

**О.Т. ЦИРУЛЬНИК**, канд. техн. наук,

**З.В. СЛОБОДЯН**, канд. техн. наук,

**О.І. ЗВІРКО**, канд. техн. наук, **М.І ГРЕДІЛЬ**, ФМІ НАНУ, м. Львів

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ КОНСТРУКЦІЙ.**

Досліджено закономірності зміни електрохімічних характеристик низьколегованих сталей об'єктів тривалої експлуатації у робочих та модельних середовищах. Вплив експлуатації матеріалу на його корозійну тривкість виявлена у всіх досліджених середовищах. Встановлено, що найчутливішими до експлуатаційної деградації електрохімічними характеристиками сталей є поляризаційний опір та анодна густина струму за постійного потенціалу.

The regularities of electrochemical characteristics changes of low alloyed steels of long term service objects in working and model environments were investigated. The influence of material service on its corrosion resistance in all tested environments was revealed. Polarization resistance and anodic current density under constant potential it was established to be the most sensitive to service degradation among electrochemical characteristics of steels.

Більшість об'єктів тривалої експлуатації (корпуси реакторів, трубопроводи, мостові споруди і т.п.) або вже вичерпали свій запланований ресурс, або знаходяться на межі його вичерпання. Тому останнім часом особлива увага надається оцінці залишкового ресурсу таких об'єктів та можливості пролонгації їх роботи. Актуальність проблеми обумовлена корозійно-водневою деградацією металу тривало експлуатованих конструкцій, що зумовлена структурними змінами та розвитком пошкодженості внаслідок сумісної дії експлуатаційного навантаження і корозивно-наводнювальних технологічних чи зовнішніх середовищ [1 – 3]. Це призводить до погіршення його механічних властивостей, особливо опору крихкому руйнуванню – ударної в'язкості та тріщиностійкості.

Оскільки корозійно-воднева деградація металу проявляється у зміні його структурного стану, то слід очікувати її впливу і на електрохімічні властивості металу. З одного боку, деградація може впливати на кінетику перебігу електродних процесів і, відповідно, погіршувати опір металу корозії та корозійно-механічному руйнуванню. А з іншого, зміна електрохімічних параметрів взаємодії експлуатованого металу з корозивним середовищем може слугувати індикатором ступеня його деградації.

Мета роботи – оцінити вплив експлуатаційної деградації на електрохімічні властивості низьколегованих сталей і вияснити перспективи використання електрохімічних методів для оцінки зміни механічного стану сталей після їх тривалої експлуатації.

**Об'єкти та методи досліджень.** Досліджували низьколеговані сталі ферито-перлітного класу у стані поставки та після довготривалої експлуатації на різних відповідальних об'єктах: *сталь 12Х1МФ парогону гострої пари ТЕС* після експлуатації впродовж 140000 та 190000 год; *сталь магістрального нафтогону типу 10ГС* після 28 років експлуатації; *сталь великоємних резервуарів нафти Ст. 3сп.* Досліджували сталь демонтованого резервуару на зразках, вирізаних з: 1 – верхньої частини стінки резервуару, яка впродовж експлуатації постійно контактувала з повітрям та конденсованою водою; 2 – ділянки стінки, яка постійно контактувала з нафтою; 3 – ділянки стінки при дні резервуару; 4 – дна резервуару; ділянки 3 і 4 постійно контактували з підтоварною водою; *Сталь магістральних газогонів Х52* після 30 років експлуатації товщиною стінки 10 і 12 мм (позначення Х52-10 та Х52-12, відповідно). Із трубопроводів зразки вирізали з верхньої та нижньої частини труби. Випробовування проводили у водогінній воді, 3% р-ні NaCl, 1н водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а також у модельному розчині газового конденсату [3] та підтоварних водах, зібраних у відповідних нафтових резервуарах.

Оцінювали зміну базових електрохімічних характеристик сталей: потенціал корозії  $E_{corr}$ , струм корозії  $i_{corr}$ , анодний струм за певного постійного потенціалу  $i_{E=const}$ , константи Тафеля  $b_c$ ,  $b_a$ , поляризаційний опір  $R_p$ .

**Порівняння чутливості електрохімічних характеристик сталей до їх експлуатаційної деградації.** Електрохімічні характеристики сталей порівнювали, привівши їх до певного нормованого значення, яке відображає їх відносну зміну за однакового ступеня деградації матеріалу. Ці нормовані значення можна використовувати в якості показників ступеня деградації. У роботі за такі нормовані значення прийняли відношення  $\Pi_\delta / \Pi_0$  величини певної характеристики деградованого матеріалу  $\Pi_\delta$  до її величини для вихідного матеріалу  $\Pi_0$  у випадку зменшення абсолютної величини характеристики внаслідок деградації матеріалу ( $b_c$ ,  $b_a$ ,  $R_p$ ) та обернену величину такого відношення  $(\Pi_\delta / \Pi_0)^{-1}$  у випадку збільшення величини характеристики ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $i_{E=const}$ ).

З узагальнених результатів досліджень бачимо схожі тенденції зміни електрохімічних параметрів для всіх досліджених сталей (рисунок).

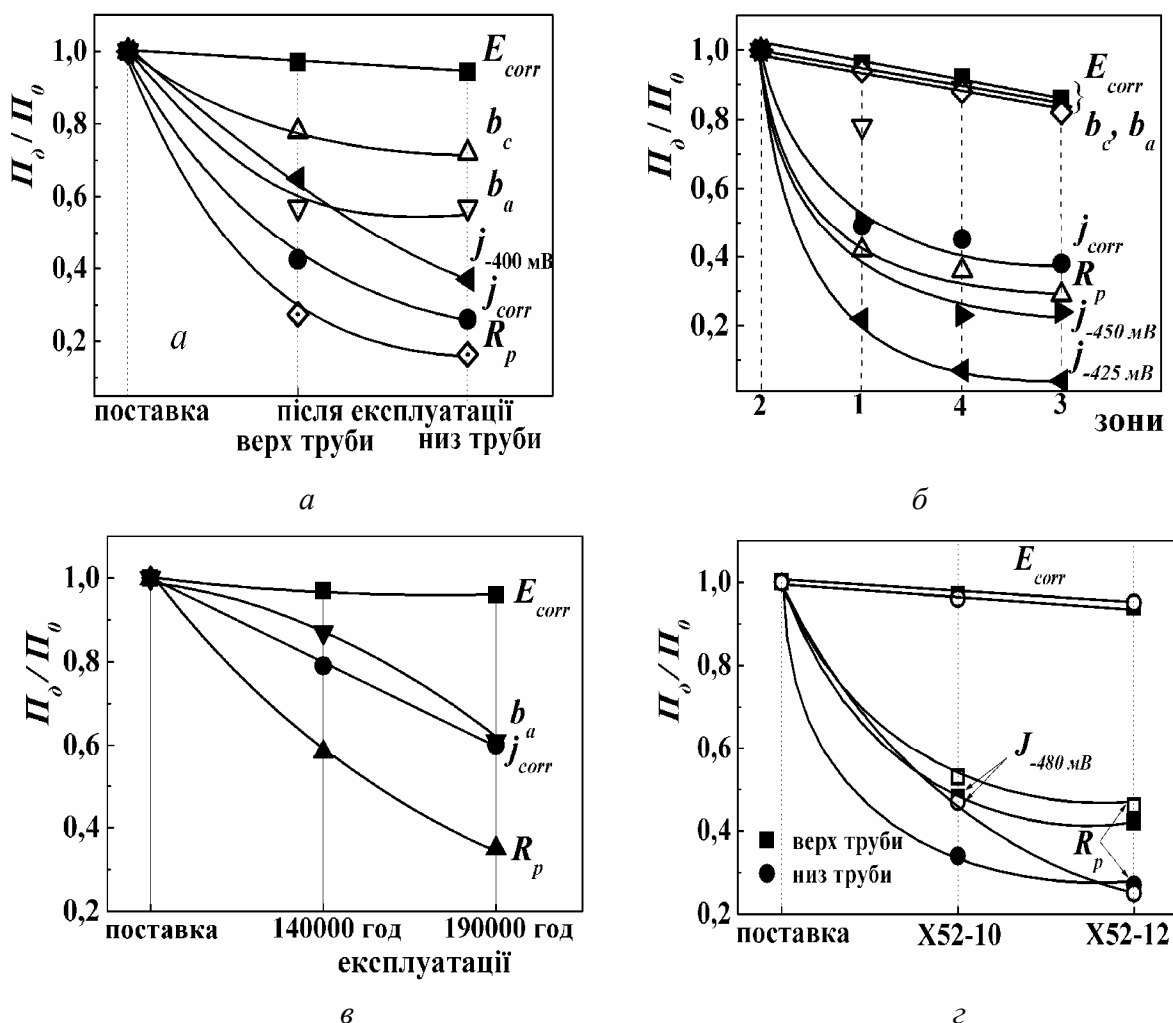


Рисунок – Вплив деградації на електрохімічні характеристики сталей 10ГС (а) та СтЗсп (б) у відповідних підтоварних водах та сталі 12Х1МФ (в) та Х52 (г) у водогінній воді

Відносна зміна потенціалу корозії є несуттєвою, сильніше змінилися константи Тафеля, особливо анодної реакції. Досить чутливою до деградації характеристикою є густина струму корозії. Найчутливіші до деградації сталей є анодний струм за постійного потенціалу та поляризаційний опір.

**Висновки.** Встановлено високу чутливість деяких електрохімічних характеристик (поляризаційний опір та анодна густина струму за постійного потенціалу) до експлуатаційної деградації сталей, що дає підстави для розробки електрохімічних методів оцінювання деградації матеріалу тривало експлуатованих об'єктів.

**Список літератури:** 1. Ямалеев К. М. Старение металла труб в процессе эксплуатации трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 64 с. 2. Nykyforchyn H. M., Student O. Z. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels. // 16th European Conference of Fracture „ECF16”, Alexandroupolis, Greece, 2006. – P. 749. 3. G. Gabetta, H.M. Nykyforchyn, E. Lunarska at al. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 1.

*Надійшла до редколегії 06.04.08*

УДК 541.138

**В.В. ЯНИЛКИН**, докт. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

## **ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В статье рассмотрены некоторые примеры макроциклических соединений и супрамолекулярных систем на их основе: комплексов с ионами металлов, донорно-акцепторных комплексов, в которых наблюдается редокс-переключаемое связывание; псевдоротахсанов, ротахсанов и катенанов, в которых электрохимический электронный перенос индуцирует молекулярное движение системообразующих частиц относительно друг друга.

In article some examples of macrocyclic compounds and on its basis forming supramolecular systems are considered: complexes with metal ions, donor-acceptor complexes, in which observe redox-switched binding; pseudo-rotaxanes, rotaxanes and catenanes, in which electrochemical electron transfer induced molecular movement of system forming particles rather each other.

Макроциклические соединения до определенного момента представляли интерес для электрохимии в основном как лиганды в металлокомплексных соединениях. В конце 1970-х годов в химии возникла и очень быстро развилась новая область, называемая супрамолекулярной химией [1]. С этого времени, пожалуй, и начинается самостоятельный интерес непосредственно к электрохимии макроциклических соединений, составляющих основу супрамолекулярных комплексов [5]. При этом редко ставится задача электросинтеза, в основном проводятся вольтамперометрические исследования свойств. Особый интерес исследователей вызывают макроциклы, которые сами по себе или их комплексы с металлами способны обратимо акцептировать и дони-