ХН2МА (4); 10ХСНД (5); 40Х (6); 17Г1С (7); СтЗсп (8) and 20 (9) steels.

Метод також ефективний для прогнозування корозійної агресивності чи інгібувального впливу середовищ на корозійно-механічне руйнування матеріалів. Відомо [26], що КЕР під час кавітації протікає за корозійно-втомним механізмом, тому агресивність корозійного чинника тут також залежить від характеристик ЕХ релаксації ДПС. Встановили, що за швидкої релаксації деформованої кавітацією поверхні в інгібованому розчині підвищується її опір КЕР, аналогічно, як і опір корозійній втомі [27]. Побудували кореляційні залежності (рис. 5) між ЕХ характеристикою  $q$  сталі 30ХГСНА та показниками її опору КЕР (інкубаційний період  $t_i$ , стабілізована швидкість  $W_{st}$ ), отриманими за різних випроб.

Виявлено вирішальну роль нестационарних ЕХ процесів також у зниженні ефективності протекторного захисту (ПЗ) сталей від корозії під навантаженням [28]. Оскільки потенціал деформованої поверхні конструкції зміщується в негативний бік, то зменшується різниця потенціалів між протектором і металом конструкції, що може послаблювати або усувати поляризаційний і, відповідно, захисний вплив протектора. Зафіксували, що ефективність ПЗ сталі 40Х магнієвими сплавами у хлоридних розчинах падає в пластичній області навантажень пропорційно рівню напружень. А мінімальні напруження, за яких починаються корозійні втрати сталі за ПЗ, практично збігаються із напруженнями початку стрибків струму у гальванопарі навантажений сталевий зразок–протектор внаслідок руйнування захисних плівок і появи ювенільних ділянок.

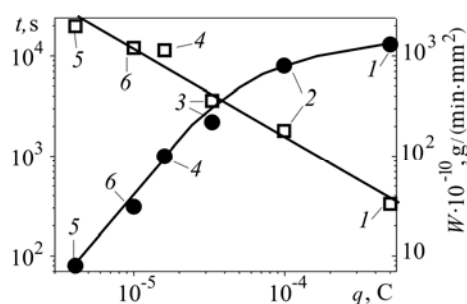


Рис. 5. Кореляція між зарядом окиснення деформованої поверхні  $q$  сталі 30ХГСНА та її характеристиками КЕР (інкубаційним періодом  $t_i$  – світлі позначення, стабілізованою швидкістю  $W_{st}$  – темні) у водогінній воді (1) та з додатками 0,15 м/л морфоліну (2), 0,15 м/л діетиламіну (3), 0,015 м/л піперидину (4), 0,15 м/л піперидину (5) та 200 мг/л інгібітора КОРСОЛ-1М (6).

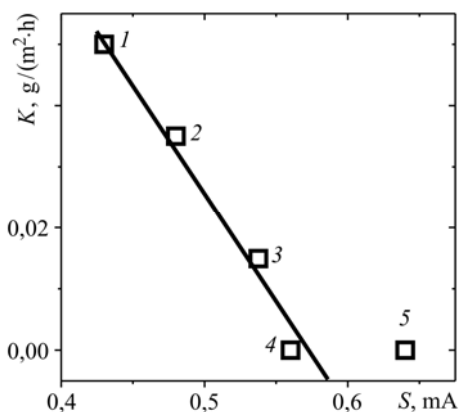
Fig. 5. Correlation between oxidation charge of the deformed surface  $q$  of 30ХГСНА steel and its corrosion-erosion fracture characteristics (incubation period  $t_i$  – light symbols, with stabilized speed  $W_{st}$  – dark) in tap water (1) with the additions of 0.15 m/l morpholine (2), 0.15 m/l diethylamin (3), 0.015 m/l piperidine (4), 0.15 m/l piperidine (5) and 200 mg/l KORSOL-1M (6).

Для низки магнієвих сплавів методом оцінювання характеристик ЕХ релаксації ДПС встановили, що протекторний сплав з меншим поляризаційним опором

зумовлює вищу швидкість ЕХ релаксації  $S$  деформаційно активованого струму  $j$  у ГП протектор–навантажена сталь (нахил кривої  $\lg j$ –час). Отримали задовільну кореляцію між показником  $S$  і корозійними втратами сталі (рис. 6), навантаженої у пластичній області ( $\sigma = 700$  МПа). Отже, маючи ЕХ показник  $S$  гальванопари протектор–сталь, можна на основі базової кореляційної залежності  $K$ – $S$  прогнозувати ефективність нових протекторних матеріалів для захисту сталі за впливу механічного навантаження.

Рис. 6. Кореляція між швидкістю корозії  $K$  навантаженої сталі 40Х ( $\sigma = 700$  МПа) за її ПЗ магнієвими сплавами (1 – AZ91D; 2 – МЛ5вч; 3 – МА21; 4 – АМ60В; 5 – ВМД-10) і швидкістю релаксації деформаційно активованого струму  $S$  гальванопари сталевий зразок–протектор у 3%-му розчині NaCl.

Fig. 6. Correlation between corrosion rate,  $K$  of loaded 40X steel ( $\sigma = 700$  МПа) by its protective properties with magnesium alloys (1 – AZ91D; 2 – МЛ5вч; 3 – МА21; 4 – АМ60В; 5 – ВМД-10) and relaxation rate,  $S$ , of current activated by deformation for GC steel specimen–protector in 3% NaCl solution.



**Використання ЕХ показників для прогнозування експлуатаційної деградації механічних властивостей сталей.** Властивості тривало експлуатованих сталей, які закладають у розрахунок під час проектування конструкції та прогнозування планового ресурсу, істотно змінюються, особливо ударна в'язкість  $KCV$  і тріщиностійкість [1–9, 12, 15–20]. Оскільки електрохімічні параметри чутливі до структурного та напруженого стану металу [16, 21, 22], то за ними можна оцінювати не тільки корозійні пошкодження конструкцій, але і деградацію властивостей матеріалу в об'ємі: як у лабораторних умовах, так і під час технічного діагностування стану металу тривало експлуатованих конструкцій.

Вплив тривалої експлуатації аналізували за відносною зміною таких електрохімічних показників паропровідної сталі 12ХМФ, великоємного резервуара зберігання нафти (СтЗсп), сталей магістральних нафто- (10ГС) і газопроводів (17Г1С; Х52; Х60; Х70, НВТС): потенціалу корозії  $E_{\text{corr}}$ , коефіцієнтів Тафеля анодної  $b_a$  і катодної  $b_c$  реакцій, струму корозії і струму за певного анодного потенціалу  $j_{\text{corr}}$  і  $j_a$  відповідно та поляризаційного опору  $R_p$ . Узагальнення результатів [29–32] вказує на подібні тенденції зміни ЕХ параметрів для всіх досліджених сталей: відносна зміна значень  $E_{\text{corr}}$ ,  $b_a$  і  $b_c$  неістотна, досить чутлива до деградації характеристика  $j_{\text{corr}}$ , а найчутливіші параметри  $j_a$  та  $R_p$ .

Порівнювали зміну найчутливіших до експлуатаційної деградації характеристик сталей магістральних газо- і нафтопроводів та великоємного резервуара зберігання нафти: ударної в'язкості  $KCV$  та поляризаційного опору  $R_p$ , який визначали у різних нейтральних модельних розчинах, що імітували внутрішню корозію труби у водному конденсаті газопроводів і залишковій воді нафтопроводів, а також зовнішню – у ґрунтовому середовищі NS-4.

Виявили, що поляризаційний опір трубних сталей у модельних розчинах знижується внаслідок їх експлуатації сумірно із ударною в'язкістю (рис. 7), тобто чутливий інформативний параметр стану металу, за яким можна оцінювати деградацію властивостей матеріалу як в лабораторних умовах, так і під час поточно-го технічного діагностування стану матеріалів експлуатованих конструкцій.

Водночас можна зауважити, що поряд із меншою деградацією  $KCV$  сталей нафтопроводів, які зазнавали впливу залишкової води, їх поляризаційний опір  $R_p$

змінюється сильніше, ніж сталей газопроводів. Тому для ЕХ вимірювань важливо також вибрати корозивне середовище. Якщо матеріал експлуатують у певному середовищі, то це ще не означає, що саме його слід обирати, оскільки переваги можуть мати ті модельні, які забезпечать вищу чутливість в оцінюванні деградації. Тут необхідно враховувати, що внаслідок взаємодії поверхні з електролітом утворюються, як правило, поверхневі плівки з певними бар'єрними властивостями, що спотворюватимуть ЕХ відклик на зміну стану самого матеріалу внаслідок експлуатації. Зауважимо, що ЕХ методами можна також діагностувати зміну стану матеріалів, що експлуатують у неактивному середовищі.

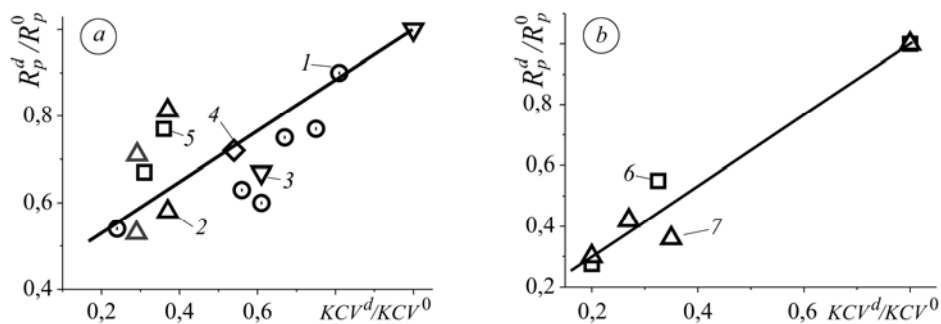


Рис. 7. Кореляція між відносним спадом ударної в'язкості  $KCV$  експлуатованих сталей магістральних газо- (а) і нафтопроводів, великоємного резервуару зберігання нафти (б) та відносним спадом їх поляризаційного опору  $R_p$  у модельному розчині водного конденсату (17Г1С, X52, НВТС), розчині NS-4 (X60, X70) та у модельному розчині залишкової води (10ГС, Ст3сп): 1 – 17Г1С; 2 – X52; 3 – X60; 4 – X70; 5 – НВТС; 6 – 10ГС; 7 – Ст3сп.

Fig. 7. Correlation between relative decrease of impact strength  $KCV$  of exploited steels of main gas (a) and oil pipelines, large tank for oil storage (b) and relative decrease of their polarization current,  $R_p$ , in model solution of water condensate (17Г1С, X52, low-carbon steel – НВТС), NS-4 solution (X60, X70) and model solution of residual water (10ГС, Ст3сп): 1 – 17Г1С; 2 – X52; 3 – X60; 4 – X70; 5 – НВТС; 6 – 10ГС; 7 – Ст3сп.

Під час використання ЕХ методу для визначення проникливості водню маємо чітку кореляцію між  $j_{cr}$  і опором ВО сталі  $\psi_H$  (див. рис. 2). З іншого боку, внаслідок експлуатації опір сталей ВО суттєво падає [15–20]. Тому слід очікувати і зниження характеристики  $j_{cr}$ , що підтверджують результати випроб теплотривких сталей 10Г2М і 12Х1МФ (рис. 8а) [33]. Це вказує на хороші перспективи використання цієї ЕХ характеристики для неруйнівного контролю стану експлуатованого металу.

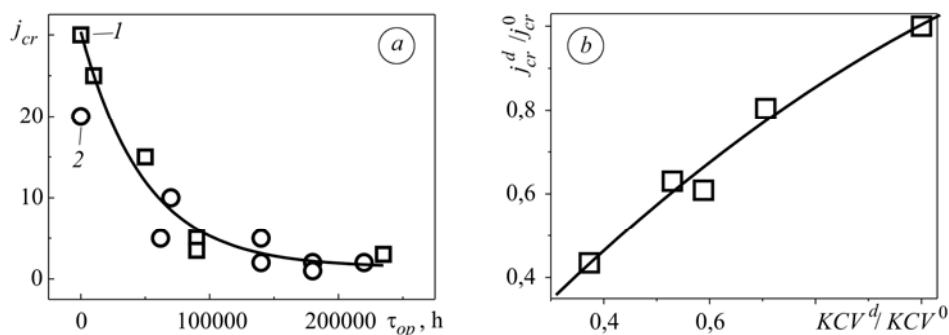


Рис. 8. Залежність критичного струму  $j_{cr}$  від тривалості експлуатації  $\tau_{op}$  (а) теплотривких сталей 10Г2М (1) і 12Х1МФ (2), а також кореляція між відносними спадами критичного струму  $j_{cr}$  сталі 17ГС та її ударної в'язкості  $KCV$  (б) для різного часу експлуатації.

Fig. 8. Dependence of critical current,  $j_{cr}$ , on operation time,  $\tau_{op}$ , (a) of the heat resistance 10Г2М (1) and 12Х1МФ (2) steels and also correlation between relative decrease of the critical current,  $j_{cr}$ , and  $KCV$  (b) for different service times.



На прикладі трубної сталі 17Г1С апробували методику прогнозування спаду ударної в'язкості металу експлуатованих 30 і 40 років труб магістрального газогону за зміною значень  $j_{cr}$ , які відповідали появі за візуального обстеження поверхневого мікророзтріскування на полірованій поверхні сталі після 6 h її електролітичного наводнювання [22]. Виявлено, що експлуатація суттєво знижує і ударну в'язкість сталі, і рівень  $j_{cr}$ . Запропоновану методику модернізували, використовуючи для реєстрації мікротріскування метод акустичної емісії, і отримали чітку кореляцію для трубної сталі між характеристиками впливу експлуатації на струм  $j_{cr}$  і її опір крихкому руйнуванню *KCV* (рис. 8b).

## ВИСНОВКИ

Висвітлено методичні особливості консервативного оцінювання впливу експлуатаційних чинників (рівень та вид експлуатаційних навантажень, ППД, ЕХ макронеоднорідність відповідальних конструкцій, корозивно-наводнювальні і біоактивні середовища) на корозійну деградацію відповідальних конструкцій. Запропоновано методику використання показників стаціонарних і нестаціонарних електрохімічних процесів для прогнозування опору сталей корозійно-механічному руйнуванню, а також ефективності інгібіторів і протекторів для їх захисту від корозії і корозійно-механічного руйнування.

Виявлено суттєве зниження поляризаційного опору і критичного струму електролітичного наводнювання внаслідок тривалої експлуатації конструкційних сталей. Отримано кореляцію між зміною через експлуатаційну деградацію ударної в'язкості сталей нафтогазопроводів, з одного боку, а з іншого – їх поляризаційного опору. Отже, певні ЕХ показники є чутливими інформативними параметрами стану металу, які можна використовувати для оцінювання деградації їх механічних властивостей як у лабораторних умовах, так і під час поточного технічного діагностування експлуатованих конструкцій.

*РЕЗЮМЕ.* Рассмотрена возможность использования электрохимических (ЭХ) подходов к анализу технического состояния конструкционных металлических материалов на стадиях проектирования и их длительной эксплуатации в коррозионно-наводороживающих средах. Установлено, что, анализируя влияние напряжений на интенсивность коррозионных повреждений, важно учитывать нестационарные ЭХ процессы взаимодействия металла свежedefормированной поверхности со средой, что является основой для прогнозирования коррозионной стойкости, коррозионно-усталостной прочности и сопротивления кавитации, а влияние водорода на свойства сталей предпочтительнее определять при наводороживании напряженного металла, особенно в области пластических деформаций. Проанализировано влияние эксплуатационных факторов (длительности эксплуатации, абсорбированного водорода, контактной коррозии, макрогальванопар, биоактивной среды) на интенсификацию коррозионного и коррозионно-механического разрушения сталей. Показана возможность применения методов стационарной и нестационарной электрохимии для прогнозирования эффективности протекторной и ингибиторной защиты сталей нагруженных конструкций. Обоснована эффективность определенных ЭХ характеристик для оценки эксплуатационной деградации механических свойств.

*SUMMARY.* The use of the electrochemical (EC) approaches to the analysis of the technical state of structural metal materials at the stages of design and their long-term service in corrosion-hydrogen environments is considered. It is important when analyzing the stresses effect on the intensity of corrosion damages to take into account the non-stationary EC processes of metal interaction with environment, which is the base for prediction of the corrosion resistance, corrosion-fatigue strength and cavitation resistance. It is preferable to evaluate the effect of hydrogen on the properties of steels under hydrogenation of the stressed metal, especially in the range of plastic deformation. The influence of operation factors (service time, adsorbed hydrogen, contact corrosion, macrogalvanic couples, bioactive medium) on the intensity of corrosion and corrosion-mechanical fracture of steels is shown. The possibility of use of the method of stationary and non-stationary electrochemistry for prediction of the

effectiveness of protector and inhibitor protection of steels of loaded structures is demonstrated. The effectiveness of certain EC characteristics usage for the evaluation of in-service degradation of the mechanical properties is substantiated.

1. *Nykyforchyn H. M., and Student O. Z.* Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels // Proc. 16<sup>th</sup> European Conf. of Fracture “Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures”. – Alexandroupolis: Springer, 2006. – P. 1011–1012.
2. *Effect of high-temperature degradation of heat-resistant steel on mechanical and fractographic peculiarities of fatigue crack growth / O. Z. Student, W. Dudzinski, H. M. Nykyforchyn, and A. Kaminska // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 34, № 4. – С. 49–58.*  
(*Student O. Z., Dudziński W., Nykyforchyn H. M., and Kamińska A.* Effect of high-temperature degradation of heat-resistant steel on the mechanical and fractographic characteristics of fatigue crack growth // Material Science. – 1999. – 34, № 4. – P. 499–508.)
3. *Деградація зварних з’єднань парогонів теплоелектростанцій у наводнювальному середовищі / Г. М. Никифорчин, О. З. Студент, І. Р. Дзіоба та ін. // Там же. – 2004. – 40, № 6. – С. 105–110.*  
(*Nykyforchyn H. M., Student O. Z., Dzioba I. R. et al* Degradation of welded joints of steam pipelines of thermal electric power plants in hydrogenating media // Ibid. – 2004. – 40, № 6. – P. 836–843.)
4. *Ланчаков Г. А., Степаненко А. И., Пашков Ю. И.* Влияние времени эксплуатации на ресурс прочности трубопроводов // Газовая промышленность. – 1994. – № 3. – С. 11–12.
5. *Пенкин А. Г., Терентьев В. Ф., Маслов Л. Г.* Оценка степени дегрдации механических свойств и остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости // [www.sds.ru/articles/degradation/index.html](http://www.sds.ru/articles/degradation/index.html), 2004.
6. *Krasowsky A. Y., Dolgiy A. A., and Torop V. M.* Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation // Proc. “Charpy Centary Conference”, Poitiers (France). – 2001. – Vol. 1. – P. 489–495.
7. *Чувильдеев В. Н.* Влияние старения на эксплуатационные свойства сталей магистральных газопроводов // Сб. тр. науч.-практ. сем. “Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов” / Под общ. ред. Б. В. Будзуляка, А. Д. Седых. – Н. Новгород: Университетская книга, 2006. – С. 18–67.
8. *Лебедев А. А.* Новые характеристики деградации материала на стадии развития рассеянных повреждений // Техн. диагностика и неразр. контроль. – 2008. – №4. – С. 35–44.
9. *Поляков С. Г.* Применение электрохимических методов при коррозионном мониторинге трубопроводного транспорта // Там же. – 1998. – № 4. – С. 31–36.
10. *Цирульник О., Криль Я., Генега Б.* Особливості протекторного захисту навантаженої низьколегованої сталі від корозійно-водневої деградації в умовах її контактної корозії // Вісник Терноп. держ. техн. ун-ту. – 2003. – 8, № 1. – С. 30–35.
11. *Вплив циклічних напружень на електрохімічну корозію сталі в водних середовищах / Г. М. Никифорчин, О. М. Романів, Б. Я. Генега, О. Т. Цирульник // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3. – Т. 1. – С. 63–66.*
12. *Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyrlunyk et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 39, № 3. – С. 113–117.*  
(*Zagórski A., Matysiak H., Tsyrlunyk O. T. et al.* Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel // Material Science. – 2004. – 39, № 3. – P. 421–433.)
13. *Коррозия: Справ. изд. под ред. Л. Л. Шраера / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.*
14. *Захарчук В. Г., Никифорчин Г. М., Цирульник О. Т.* Корозійно-механічне руйнування низьколегованих сталей з різним вмістом сірки в морській воді // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2004. – С. 777–780.
15. *Оцінювання залишкової довговічності ділянки магістрального газопроводу “Уренгой–Помари–Ужгород” / О. Є. Андрейків, О. В. Гембара, О. Т. Цирульник та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 2. – С. 103–110.*  
(*Andreikiv O. E., Hembara O. V., Tsyrlunyk O. T., and Nyrkova L. I.* Evaluation of the residual lifetime of a section of a main gas pipeline after long-term operation // Material Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 231–238.)

16. Крижанівський С. І., Никифорчин Г. М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Наук-техн. пос. у 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: Івано-Франк. нац. техн. ун-т нафти і газу, 2011. – 455 с.
17. Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, Д. Ю. Петрина та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – **42**, № 5. – С. 97–104.  
(*Tsyurulnyk O. T., Nykyforchyn H. M., Petryna Yu. D. et al. Hydrogen degradation of steels in gas mains after long period of operation // Material Science. – 2007. – 42, № 5. – P. 708–717.*)
18. Effect of the long-term service of the gas pipeline on the properties of the ferrite–pearlite steel / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyurulnyk et al. // Mat. and Corr. – 2009. – № 9. – P. 716–725.
19. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyurulnyk et al. // Engng. Failure Analysis. – 2010. – **17**. – P. 624–632.
20. Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – **39**, № 2. – С. 125–126.  
(*Tsyurulnyk O. T., Nykyforchyn H. M., Zvirko O. I., and Petryna D. Yu. Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline // Material Science. – 2004. – 39, № 2. – P. 302–304.*)
21. Lunarska E. Application of hydrogen permeation technique for estimation of gradual hydrogen induced degradation of steel // Proc. Int. Conf. Environm. Degradation of Engng. Mater. – Gdańsk-Jurata (Poland), 1999. – Gdańsk: Gdańskie Towarzystwo Naukowe, 1999. – P. 32–37.
22. Цирульник О. Т., Реценко І. О. Діагностування експлуатаційної деградації конструкційних сталей тривалої експлуатації за їх схильністю до водневого мікророзтріскування: Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин” // Зб. наук. статей. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2012. – С. 141–144.
23. Фізико-хімічна механіка матеріалів / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: НАН України, Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка, 2010. – 448 с.
24. Патент 29083 України, МПК (2006), G01N 17/00. Спосіб визначення опору сталей корозійно-механічному руйнуванню / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, Н. В. Крет. – Опубл. 10.01.2008; Бюл. № 1.
25. Хома М. С. Роль процесів репасивації в схильності сталей та сплавів до корозійної втоми // Вісник Терноп. держ. техн. ун-ту. – 2003. – № 1. – С. 26–30.
26. Ricman R. H., Mc Naughton W. P. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metal // Wear. – 1990. – № 140. – P. 63–82.
27. A new method for prediction of inhibitor protection against corrosion fatigue initiation in steels / H. M. Nykyforchyn, M. Schaper, O. T. Tsyurulnyk et al. // Proc. of 6<sup>th</sup>. Int. Fatigue Congress “Fatigue-96”. – Berlin: Pergamon Press, 1996. – Vol. 1. – P. 679–684.
28. Никифорчин Г., Цирульник О., Генега Б. Особливості протекторного захисту від корозії навантажених низьколегованих сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4. – Т. 1. – С. 360–364.
29. Цирульник О. Т. Оцінка деградації властивостей як характеристика технічного стану матеріалів конструкцій тривалої експлуатації // Техн. диагностика и неразр. контроль. – 2009. – № 2. – С. 36–41.
30. Деградація властивостей сталей магістральних газопроводів упродовж їх сорокарічної експлуатації / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, Д. Ю. Петрина, М. І. Греділь // Проблемы прочности. – 2009. – № 5. – С. 66–72.
31. Nykyforchyn H. M., and Tsyurulnyk O. T. In-service degradation diagnostics of low-alloyed steels and aluminium alloys properties by electrochemical methods // Ultrasound. – 2009. – **64**, № 1. – P. 46–49.
32. Lunarska E., Nikiforow K., and Tsyurulnyk O. T. Susceptibility of steels exploited in the water-steam environment to hydrogen induced cracking // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – **39**, № 6. – С. 97–102.

Одержано 22.05.2013