

МАШИНИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

УДК 620.191.33

МЕТОДИКА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВЗАЄМОДІЇ ДЕФОРМОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛУ ТРУБОПРОВОДІВ З ВОДЕНЬВМІСНИМИ СЕРЕДОВИЩАМИ

І.М. Дмитрах, А.М. Сиротюк, Р.Л. Лецак, О.Л. Лутицький

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5,
тел. (032) 2631400; e-mail: syrotyuk@ipm.lviv.ua*

Запропоновано нову методика та технічні засоби для досліджень особливостей наводнювання та визначення об'ємної концентрації водню у трубопровідних сталях, яка базується на використанні динамічної електрохімічної лабораторії VoltaLab40 виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція).

Досліджувався процес наводнювання конструкційних сталей трубопроводів, що використовуються для транспортування воденьвмісних продуктів, під якими розуміється, в першу чергу, газоподібний водень, а також потенційно воденьвмісні середовища, тобто такі, які за певних умов у разі взаємодії з деформованим металом можуть виділяти водень як продукт відповідних фізико-хімічних реакцій (наприклад, водні середовища, нафтопродукти тощо).

Запропонована методика має ряд особливостей. В першу чергу це моделювання ситуації вільно кородуючої системи, яка відображає процес наводнювання досліджуваних конструкційних сталей у реальних умовах експлуатації. Оскільки досягти стабільних (усталених) умов наводнювання при потенціалі корозії складно, було використано наступну процедуру. Спочатку зразки наводнювали за деякого постійного потенціалу поляризації $E_{cath} = const$, який є дещо негативніший, ніж потенціал вільної корозії для даної сталі. Після цього наводнений метал окислювали в 0,2 М розчині NaOH (рН 12,4) за анодного потенціалу $E_{anodic} = +168$ мВ (SCE) впродовж визначеного проміжку часу τ_{dis} , і на підставі одержаної кривої розраховували загальну кількість абсорбованого металом водню.

Приклад реалізації запропонованої методики проілюстровано на зразках зі сталі 20. Дослідження проведено у спеціальному водному розчині NS4, що моделює підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (рН 6,7).

Наведено опис розробленої методики та технічних засобів для дослідження процесів наводнювання конструкційних сталей. Запропоновано та апробовано нові спеціальні зразки для досліджень наводнювання металу в умовах прикладення механічних напружень розтягу $\sigma = \sigma_{exp}$, які виникають в стінці труби під час її експлуатації з внутрішнім тиском p_{exp} .

Ключові слова: трубопровідні сталі; водневе окрихчення матеріалу; наводнювання металу; катодна поляризація; об'ємна концентрація водню; механічне навантаження.

Предложена новая методика и технические средства для исследований особенностей наводороживания и определения объемной концентрации водорода в трубопроводных сталях, которая базируется на использовании динамической электрохимической лаборатории VoltaLab40 производства Radiometer Analytical SAS (Франция).

Исследован процесс наводороживания конструкционных сталей трубопроводов, которые используются для транспортирования водородосодержащих продуктов, под которыми понимается, в первую очередь, газообразный водород, а также потенциально водородосодержащие среды, то есть такие, которые при определенных условиях при взаимодействии с деформированным металлом могут выделять водород как продукт соответствующих физико-химических реакций (например, водные среды, нефтепродукты и т.п.).

Предложенная методика имеет ряд особенностей. В первую очередь это моделирование ситуации свободно корродирующей системы, которая отображает процесс наводороживания исследуемых конструкционных сталей в реальных условиях эксплуатации. Поскольку достичь стабильных (установившихся) условий наводороживания при потенциале коррозии сложно, была использована следующая процедура. Сначала образцы наводороживали при некотором постоянном потенциале поляризации $E_{cath} = const$, который был несколько отрицательнее, чем потенциал свободной коррозии данной стали. После этого наводороженный металл окисляли в 0,2 М растворе NaOH (рН 12,4) при анодном потенциале $E_{anodic} = +168$ мВ (SCE) на про-

тяженні определенного отрезка времени τ_{dis} , и на основании полученной кривой рассчитывали общее количество абсорбированного металлом водорода.

Пример реализации предложенной методики осуществлен на образцах из стали 20. Исследования проведены в специальном водном растворе NS4, который моделирует подземные воды в условиях нейтральных грунтов (рН 6,7).

Приведено описание разработанной методики и технических средств для исследования процессов наводороживания конструкционных сталей. Предложены и апробированы новые специальные образцы для исследований наводороживания металла в условиях приложения механических напряжений растяжения $\sigma = \sigma_{exp}$, которые возникают в стенке трубы при ее эксплуатации с внутренним давлением p_{exp} .

Ключевые слова: трубопроводные стали; водородное охрупчивание металла, катодная поляризация, объемная концентрация водорода, механическое нагружение.

The new technique and technical means were applied to study hydrogenation peculiarities and determination of hydrogen volume concentration in pipe steel; the volume concentration study is performed on the basis of dynamic electrochemical laboratory VoltaLab40 (manufacturer – Radiometer Analytical SMS, France). The hydrogenation process of pipeline structural steels, used for transmission of hydrogen-containing products, was studied. This is gaseous hydrogen and other potentially hydrogen-containing media, able to generate hydrogen when interacting with deformed metal; hydrogen becomes the result product of physical-chemical reactions (for example, aqueous media, oil products, etc.). The proposed method is characterized by a few special features. First of all, it is modeling of a free corroding system, which reflects the hydrogenation process of steels in real operating conditions. As it is difficult to achieve the stable condition of hydrogenation under corrosion potential, the following procedure was employed: first, the samples were hydrogenated at some constant potential of polarization $E_{cath} = const$, which is slightly more negative than the corrosion potential. Then the hydrogenated metal was oxidized in 0.2 M solution of NaOH (pH 12.4) under anodic potential $E_{anodic} = +168 \text{ mV (SCE)}$ during some defined time τ_{dis} . On the basis of the received curve, the total amount of absorbed hydrogen was calculated. An example of the method realization was made on the specimens with steel 20. The study was conducted in special solution NS4, which models the underground water for neutral soils (pH 6.7). The description of the developed method and technical means were presented. New special samples for study of metal hydrogenation under mechanical tensile stress having been applied, were proposed and verified. Such tests reflect the effect of tensile stress $\sigma = \sigma_{exp}$, which arises in the pipe wall under operational internal pressure p_{exp} .

Keywords: pipeline steels; hydrogen embrittlement of metal; metal hydrogenation; cathode polarization; hydrogen volume concentration; mechanical loading.

Вступ. Більшість відповідальних трубопроводів різноманітного призначення вже вичерпали свій розрахунковий експлуатаційний ресурс, або на межі цього [1, 2]. Під час їх тривалої експлуатації можливі старіння металу, локальна корозія поверхонь труб і, як наслідок, їх руйнування зі значними негативними економічними та екологічними наслідками. Втрата робоздатності елементів трубопроводів зумовлена, в основному, корозією зовнішньої поверхні через порушення її протикорозійного захисту [2]. Корозія внутрішньої поверхні властива промисловим нафто- та газопроводам, які транспортують високоагресивні середовища [3], проте присутні і в очищеному газі у незначній кількості волога, солі, органічні речовини, CO₂, сірковмісні речовини можуть ініціювати та пришвидшувати її [2].

Втрату робоздатності відповідальних елементів трубопроводів після їх тривалої експлуатації може спричинити деградація властивостей металу в об'ємі стінки труби. Це найвідчутніше проявляється на тривало експлуатованих об'єктах нафтогазового комплексу (локальні та магістральні трубопроводи, резервуари для зберігання нафти та нафтопродуктів) у зниженні опору крихкому руйнуванню та водневому розтріскуванню низьколегованих та вуглецевих сталей [4–6]. Прямим доказом негативного впливу середовища на деградацію металу цих об'єктів були нижчі корозійні, механічні та корозійно-механічні характеристики металу, вирізаного з низу труби [4, 5] чи низу стінки резервуару [6], внутрішня поверхня яких контактувала під час експлуатації з залишковою

водою. Оскільки йдеться про деградацію в об'ємі металу, а не лише поверхні, яка контактувала з агресивним середовищем, то такий вплив можна пов'язувати лише з дією водню, що виділяється внаслідок корозійно-механічних процесів руйнування матеріалів з урахуванням інтенсивності цього процесу та здатний проникати у сталь на глибину, сумірну з товщиною стінки труби [5]. Подібний підхід оцінювання водневої деградації тривало експлуатованих сталей доцільний і для магістральних газопроводів, але тут постає питання про чутливість різних показників, які можна було б використовувати для визначення його робоздатності чи залишкового ресурсу до деградації металу [1, 7].

У зв'язку з цим розроблення методик для електрохімічних досліджень особливостей наводнення матеріалів та визначення об'ємної концентрації водню у конструкційних сталях є актуальною науковою задачею і має важливе прикладне значення.

Аналіз сучасних досліджень і публікацій.

На сьогоднішній день загальновідомим є факт неоднозначності та різноманітності впливу водню на механічні властивості конструкційних металів і сплавів залежно від класу матеріалу, а також умов випробувань. Це підтверджено великою кількістю літературних даних (див. наприклад, оглядову статтю [8]), однак, не зважаючи на це, все ще не вироблено достатньо повних уявлень про весь спектр фізичних механізмів руйнування металів у присутності водню [9–11].

Зокрема, різноманітні погляди на домінуючий механізм водневого руйнування матеріалів обговорюються і дискутується у підсумовуючих працях [9–12]. Грунтуючись на мікроскопічному та макроскопічному підходах запропоновано ряд моделей [9, 10] руйнування металів у присутності водню, а також зроблено спроби пояснити відомі результати експериментальних досліджень. Нижче наведено деякі з них, описано їх переваги чи недоліки.

Модель тиску водню була запропонована на ранніх стадіях дослідження проблеми впливу водню на метали. Вона пояснює явище, так званого, водневого окрихчення як ефект дії високого тиску, що створюється в результаті утворення молекулярного водню в порожнинах пор, тріщин та інших дефектів. Ця модель не може пояснити залежність окрихчення металу від швидкості деформування, особливо, у випадку, коли випробування проводяться з дуже низькою швидкістю деформації.

Адсорбційна модель побудована на постулаті, що водень адсорбується на поверхні металу, що призводить до пониження поверхневої енергії матеріалу. Обмеження цієї моделі полягає в тому, що вона не враховує дифузію водню та його концентрацію у пластично деформованих зонах матеріалу, які існують біля тріщиноподібних концентраторів напружень. Як наслідок, ця модель не може пояснити морфологічних змін поверхні руйнування при поширенні тріщини, яка під дією водню змінюється від ямкового до квазісколу.

Гібридні моделі. Ці моделі грунтуються на факті, що певні метали здатні утворювати з воднем хімічні сполуки – гібриди. У цьому випадку утворюються тверді й крихкі фази, які зумовлюють окрихчення металу. Однак багато конструкційних металів не утворюють стійких гібридів [12], і дана модель має специфічне, обмежене застосування.

Модель локалізованої пластичності. Ця модель ґрунтується на припущенні, що присутність надзвичайно високої концентрації водню, який розчинений у кристалічній гратці матеріалу перед вершиною тріщини, сприяє полегшеному протіканню деформації матеріалу на мікроструктурному рівні. Ця модель має декілька слабких сторін. Основним недоліком є те, що не враховується деформація кристалічної гратки, а також є труднощі з поясненням явища локалізації пластичних деформацій.

Декогезивна модель пропонує пояснення прискореного розвитку тріщиноподібних дефектів під впливом водню явищем послаблення міжатомних зв'язків у матеріалі перед вершиною тріщини, що поширюється. Модель не може пояснити процесів утворення (зародження) тріщин на деформованій поверхні матеріалу.

На підставі вищезазначеного в сучасній літературі сформувалось установлене твердження [9, 11], що прискорене руйнування металів у присутності водню це, найімовірніше, явище, яке визначається одночасно кількома взаємопов'язаними або незалежними фізичними механізмами, ніж деяким одним – домінуючим.

Це експериментально обґрунтовано, оскільки відомі факти [11] протікання різних за фізичною суттю процесів, спричинених присутністю водню в металі, для одного і того ж матеріалу, але в різних умовах випробувань.

Слід зауважити, що при розгляді впливу водню на механічну поведінку металів є принципово важливою класифікація об'ємів матеріалу, що розглядаються. Вона визначає методологічні підходи, що повинні бути застосовані для певних випадків. Так, оцінювання водневої деградації матеріалу в мікрооб'ємах (елементи структури, поодинокі кристали) здійснюється за підходами фізики твердого тіла. Зміна властивостей матеріалу в мезооб'ємах (локальні об'єми матеріалу біля тріщин та концентраторів напружень) може бути ефективно описана за параметрами механіки руйнування матеріалів. Механічні властивості макрооб'ємів матеріалу в умовах дії водню визначаються стандартними механічними характеристиками та параметрами опору матеріалу втомному навантаженню.

Використовуючи наведену вище класифікацію, узагальнене представлення впливу водню на механічну поведінку конструкційних металічних матеріалів може бути проілюстровано схемою наведеною на рис. 1. Слід зауважити, що таке подання є дещо спрощеним. Фізико-механічні аспекти процесу руйнування можуть бути деталізовані лише для даного класу матеріалів у заданих (фіксованих) умовах випробування. Це зумовлено змінною фізичної природи впливу водню, кінетичними ефектами процесу руйнування та іншими взаємопов'язаними чинниками [13–19].

Формулювання цілей статті

Метою цієї роботи було розроблення методики для досліджень особливостей взаємодії деформованих поверхонь металу трубопроводів з воденьвмісними середовищами.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних *задач*:

розробити методіку електрохімічного наводнення конструкційних металів та визначення концентрації водню в матеріалі;

розробити відповідні технічні засоби та устаткування для електрохімічного визначення концентрації водню в матеріалі.

Об'єкт дослідження: процес наводнення конструкційних сталей трубопроводів, що використовуються для транспортування воденьвмісних продуктів, під якими розуміється, в першу чергу, газоподібний водень, а також потенційно воденьвмісні середовища, тобто такі, які за певних умов при взаємодії з деформованим металом можуть виділяти водень як продукт відповідних фізико-хімічних реакцій (наприклад, водні середовища, нафтопродукти тощо).

Предмет дослідження: параметри наводненості конструкційних трубопровідних сталей.

Методи дослідження – поєднання експериментальних методів фізичної хімії, механіки матеріалів та матеріалознавства.

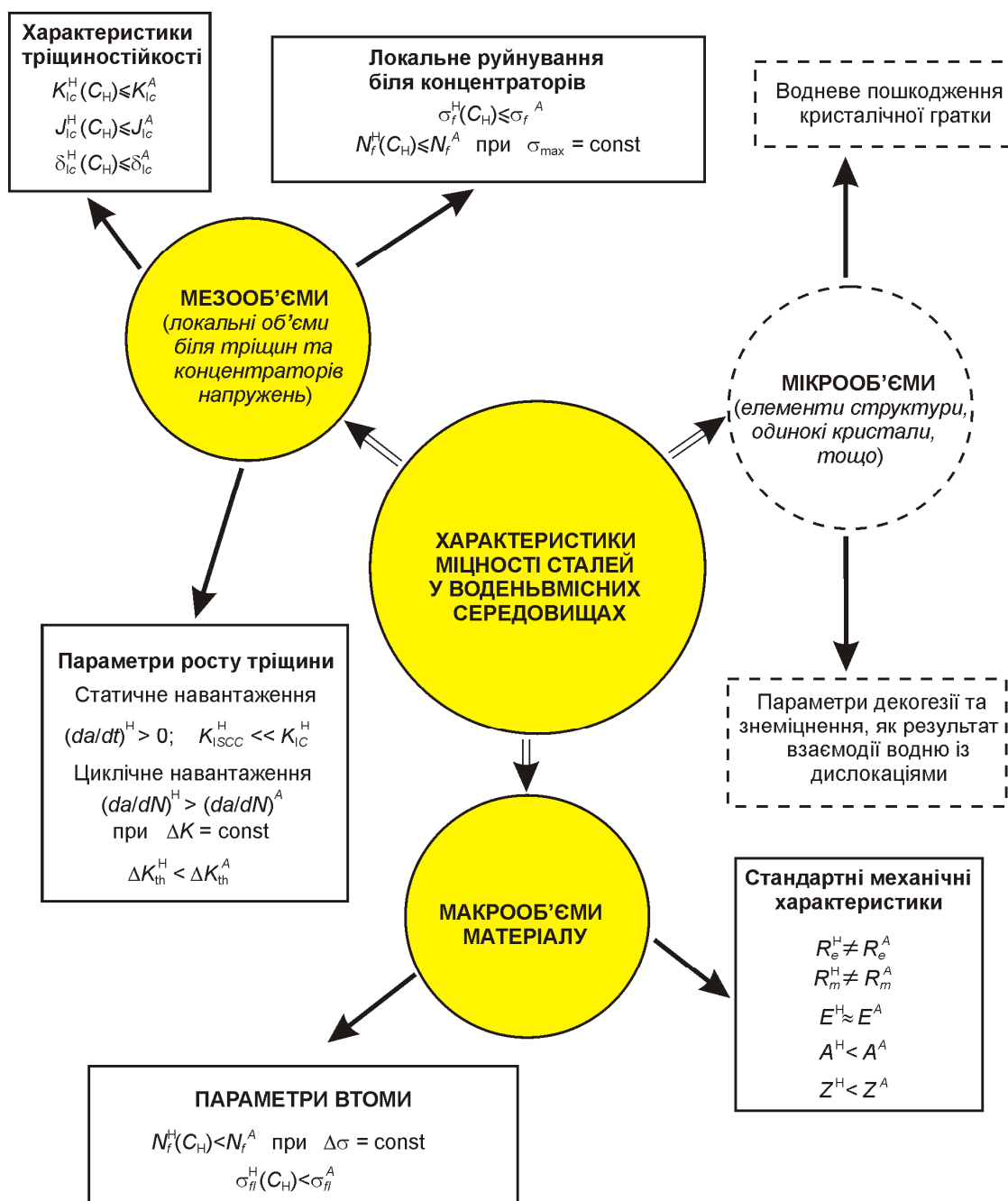


Рисунок 1 – Вплив водню на механічну поведінку конструкційних металічних матеріалів (індекси H та A відносяться відповідно до випробувань у водні та повітрі; C_H – концентрація водню в об'ємі матеріалу)

Виклад основного матеріалу. Запропонована нами методика для досліджень особливостей взаємодії деформованих поверхонь металу трубопроводів з воденьвмісними середовищами має ряд особливостей. Слід відзначити, що значну кількість недавніх публікацій [20–24] було присвячено обговоренню результатів досліджень, що проводилися з використанням катодного наводнювання сталей при дуже високих поляризаційних струмах. Такий процес не відповідає наводнюванню досліджуваних конструкційних сталей в реальних умовах експлуатації, де фактично існує ситуація вільно кородуючої системи [25]. На цю обставину було звернено увагу в роботі [24].

Враховуючи цей факт, а також те, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання при потенціалі корозії є важко, нами була використана така процедура. Зразки наводнювалися за деякого постійного потенціалу поляризації $E_{cath} = const$, який є дещо негативніший, ніж потенціал вільної корозії для даної сталі. Наприклад, для сталі 20 у моделі ґрунтової води NS4 [26]: $E_{cath} = -1000$ мВ (SCE) і $E_{corr} = -800$ мВ (SCE).

Процес наводнювання контролювався шляхом реестрування в часі катодного поляризаційного струму $I_{cath}(\tau)$, як це показано на

рис. 2. Загальна кількість утвореного на поверхні водню оцінювалась за співвідношенням:

$$Q_H^{ev} = \int_0^{\tau_{exp}} I_{cath}(\tau) d\tau \quad \text{при } E_{cath} = \text{const.} \quad (1)$$

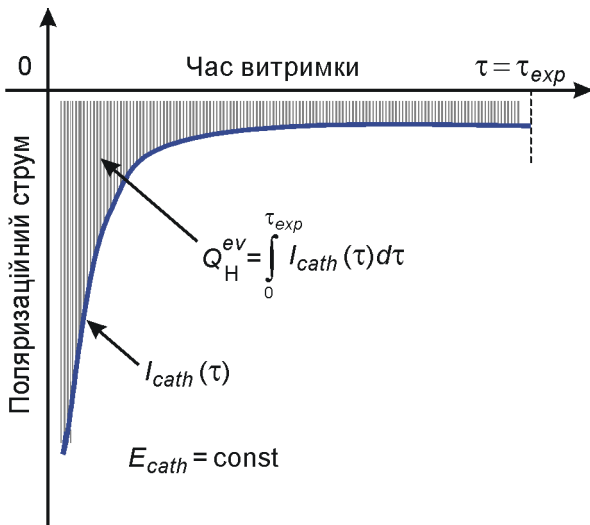


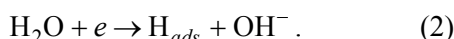
Рисунок 2 – Схема визначення загальної кількості утвореного на поверхні зразка водню за умов катодної поляризації

Дослідження проводилися у згаданому вище спеціальному водному розчині NS4, що імітує підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (рН 6,7). Хімічний склад цього середовища наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад розчину NS4 (грам/літр) [26]

NaHCO ₃	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂ · H ₂ O
0,483	0,120	0,137	0,131

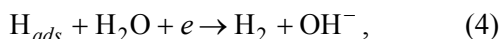
Електрохімічний процес утворення водню на поверхні сталі в деаерованому розчині з близьким до нейтрального рН реалізується через реакцію електрохімічного розкладу молекули води [22]:



Адсорбовані атоми водню послідовно рекомбінують у молекули водню H₂ шляхом хімічної реакції:



або електрохімічної реакції:



чи можуть абсорбуватись сталлю:



Концентрація абсорбованих атомів водню при катодній поляризації залежить від механізмів рекомбінації атомів водню. Коли домінує хімічна реакція (3), прикладення катодної поляризації спричиняє зростання інтенсивності утворення водню і тим самим, зростання кількості водню, що проник у сталь. Концентрація абсорбованих атомів водню буде зростати зі зростанням потенціалу катодної поляризації. У

випадку, коли домінує електрохімічна реакція (4), катодна поляризація спричиняє утворення атомів водню через реакцію (2) і одночасно спричиняє зростання кількості рекомбінованих атомів водню згідно реакції (4). Таким чином, катодна поляризація спричиняє генерування атомів водню, а також їх рекомбінацію.

Концентрація водню в металі визначалась за методом, запропонованим у роботі [27] на основі впливу водню на реакцію окислення сталі в умовах анодної поляризації. При цьому була використана стандартна триелектродна електрохімічна комірка.

Процес окислення наводненого металу здійснювався в 0,2 М розчині NaOH (рН 12,4) при анодній поляризації $E_{anodic} = +168$ мВ (SCE – насичений каломельний електрод) впродовж визначеного проміжку часу τ_{dis} (див. рис. 3). Загальна кількість абсорбованого металом водню визначалась як:

$$Q_H^{abs} = \int_0^{\tau_{dis}} [I_H(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau \quad (6)$$

при $E_{anodic} = \text{const.}$

Тут $I_H(\tau)$ – функція анодного поляризаційного струму наводненого зразка; $I_{ref}(\tau)$ – функція анодного поляризаційного струму не-наводненого зразка.

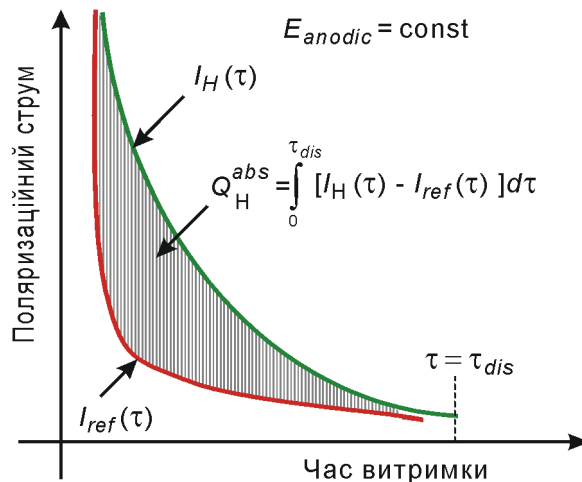


Рисунок 3 – Схема визначення загальної кількості абсорбованого металом водню

Концентрація водню в металі розраховувалась за формулою:

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFv}. \quad (7)$$

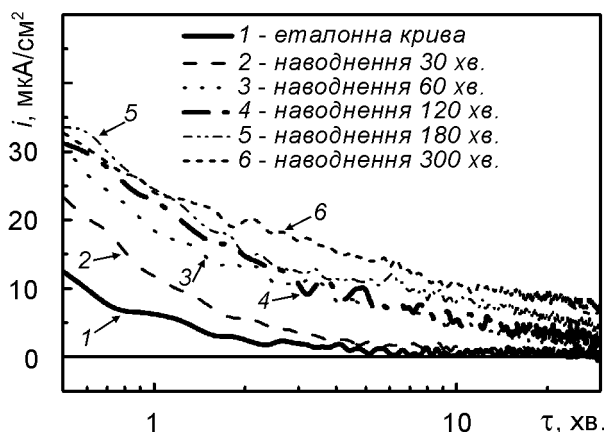
Тут $z = 1$ – кількість електронів, які беруть участь у електрохімічній реакції; $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль – стала Фарадея; v – ефективний об'єм наводненого металу, см³. У цьому випадку концентрація водню C_H буде мати розмірність моль/см³.

Для наочного відображення описаної методики на зразках зі сталі 20 наведено приклад ви-

значення концентрації водню в металі залежно від часу наводнювання (рис. 4). На підставі одержаних експериментальних даних (див. рис. 4) за допомогою формули (7) було визначено зміну концентрації водню C_H залежно від часу наводнювання зразків (рис. 5) та описано такою степеневу залежністю [26]:

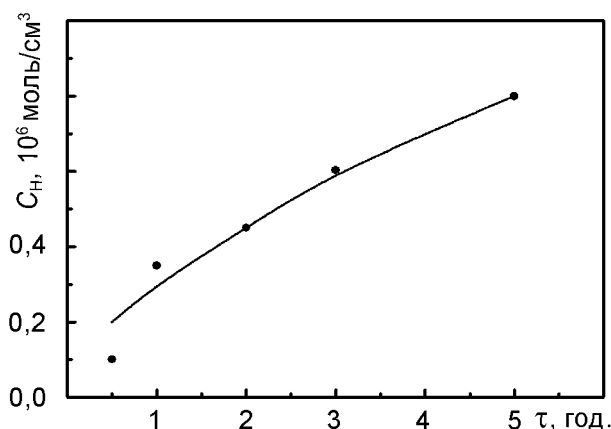
$$C_H = A \cdot 10^{-6} \tau^m \left[\text{моль/см}^3 \right], \quad (8)$$

де $A = 0.28$, $m = -0.65$ деякі константи системи „матеріал – середовище”.



1 – еталонна крива (ненаводнений матеріал);
2 – наводнення впродовж 30 хв.;
3 – наводнення впродовж 60 хв.;
4 – наводнення впродовж 120 хв.;
5 – наводнення впродовж 180 хв.;
6 – наводнення впродовж 300 хв.

Рисунок 4 – Струм окислення водню для зразків зі сталі 20 з різною тривалістю наводнювання



точки – тривалість наводнювання (див. рис. 4);
лінія – опис експериментальних даних степеневу залежністю $C_H = 0,28\tau^{0,65}$

Рисунок 5 – Концентрація водню визначена за формулою (7) для зразків зі сталі 20 з різною тривалістю наводнювання

Співвідношення (8) може бути використано для прогнозного оцінювання концентрації водню C_H у системі „матеріал – середовище” за більших часових баз наводнювання.

На загал, процес наводнювання трубопроводних сталей за заданих умов катодної поляризації характеризували такими параметрами: концентрація водню у металі C_H ; загальна кількість утвореного Q_{ev} та абсорбованого Q_{abs} водню; середнє значення густини катодного струму i_c ; а також коефіцієнтом ефективності проникнення водню в метал $k = Q_{abs}/Q_{ev}$.

Розроблене устаткування та апаратура для електрохімічного визначення концентрації водню в матеріалі. У відділі фізичних основ руйнування та міцності матеріалів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України був розроблений та налагоджений комплекс устаткування для електрохімічних досліджень особливостей наводнювання матеріалів та визначення об’ємної концентрації водню в металі трубопроводів, який базується на динамічній електрохімічній лабораторії VoltaLab40 [28] виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція). Загальний вигляд комплексу представлено на рис. 6. Нижче коротко описані зразки для досліджень та основні компоненти даного комплексу апаратури.

Зразки для досліджень. Зразки для випробувань вирізались безпосередньо з труб, що дало змогу максимально врахувати стан матеріалу в реальному трубопроводі зі сталі 20, у сталні поставки, призначених для заміни пошкоджених ділянок нафтопроводу. Номінальний хімічний склад та стандартні механічні характеристики сталей наведено відповідно у таблицях 2 і 3, а її структура (ферит-перліт) наведена на рис. 7.

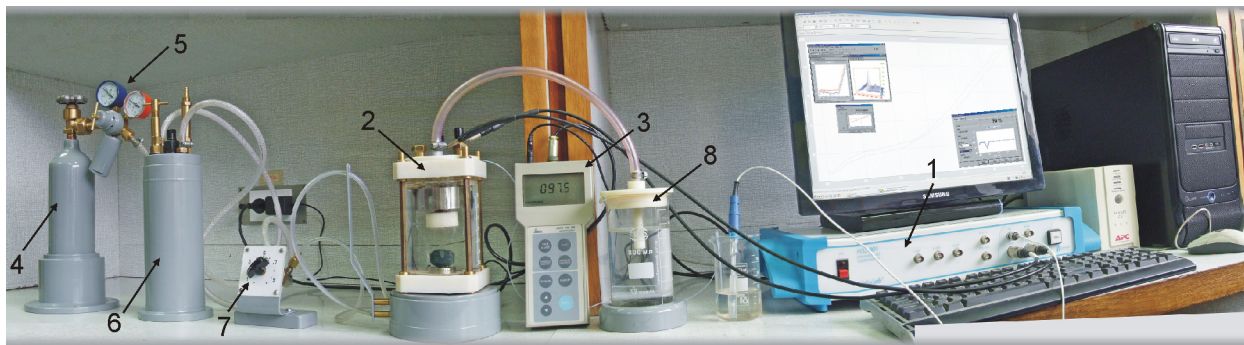
Таблиця 2 – Хімічний склад сталі 20 (мас. %)

Марка сталі	Вміст елементів			
	C	Si	Mn	S
Сталь 20	0,17–0,24	0,17–0,37	0,35–0,65	0,04

Таблиця 3 – Механічні характеристики сталі 20

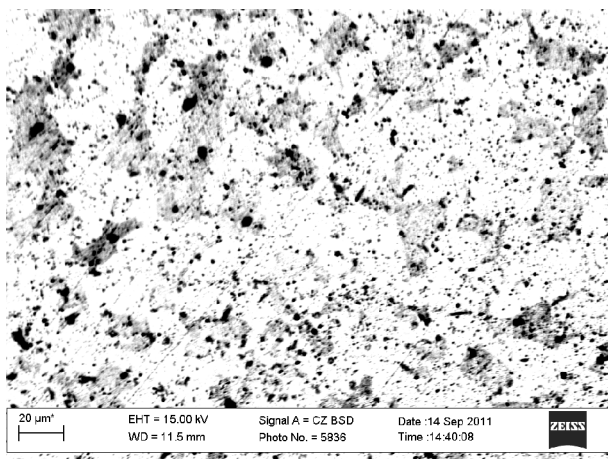
Марка сталі	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Твердість, НВ
Сталь 20	44–54	26	26	156

Для виготовлення зразків з прямолінійної ділянки трубопроводу за допомогою кисневого різача було вирізано сегмент. З метою подальшого виключення чинника термічного впливу на структуру матеріалу, інші операції у ході виготовлення зразків з сегменту труби проводилась методом механічної обробки на металорізальних верстатах з дотриманням всіх швидкісних режимів різання. Для надання сегментові циліндричної форми було розроблено та виготовлено спеціальний пристрій для верстата марки 16K20. За допомогою цього пристрою циліндр був розрізаний на бруски з яких виготовлялись зразки для механічних випробувань.



1 – динамічна електрохімічна лабораторія VoltaLab40 виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція); 2 – універсальна електрохімічна комірка; 3 – киснемір; 4 – газовий балон високого тиску; 5 – понижуючий газовий редуктор; 6 – газовий балон низького тиску; 7 – регулюючий вентиль; 8 – водяний затвор

Рисунок 6 – Загальний вигляд лабораторного комплексу для електрохімічних досліджень особливостей наводнювання трубопровідних сталей та визначення об’ємної концентрації водню у металі



світлі ділянки – ферит; темні ділянки – перліт

Рисунок 7 – Структура сталі 20

Для визначення зміни механічних характеристик даних сталей після поверхневого електрохімічного наводнення використовували традиційні зразки для випробувань при одноосному розтязі згідно з чинним в Україні стандартом ГОСТ 1497–84 [29]. Загальний вигляд та розміри таких зразків наведено на рис. 8. Спочатку відбувалось поверхневе електрохімічне наводнювання зразка за спеціальною процедурою, а після цього здійснювалось механічне випробування.

Для комплексного дослідження поверхневого електрохімічного наводнювання сталей було розроблено спеціальні зразки, придатні для випробувань в універсальній електрохімічній комірці. Вирізані за наведеною вище схемою металеві зразки циліндричної форми (див. рис. 9) заливались у пластмасу холодної полімеризації Latacryn-S. Попередньо перед заливкою, до зразка припаюється провідник з полівінілхлоридною ізоляцією. Як показали попередні експерименти, пластмасу Latacryn-S добре ущільнює як місце пайки, так і край зразка по периметру і, окрім цього, є інертною до зміни складу середовища для електрохімічних досліджень.

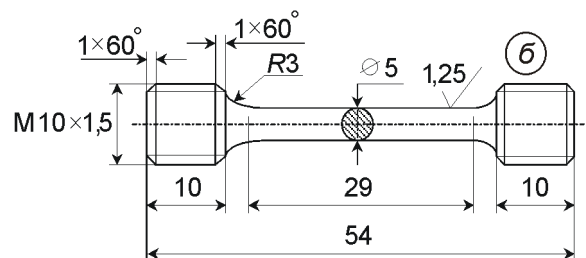


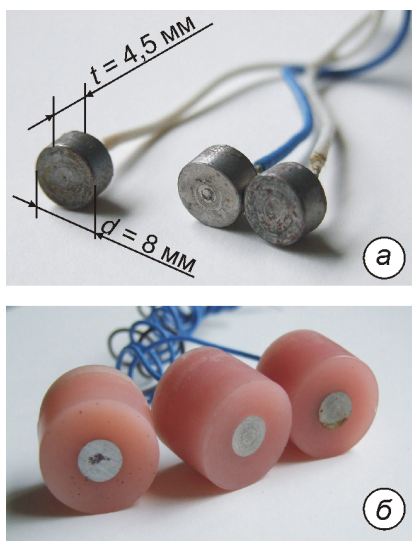
Рисунок 8 – Загальний вигляд (а) та розміри (б) зразків для вивчення зміни механічних характеристик даних сталей після їх поверхневого електрохімічного наводнення

Загальний вигляд таких зразків наведено на рис. 9.

Динамічна електрохімічна лабораторія VoltaLab40 (див. рис. 6). Це сучасний лабораторний комплекс, який дозволяє реалізувати широкий спектр фізико-хімічних, електрохімічних та корозійних досліджень металів і сплавів в умовах дії різноманітних рідинних середовищ [28].

Універсальна електрохімічна комірка (див. рис. 6). Це оригінальний, спеціально розроблений компонент для проведення досліджень з контрольованим процесом наводнювання конструкційних металів і сплавів, зокрема в повністю знекиснених розчинах, або в розчинах із заданою концентрацією кисню. З її допомогою можна також проводити інші електрохімічні та корозійні дослідження металів.

Загальний вигляд та конструкцію універсальної електрохімічної комірки наведено на рис. 10. Вона складається з робочого об’єму I ,



а – зразки з припаяними провідниками;
б – зразки у пластмасовому корпусі з пластмаси Latacryl-S

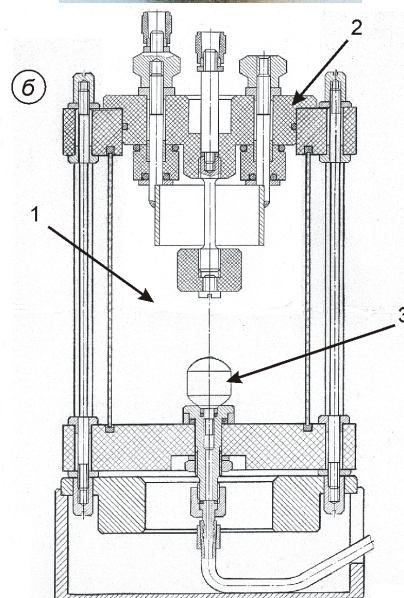
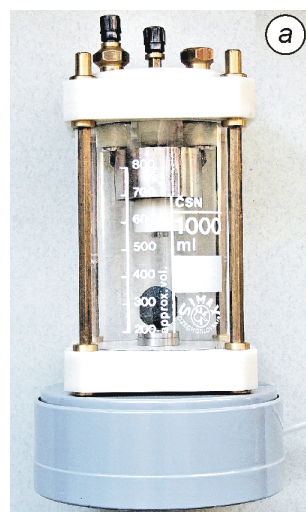
Рисунок 9 – Загальний вигляд зразків для дослідження поверхневого електрохімічного наводнювання сталей

який виготовлений з хімічно стійкого скла та капролона зі застосуванням ущільнень та герметика SCT (виробництва Німеччини) хімічно нейтрального до розчину, що використовується при дослідженнях. Основним компонентом комірки є блок робочого (зразок) і допоміжного електродів (2). Для знекиснення розчину в дно комірки вмонтований штуцер з розпилювачем (3) інертного газу – аргону.

Загальний вигляд та конструкцію блоку робочого і допоміжного електродів представлено на рис. 11. Тут досліджуваний зразок (робочий електрод) 1 закріплений по осі комірки за допомогою різьбового з'єднання із застосуванням герметика SCT. Осесиметрично до зразка розміщений допоміжний електрод 2 циліндричної форми, який виготовлено з корозійностійкого та інертного до робочого розчину металу. Під'єднання зразка та допоміжного електрода до блоку VoltaLab40 здійснюється відповідно за допомогою клем 3 та 4. У блоці також виконано ряд отворів для розміщення у комірці електролітичних капілярів, інших електродів, давача кисню, а також для її сполучення з водним затвором.

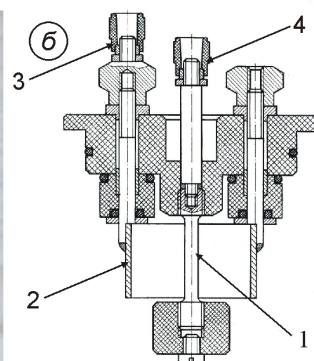
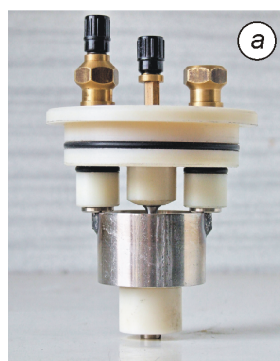
Система подачі інертного газу в універсальну електрохімічну комірку. Ця система була спеціально розроблена для досліджень особливостей взаємодії деформованих поверхонь металу трубопроводів з воденьвмісними середовищами. Її загальна схема, а також схема електрохімічного наводнювання зразків наведені на рис. 12.

Система укомплектована газовим балоном високого тиску з аргоном ($p = 25$ бар) об'ємом 1,5 літри і задовольняє вимоги правил безпеки експлуатації посудин, що працюють під тиском, для наукових досліджень, затверджених комітетом України по нагляду за охороною праці від 18 жовтня 1994 року №104. Характер-



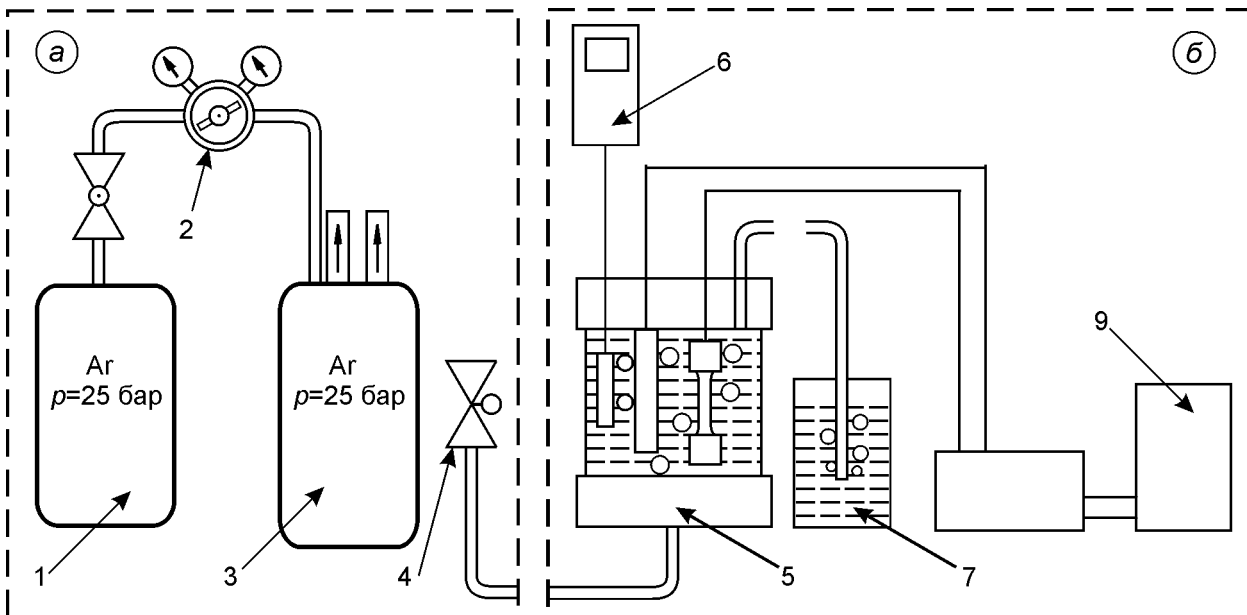
1 – робочий об'єм; 2 – блок робочого (зразок) і допоміжного електродів;
3 – розпилювач інертного газу (аргону)

Рисунок 10 – Загальний вигляд (а) та конструкція (б) універсальної електрохімічної комірки



1 – робочий електрод (зразок); 2 – допоміжний електрод; 3 – клема допоміжного електрода; 4 – клема робочого електрода

Рисунок 11 – Загальний вигляд (а) та конструкція (б) блоку робочого і допоміжного електродів універсальної електрохімічної комірки



1 – газовий балон високого тиску; 2 – понижуючий газовий редуктор; 3 – газовий балон низького тиску; 4 – регулюючий вентиль; 5 – універсальна електрохімічна комірка; 6 – киснемір; 7 – водяний затвор; 8 – блок VoltaLab40; 9 – комп’ютер

Рисунок 12 – Система подавання інертного газу в універсальну електрохімічну комірку (а) та схема електрохімічного наводнювання зразків (б)

ною його особливістю є використання самозатискаючого гумового кільця згідно з ГОСТ 9833–73 замість традиційного паронітового ущільнення, що дозволяє уникнути втрат робочого газу та проводити швидко дозаправку балона.

Розроблений та виготовлений у наших лабораторіях понижуючий газовий редуктор дає змогу понижувати тиск аргону з 25 бар до $0,5 \pm 0,05$ бар. Він відрізняється від існуючих конструкцій наявністю додаткового об’єму – мікроресивера, об’ємом $0,15 \text{ дм}^3$ та зворотним клапаном, який вмонтований у вхідний штуцер редуктора. Використання оригінальної конструкції газового редуктора разом зі штуцером газового балона переробленого під самозатискаюче гумове ущільнення згідно з ГОСТ 9833–78 уможливило заміну балона у ході лабораторних досліджень. Таким чином, тривалість проведення експериментів стає необмеженою в часі, оскільки запасу робочого газу в додатковому об’ємі редуктора вистачає на три хвилини роботи системи в підтримуючому режимі, а зворотний клапан перешкоджає витіканню газу назовні. Попередні експерименти показали високу надійність, герметичність та зручність у користуванні системою „газовий балон – редуктор”. На конструкцію газового редуктора зі зворотним клапаном та мікроресивером готується заявка для отримання патенту на корисну модель.

Ресивер стабілізації тиску газу призначений для зняття пульсації тиску робочого газу за редуктором внаслідок гістерезису, який виникає внаслідок відкриття чи закриття клапанів.

Корпус ресивера зварний, зроблений з високоміцної низьковуглецевої сталі 15Г. На кришці ресивера закріплені вхідний та вихід-

ний штуцери, а також продувний і запобіжний клапани. Через продувний клапан здійснюється продування мережі „балон – газовий редуктор – ресивер стабілізації тиску” під час заповнення системи аргonom. Запобіжний клапан відрегульовано на тиск 3,0 бар. Конструкція ресивера стабілізації тиску повністю задовольняє вимогам техніки безпеки посудин, що працюють під тиском і використовуються в наукових цілях.

Вентиль подачі газу (див. рис. 12) призначений для регулювання об’єму газу, що подається в електрохімічну комірку. Для зручності вентиль закріплений на окремому кронштейні зі шкалою.

Киснемір АЖА-101.1М виробництва Білорусії [30] призначений контролювати вміст кисню у електрохімічній комірці.

Водяний затвор призначений для випускання відпрацьованого газу в атмосферу і запобігання проникненню атмосферного повітря в електрохімічну комірку.

На завершення слід зазначити, що вся система подачі газу до електрохімічної комірки задовольняє вимогам правил будови та безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском, затверджених Державним Комітетом України по нагляду за охороною праці від 18 жовтня 1994 р. № 104.

Висновки

Запропоновано нову методику та технічні засоби для досліджень особливостей наводнювання та визначення об’ємної концентрації водню у трубопровідних сталях, яка базується на використанні динамічної електрохімічної лабораторії VoltaLab40 виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція).

Наведено опис розробленої методики та технічних засобів для дослідження процесів наводнювання конструкційних сталей. Запропоновано та апробовано нові спеціальні зразки для досліджень наводнювання металу в умовах прикладення механічних напружень розтягу $\sigma = \sigma_{exp}$, які виникають в стінці труби під час її експлуатації з внутрішнім тиском p_{exp} .

Приклад реалізації запропонованої методики здійснено на зразках зі сталі 20. Дослідження проведено у спеціальному водному розчині NS4, що моделює підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (рН 6,7).

Запропонована методика може бути використана при встановленні критеріїв міцності та працездатності сучасних та перспективних конструкційних сталей, що експлуатуються у присутності воденьвмісних середовищ.

Література

- 1 Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання [Текст]: наук.-техн. посіб.: у 3-х томах / Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин; за ред. В.В. Панасюка. – Т. 2: Деградація нафтопроводів і резервуарів та її запобігання. – Івано-Франківськ: вид-во Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 447 с.
- 2 Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання [Текст]: наук.-техн. посіб.: у 3-х томах / Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин; за ред. В.В. Панасюка. – Т. 3: Деградація газопроводів та її запобігання. – Івано-Франківськ: вид-во Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2012. – 433 с.
- 3 Радкевич О.І. Пошкодження металу промислових трубопроводів у сірководневому середовищі / О.І. Радкевич, Г.В. Чумало // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 112–114.
- 4 Слободян З.В. Корозійна тривкість трубно-сталі у нафто-водних середовищах / З.В. Слободян, Г.М. Никифорчин, О.І. Петрущак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 93–96.
- 5 Цирульник О.Т. Експлуатаційне окрищення сталі магістрального нафтопроводу / О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, О.І. Звірко [та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 125–126.
- 6 Zagórski A. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyrunyk [et al.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 113–117.
- 7 Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання [Текст]: наук.-техн. посіб.: у 3-х томах / Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин; за ред. В.В. Панасюка. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: вид-во Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 457 с.
- 8 Hanneken J.W. Hydrogen in metals and other materials: a comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences / John W. Hanneken // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – V. 24, Is. 10. – P. 1005–1026.
- 9 Gadgil V.J. Effect of hydrogen on mechanical behaviour / V.J. Gadgil // Materials Ageing and Life Management (ISOMALM 2000): International Symposium, 3-6 Oct. 2000: Proceedings. – Kalpakkam (India): Allied Publishers Limited, 2000. – P. 1039–1044.
- 10 Carter T.J. Hydrogen in metals / T.J. Carter, L.A. Cornish // Engineering Failure Analysis. – 2001. – V. 8, Is. 2. – P. 113–121.
- 11 Katz Y. Nanomechanical probes as new approaches to hydrogen/deformation interaction studies / Y. Katz, N. Tymiak, W.W. Gerberich // Engineering Fracture Mechanics. – 2001. – V. 68, Is. 6. – P. 619–646.
- 12 Швачко В.І. Оборотна воднева крихкість ОЦК-сплавів заліза – конструкційних сталей: автореф. дис. на здобуття навк. ступеня д-ра техн. наук: спец. 01.04.13 „Фізика металів” / В.І. Швачко. – Харків, 2002. – 35 с.
- 13 Delafosse D. Dislocation-hydrogen interactions during stress corrosion cracking in FCC metals: experiments on single crystals and numerical simulations / D. Delafosse, J.-P. Chateau, A. Chambreuil, T. Magnin // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – V. 234–236. – P. 889–892.
- 14 Lufrano J. Enhanced hydrogen concentrations ahead of rounded notches and cracks-competition between plastic strain and hydrostatic stress / J. Lufrano, P. Sofronis // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, Is. 5. – P. 1519–1526.
- 15 Sofronis P. Interaction of local elastoplasticity with hydrogen: embrittlement effects / P. Sofronis, J. Lufrano // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – V. 260, Is. 1–2. – P. 41–47.
- 16 Yokobori A.T. Numerical analysis on hydrogen diffusion and concentration in solid with emission around the crack tip / A. Toshimitsu Yokobori Jr, Takenao Nemoto, Koji Satoh, Tetsuya Yamada // Engineering Fracture Mechanics. – 1996. – V. 55, Is. 1. – P. 47–60.
- 17 Chang T.L. Influence of gaseous hydrogen on the notched tensile strength of D6ac steel / T.L. Chang, L.W. Tsay, C. Chen // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 316, Is. 1–2. – P. 153–160.
- 18 Eliezer D. Positive effects of hydrogen in metals / D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 280, Is. 1. – P. 220–224.
- 19 Takasugi T. The effects of partial pressure and strain rate on water vapor- and hydrogen gas-induced embrittlement of Co_3Ti alloys / T. Takasugi, A. Kimura, T. Sugimoto, H. Saitoh, T. Misawa // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, Is. 11. – P. 4765–4773.
- 20 Azevedo C.R.F. Failure analysis of a crude oil pipeline / Cesar R.F. Azevedo // Engineering Failure Analysis. – 2007. – V. 14, Is. 6. – P. 978–994.

21 Cheng Y.F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking / Y.F. Cheng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, Is. 9. – P. 1269–1276.

22 Cheng Y.F. Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines / Y.F. Cheng // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52, Is. 7. – P. 2661–2667.

23 Cheng Y.F. Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution / Y.F. Cheng, L. Niu // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9, Is. 4. – P. 558–562.

24 Yan M. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging / Maocheng Yan, Yongji Weng // Corrosion Science. – 2006. – V. 48, Is. 2. – P. 432–444.

25 Dey S. Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media / S. Dey, A. K. Mandhyan, S. K. Sondhi, I. Chattoraj // Corrosion Science. – 2006. – V. 48, Is. 9. – P. 2676–2688.

26 Capelle J. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, G. Pluvinage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33, Is. 24. – P. 7630–7641.

27 Дмитрах І.М. Проблеми міцності матеріалів для систем транспортування водню [Текст] / І.М. Дмитрах, Г.М. Никифорчин, А.М. Сиротюк та ін. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / І.Л. Андрійчук, В.В. Березовець, О.Л. Білий та ін.; за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – С. 309–323.

28 VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4). Dynamic Electrochemical Laboratory. Instruction. – Radiometer Analytical, 2009. – 125 p.

29 Методы испытаний на растяжение (ISO 6892–84): ГОСТ 1497–84. – [Действителен с 01.01.86]. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 22 с. – (Государственный стандарт СССР).

30 Кислородомер АЖА-101М. Инструкция эксплуатации. – Минск (Белоруссия): ООО „Антех”, 2005. – 37 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
10.09.13*

*Рекомендована до друку
професором **Копєєм Б.В.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
професором **Никифорчиним Г.М.**
(Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка
НАН України, м. Львів)*