

УДК 620.193

Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей: влияние состава среды и возможности ингибирования

**М.А. Петрунин, В.Э. Игнатенко, Л.Б. Максаева, А.А. Рыбкина и
Т.А. Юрасова**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4

E-mail: lmaksaeva@mail.ru

Аннотация

В статье исследовано коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) трубной стали класса прочности X70 в условиях, моделирующих подземную эксплуатацию магистральных газопроводов. Коррозионно-механические испытания проведены на образцах, вырезанных из труб методом циклического четырёхточечного изгиба (максимальные напряжения близки к пределу текучести), в электролитах с различной наводороживающей способностью. В качестве модельной около нейтральной среды применяли раствор NS4, имитирующий электролит под отслоившимся изоляционным покрытием, и цитратный буфер с pH 5,5. Степень наводороживания усиливали добавкой промотора наводороживания (тиомочевины) и варьированием потенциала. Показано, что микротрещины зарождаются на дне концентраторов напряжений (питтингов) и затем выходят на основную поверхность, формируя узкие трещины с большим аспектным отношением. Коррозионная среда сокращает инкубационный период трещинообразования примерно вдвое по сравнению с воздухом, при этом время зарождения трещины определяется размером и формой концентратора: естественные питтинги диаметром порядка сотен микрометров способствуют возникновению трещины за 24 ÷ 28 суток, тогда как искусственно сделанные отверстия 0,6–1 мм инициируют трещины за 5 ÷ 7 суток. На основе измерений проницаемости водорода (электрохимическая десорбция) оценены диапазоны концентраций водорода в приповерхностном слое, при которых влияние водорода на инициирование КРН становится заметным. При умеренном наводороживании зарождение трещин почти не ускоряется, тогда как при повышенной концентрации водорода в стали инкубационный период зарождения трещины резко сокращается. Отдельно изучены возможности ингибирования КРН кремнийорганическими (органосилановыми) пленками, сформированными на поверхности трубной стали при её модификации растворами композиций на основе органосиланов (винил- и аминсиланы) растворами смесей: органосилан + органический ингибитор коррозии (1,2,3-бензотриазол (БТА), катамин АБ). Показано максимальное увеличение времени до зарождения (инкубационного

периода) трещины, снижение скорости её роста достигается при использовании наиболее эффективной композиции винилсилан+бензотриазол. Для незащищённой стали трещина от отверстия 1 мм появлялась через 5 суток, тогда как в присутствии поверхностного слоя [ВС+БТА] – через 36 суток, снижая, кроме этого скорость роста трещины на начальном этапе её развития. Результаты могут быть полезны для повышения надёжности подземных трубопроводов и совершенствования наземных методов коррозионной диагностики подземных сооружений.

Ключевые слова: *коррозионно-механические испытания, коррозионное растрескивание под напряжением, органосиланы, силоксановые поверхностные слои ингибирование коррозии.*

Поступила в редакцию 04.03.2026 г.; После доработки 09.03.2026 г.; Принята к публикации 19.03.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-1-19-46](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-1-19-46)

Введение

Стальные трубопроводы являются основным средством транспортировки нефти, газа и нефтепродуктов благодаря их экономической эффективности, надёжности и безопасности [1, 2]. В качестве основного конструкционного материала для нефте- и газопроводов широко используется низколегированная сталь [3, 4], которая, несмотря на свои эксплуатационные преимущества, характеризуется низкой коррозионной стойкостью. Однако, анализ данных эксплуатации [5–7] показывает, что коррозия остается одной из ключевых причин повреждений подземных трубопроводов и может приводить к значительным экономическим [8–11], экологическим [12, 13] и прочим потерям и рискам аварий. Одной из наиболее опасных форм коррозионного разрушения является коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) [14, 15], возникающее при совместном действии растягивающих напряжений и агрессивной среды. Развитие КРН может носить внезапный и катастрофический характер, приводя к разрывам трубопроводов, утечкам и разливам нефтепродуктов, значительному экологическому ущербу и человеческим жертвам. Несмотря на снижение частоты таких аварий за последние десятилетия, случаи разрушения трубопроводов вследствие КРН продолжают фиксироваться и в настоящее время [12, 16]. Механизм возникновения и развития КРН определяется множеством факторов, в частности зависит от химического состава среды. В литературе [17] выделяют следующие причины КРН: в относительно щелочных средах ($\text{pH} \approx 8 \div 11$) происходит преимущественно анодное растворение вершины растущей трещины, в средах с кислотностью близкой к нейтральной ($\text{pH} \approx 5,5 \div 7,5$) могут реализовываться и механизм анодного растворения вершины трещины, и механизм водородного охрупчивания стали.

В настоящее время предложено несколько механизмов влияния водорода на возникновение и рост трещины в стали. Адсорбированный металлом водород способствует иницированию питтинговой коррозии в присутствии коррозионно-активных ионов из-за нарушения пассивирующей оксидной пленки [18]. Было установлено [19], что на наводороженной стали в хлоридном и хлоридно-бикарбонатном растворах питтинги развиваются быстрее. Кроме того, абсорбированный водород увеличивает вероятность превращения малых метастабильных питтингов в устойчивые за счет возрастания скорости растворения стали и торможения скорости репассивации поверхности [20]. Образующиеся питтинги являются потенциальными местами зарождения трещин из-за локальной концентрации механических напряжений и локальной пластической деформации металла в области питтинга [21, 22]. В ряде исследований [23, 24] были разработаны модели, описывающие, как рост питтинга, так и условия его трансформации в микротрещину, учитывающие геометрию (глубину и диаметр) питтинга, а также плотность заполнения поверхности питтингами, величину и режим механического нагружения металла. Кроме этого, было показано [24], что наиболее быстрое образование трещин происходило при локальных нагрузках в зоне питтинга выше предела прочности на растяжение в условиях малоциклового нагружения стали. Однако влияние катодного выделения и внедрения водорода в металл на процесс перехода питтинга в микротрещину, исследователи, как правило, не рассматривали.

Возникшая из питтинга микротрещина развивается в условиях циклического нагружения. В качестве механизма роста трещины наиболее часто указывается [25, 26] механизм коррозионной усталости, усиленный водородным охрупчиванием (НЭРА), который, как и ряд альтернативных механизмов, предполагает ускорение роста трещин с повышением содержания водорода в стали, свыше некоторого критического уровня.

Необходимо отметить что, несмотря на большое число исследований, в литературе отсутствует единое представление о факторах, определяющих возникновение и развитие КРН протяженных сооружений. Кроме того, несмотря на опасность данного вида разрушения, в литературе практически отсутствует информация о способах ингибирования этого явления.

В последние годы особый интерес исследователей привлекают органосиланы, соединения общей формулы $R_nSi(OR')_{4-n}$ (где R – органический радикал молекулы, OR' – легко гидролизующаяся группа), способные образовывать прочные связи с металлической поверхностью [27, 28]. Ранее они применялись преимущественно для усиления межфазных взаимодействий в композиционных материалах [27], однако современные исследования рассматривают органосиланы как перспективные ингибиторы коррозии [28, 29], в том числе и КРН [29].

Целью настоящей работы являлось изучение начальных стадий КРН трубной стали X70, выяснение влияния основных факторов, включающих различные

концентрации водорода в металле, на возникновение и развитие коррозионного растрескивания трубной стали, а также рассмотрение возможностей ингибирования процессов КРН путем модификации поверхности металла композициями на основе органосиланов.

Методика эксперимента

Испытывали образцы стали класса прочности Х70, изготовленные из куска выведенной из эксплуатации трубы (Рисунок 1) с участка российского магистрального газопровода. Для образцов подбирали трубы, изготовленные Харцызским трубным заводом, г. Харцызск (ХТЗ) и компанией Mannesmann AG, г. Дуйсбург, ФРГ («Маннесманн»). Химический состав металла представлен в Таблице 1.



Рисунок 1. Примеры фрагментов металлического материала, вырезанного из стенки трубы, из которого изготавливали образцы для исследований.

Таблица 1. Химический состав образцов сталей производства ХТЗ и Маннесман.

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb
ХТЗ	0,115	0,34	1,63	0,021	0,003	0,04	0,02	0,007	0,030	0,07	–	–
Маннесман	0,08	0,48	1,63	0,023	0,003	0,024	0,013	0,008	0,033	–	0,076	0,027

Коррозионно-механические испытания проводили методом переменного механического нагружения путем четырехточечного изгиба (Рисунок 2) [30–33] образцов трубной стали, подвергающихся циклической изгибающей нагрузке в коррозионной среде. Коррозионно-механические испытания на изгиб проводили в установке, создающей постоянное или переменное механическое нагружение путем

четырёхточечного изгиба образца в коррозионной среде (Рисунок 3). Наложение переменной (0,15 Гц) нагрузки получали за счет вращающегося эксцентрика, установленного на валу электродвигателя с редуктором.

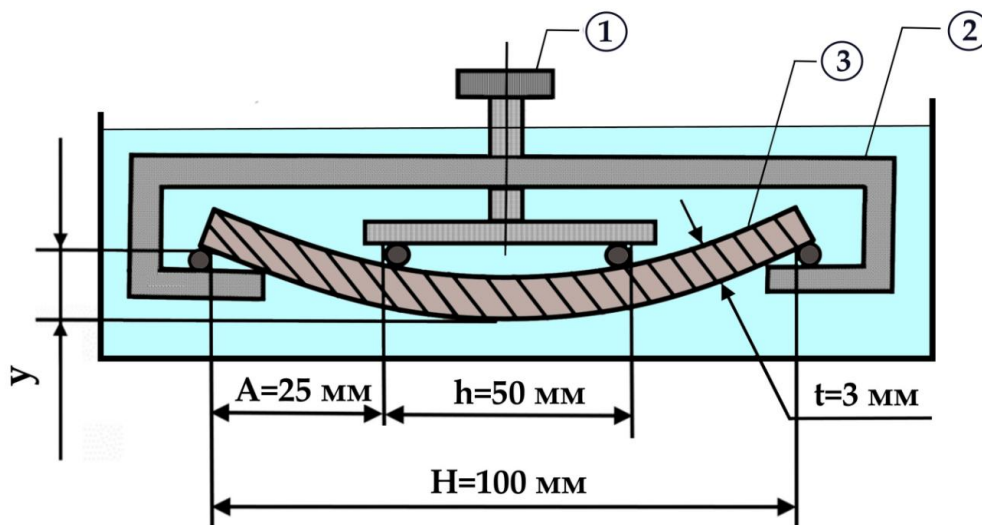


Рисунок 2. Схема образца, нагруженного в четырех точках [26–29].

① - подвижный вибрационный толкатель ② - контейнер с рабочим раствором, ③ - образец, подвергаемый четырёхточечному изгибу. Толщина образцов (t) составляла 3 мм, расстояние между внешними опорами (H) составляло 100 мм, расстояние между внешними и внутренними опорами (A) составляло 25 мм. Рекомендуется [27] применять соотношение размеров $A=H/4$, y – регулируемая величина максимального прогиба образца.

Расчет величины нагрузки (σ , Н/м²) рассчитывали по формуле (1) согласно [31]:

$$\sigma = \frac{12Ety}{3H^2 - 4A^2} \quad (1),$$

где E – модуль упругости стали ($E=2,06 \cdot 10^5$, Н/м²); t – толщина образца; y – максимальный прогиб между внешними опорами; H – расстояние между внешними опорами; A – расстояние между внешними и внутренними опорами.

Величину стрелы прогиба образца задавали такой, чтобы максимальная растягивающая нагрузка на внешней поверхности образца составляла 480 МПа, что соответствует пределу текучести исследуемой стали. Для данной геометрии образцов и схемы испытаний стрела прогиба составляла 1,8 мм.



Рисунок 3. Установка для циклического нагружения образцов методом четырёхточечного изгиба.

Использовали балочные образцы, представляющие собой полосу-балку размером 120 x 15 мм (Рисунок 4).



Рисунок 4. Образец для проведения коррозионно-механических испытаний методом четырёхточечного изгиба образца.

Максимальная растягивающая нагрузка на внешней поверхности образца составляла 470 – 490 МПа, что соответствует пределу текучести исследуемой стали. При этом коэффициент асимметрии цикла нагрузки, то есть отношение величин минимальной и максимальной нагрузки, был равен нулю. На образцы наносили имитаторы питтинга в виде просверленных несквозных отверстий диаметром от 0,1 до 1,5 мм и глубиной, примерно равной радиусу (Рисунок 5). Имитатор питтинга имел, таким образом, форму, близкую к полусферической (аспектное отношение диаметра к глубине 2:1). Кроме механически изготовленных (просверленные отверстия), имитаторы питтинга, диаметром и глубиной около 300 мкм (аспектное отношение 1:1) изготавливали методом анодного травления образца в щелочном растворе [35] («естественные питтинги»), для чего поверхность образца покрывали лаком, в котором иглой были сделаны проколы для осуществления анодного травления.



Рисунок 5. Образцы с имитаторами питтингов.

Использовали следующие испытательные растворы (среды):

а) Цитратный буферный раствор (ЦБР) pH 5,5 (0,015 М лимонной кислоты + 0,085 М цитрата натрия);

б) ЦБР с добавкой промотора наводороживания тиомочевины в концентрации до 10 мМ для увеличения степени внедрения водорода в сталь;

в) Искусственный испытательный раствор NS4, моделирующий естественный электролит, накапливающийся под отслоившимся от трубы изоляционным покрытием [35], (Таблица 2) на фоне боратного буферного раствора (ББ) pH 6,7 (0,4 М H_3BO_3 + 5,5 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 2. Состав модельного испытательного раствора NS4 (г/л), определенный по результатам полевых исследований [36].

Соединение	Концентрация, г/л
KCl	0,122
NaHCO_3	0,483
$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0,181
$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	0,131

Для оценки возможностей ингибирования КРН на поверхности стальных образцов были сформированы кремнийорганические полимерные слои. Для этого поверхность образцов модифицировали растворами кремнийорганических композиций.

Использовали следующие модификаторы:

а) Органосиланы:

- винилтриметоксисилан (ВС) $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (производство ООО «Силан», Россия);
- γ -Аминопропилтриэтоксисилан (АС) – $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

б) Органические ингибиторы коррозии:

– органический ингибитор коррозии класса азолов 1,2,3-бензотриазол (БТА) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$;

– органический ингибитор коррозии катамин АБ (КАБ), представляющий собой смесь алкилбензилдиметиламмониевых хлоридов, общей формулы $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3]\text{Cl}^-$,

где n – длина алкильной цепи составляет 12–18,

Поверхность стальных образцов обрабатывали (модифицировали) растворами следующих модифицирующих композиций:

1) водные растворы органосиланов:

- 1 вес. % раствор винилтриметоксисилана (ВС) $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; (производство ООО «Силан», Россия);
- 1 вес. % раствор γ -аминопропилтриэтоксисилана (АС) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

2) водный раствор смеси органосиланов:

– [1 вес. % ВС + 1 вес. % АС].

3) растворы бинарных смесей органосилана и ингибиторов коррозии:

- спиртовой раствор смеси ВС и БТА (1 вес. % ВС + 10 мМ БТА);
- водный раствор смеси ВС и катамина АБ – (1 вес. % ВС + 1% КАБ).

Модифицирование проводили погружением образцов в раствор модифицирующей смеси на 10 минут, после чего на 1 минуту образец опускали в растворитель (в воду, а в случае БТА – в водно-спиртовую смесь) для удаления избытка непрореагировавшего модификатора, после чего высушивали на воздухе в течение 120 минут.

Для определения количества органосилана на поверхности до и после модификации образцы взвешивали на аналитических весах AF-R220CE (производство Shinko Denshi Co., Ltd. Токуо, Japan). Из разницы массы рассчитывали толщину слоя h (мкм), исходя из равномерного распределения слоя по поверхности по уравнению (2):

$$h(\text{мкм}) = 10000 \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (2),$$

где Δm – изменение массы образца после модифицирования (г), S – площадь «рабочей» поверхности образца (см^2), ρ – плотность органосилана ($\text{г}/\text{см}^3$).

Использовали табличную плотность органосиланов. При изучении смесей, использовали среднее арифметическое величин плотностей компонентов смеси.

Оценку количества водорода, абсорбированного сталью, проводили методом электрохимической десорбции, предложенной в [37]. Методологические детали описаны в литературе [38, 39]. Мембраны изготавливали из трубной стали X70, их толщина составила 0,5 мм, а площадь поверхности, контактирующая с растворами, равна 4,25 см². Детекторная сторона мембраны покрывалась слоем палладия для предотвращения пассивации в щелочи. Процедура палладирования детекторной стороны мембраны и подготовка поверхностей мембраны перед измерениями описаны в [39]. Детекторная часть ячейки заполнялась раствором 0,1 М NaOH, в котором мембрана поляризовалась при потенциале 0,25 В. Поток водорода (i_p), выходящий из детекторной стороны мембраны, определяли по току его ионизации (i) за вычетом фонового тока (i_ϕ) (уравнение (3)):

$$i_p = i - i_\phi \quad (3),$$

Для определения концентрации водорода в стальной мембране использовались стационарные токи проникновения водорода через мембрану ($i_{p,st}$). Максимальная концентрация водорода в стационарных условиях создается в подповерхностном слое металла на рабочей стороне мембраны. Приповерхностную концентрацию водорода в стали ($C_{H,S}$, ppmw) рассчитывали по уравнению (4):

$$C_{H,S} = \frac{i_{p,st} L}{F \rho D_H} \quad (4),$$

где ρ – плотность стали, F – константа Фарадея, L – толщина мембраны, D_H – коэффициент диффузии водорода в стали.

Для расчета $C_{H,S}$ необходимо знать значение коэффициента диффузии водорода в стали (D_H). В литературе существует большой разброс значений коэффициентов диффузии водорода, которые могут различаться на порядки величины. Как правило, значение D_H определяется из зависимости i_p от времени и сильно зависит не только от состава и структуры стали и величины напряжений в металле, но также от степени заполнения водородных ловушек, которая различна при различных величинах потока водорода через мембрану. В результате величина D_H зависит от состава среды, электродного потенциала, подготовки поверхности мембраны. В настоящей работе использовали значение D_H для трубной стали X70 равное $1 \cdot 10^{-6}$ см²/с в нейтральной среде [40] и $2,09 \cdot 10^{-6}$ см²/с в кислой среде [41].

В Таблице 3 приведены значения тока проникновения водорода и соответствующие им рассчитанные величины $C_{H,S}$, полученные в средах NS4 + ББР (рН 6,7) и ЦБР (рН 5,5) с добавками и без добавок промоторов наводороживания.

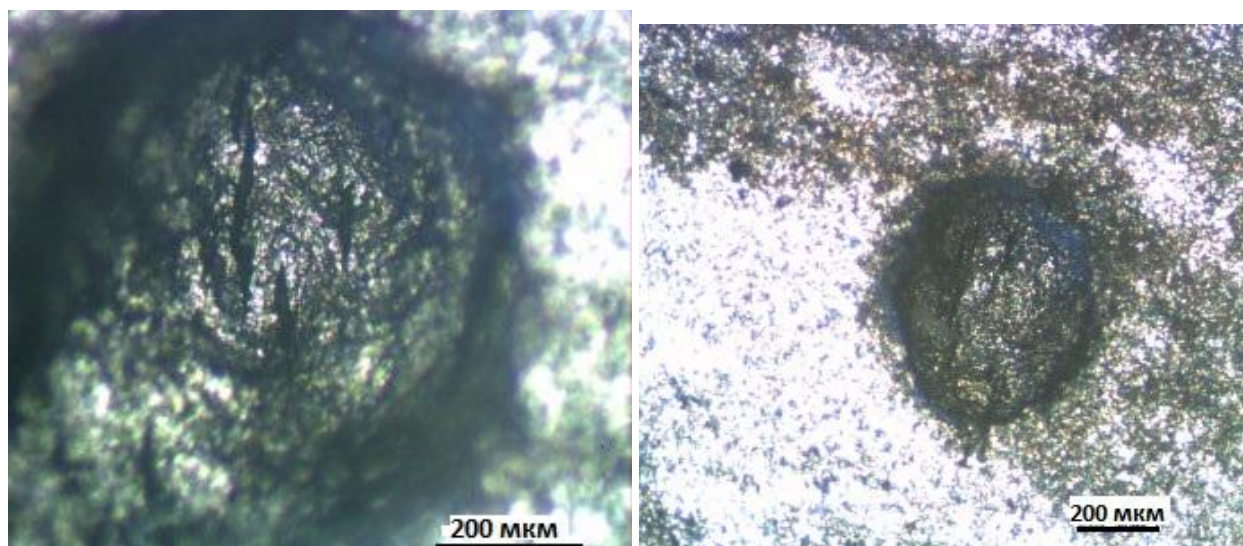
Таблица 3. Стационарные токи проникновения водорода через стальную мембрану и расчет концентрации водорода в приповерхностном слое стали X70

Испытательная среда	Потенциал, мВ (х.с.э.)	Стационарный ток проникновения водорода $i_{p,ст}$, мкА/см ²	Концентрация водорода в трубной стали в зоне образования трещины C_H , ppmw
NS4 с ББР	–600	0,37	0,02
ЦБР	–670	–	0,19
ЦБР	–1600	12,4	0,40
ЦБР	–1700	12,7	0,40
ЦБР + 10 мМ тиомочевины	–1300	30,9	0,98

Оптико-микроскопическое исследование модифицированной поверхности стальных образцов проводили на металлографическом инвертированном микроскопе 136 ММР-34 (производство ООО «ЛОМО МА», Санкт-Петербург, Россия) и подключенной к его окуляру цифровой видеокамеры UI-1460LE-C-HQ (IDS Imaging Development Systems GmbH, Germany). Разрешение камеры в пикселях составляло 2048x1536. Данные с камеры передавали на персональный компьютер и обрабатывали в программе uEye Cockpit.

Результаты и их обсуждение

В процессе проведения коррозионно-механических испытаний (методом четырёхточечного изгиба образца) установлено, что микротрещины зарождаются на поверхности испытываемых сталей в условиях циклического нагружения, как в присутствии коррозионной среды, так и на воздухе. В присутствии коррозионной среды зарождение трещин происходит быстрее (Таблица 4), чем на воздухе, т.е. в отсутствие среды. На Рисунке 6 приведены фотографии микротрещин, образовавшихся из питтингов. Можно видеть, что микротрещины возникают на дне питтингов, а затем выходят на основную поверхность стали (Рисунок 7) и быстро развиваются, становясь узкими с большим аспектным отношением.



(a)

(б)

Рисунок 6. Образование микротрещин на дне питтингов на поверхности трубной стали, производства ХТЗ (а) и «Маннесман» (б) при циклическом четырёхточечном изгибе в растворе NS4+ ББР pH 6,7.

Время до образования микротрещин от «естественных» питтингов размером 300 мкм в условиях эксперимента составляло 24 и 28 суток для труб ХТЗ и «Маннесманн», соответственно. Дальнейший рост трещин после образования в коррозионной среде и на воздухе происходил со скоростью около 7–13 мкм/сутки для труб «Маннесман» и 10–15 мкм/сутки для труб ХТЗ.

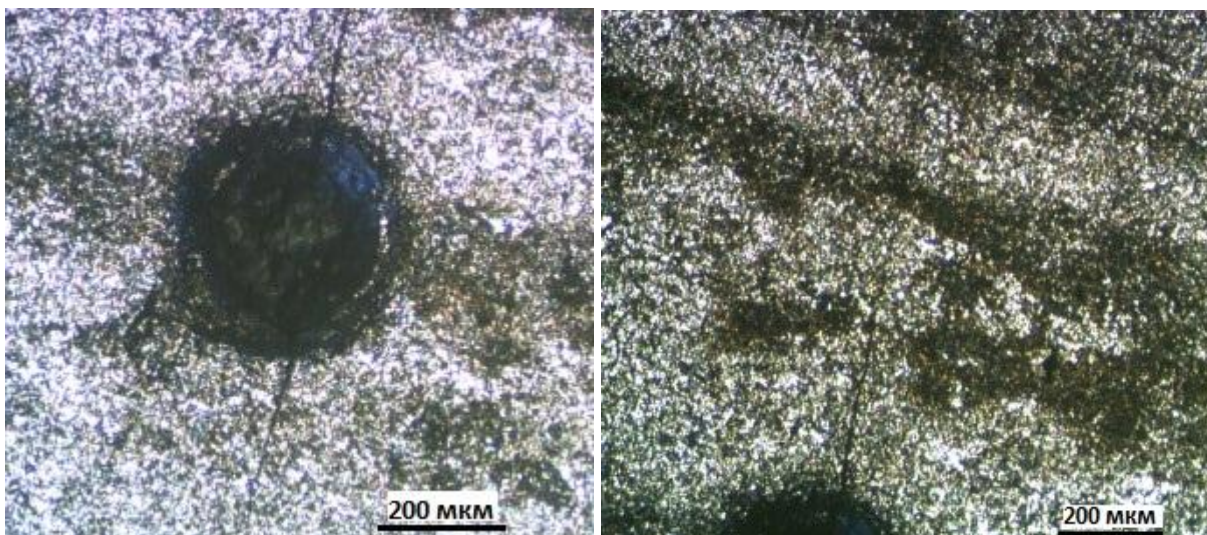
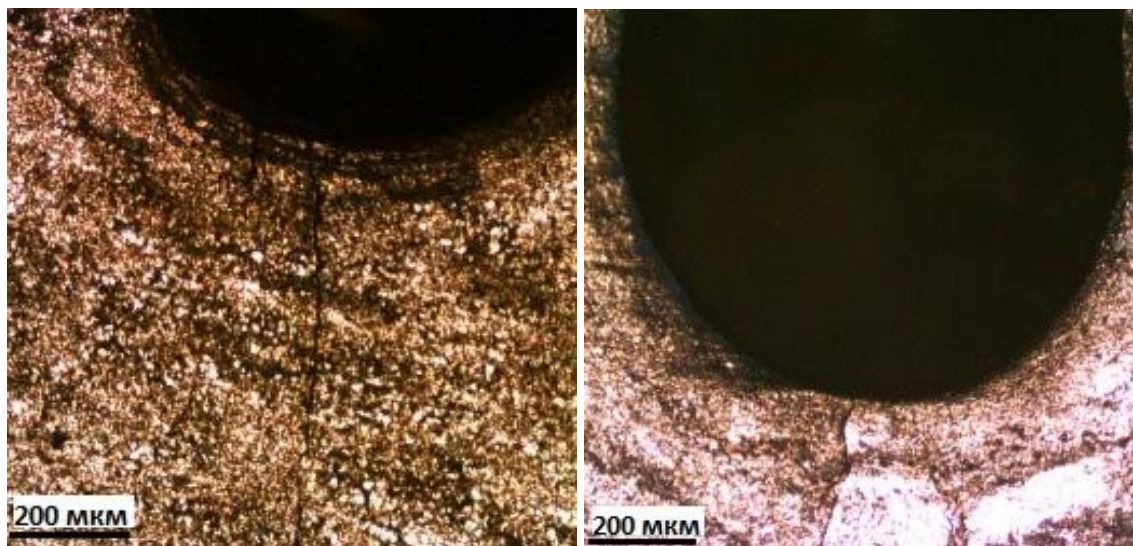


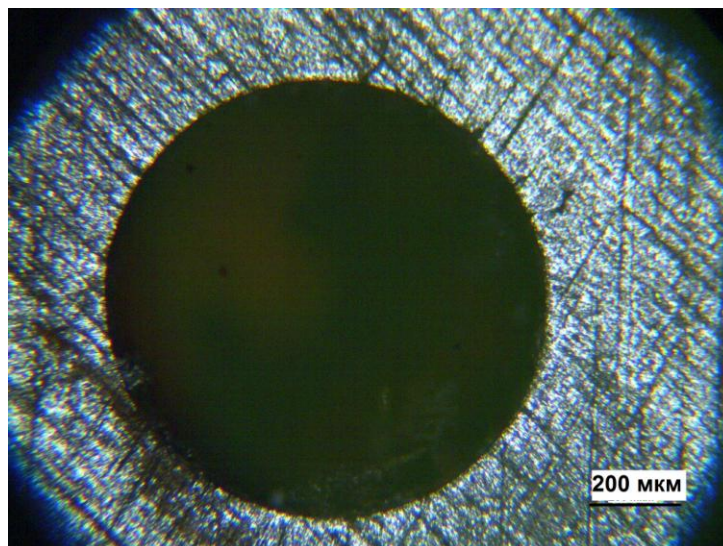
Рисунок 7. Развитие микротрещин из питтингов на поверхности трубной стали ХТЗ при циклическом изгибе в растворе NS4+ББР pH 6,7.

При испытании образцов с инициаторами в виде искусственно сделанных отверстий образование трещин происходило раньше. Трещины появлялись через 5–7 суток испытаний (Рисунок 8) от краев отверстий диаметром 600–1000 мкм. Дальнейший рост трещин после образования в коррозионной среде и на воздухе происходил с той же скоростью, что и в случае «естественных» питтингов: 7–13 мкм/сутки для труб «Маннесманн» и 10–15 мкм/сутки для труб ХТЗ.



(a)

(б)



(в)

Рисунок 8. Образование микротрещин от отверстий диаметром: (а) 600 мкм; (б) 900 мкм; (в) 1 мм на поверхности трубной стали ХТЗ при циклическом четырёхточечном изгибе в растворе NS4 + ББР pH 6,7. Время испытаний: (а) – 7 суток; (б) – 7 суток; (в) – 15 суток.

Ширина устья трещин, возникших после 5 суток коррозионно-механических испытаний, составила менее 5 мкм, а длина трещины – 60 мкм.

Установлено, что дальнейшие испытания образца стали с образовавшейся трещиной в растворе NS4 вызывают продолжение роста трещины. Так, через 15 суток испытаний величина ширины устья трещин составила 10 мкм, длина трещины – от 50 до 100 мкм (Рисунок 9, а). После 24 суток испытаний габариты трещины заметно выросли: ширина устья трещины до 20 мкм, а длина трещины до 300 мкм (Рисунок 9, б).

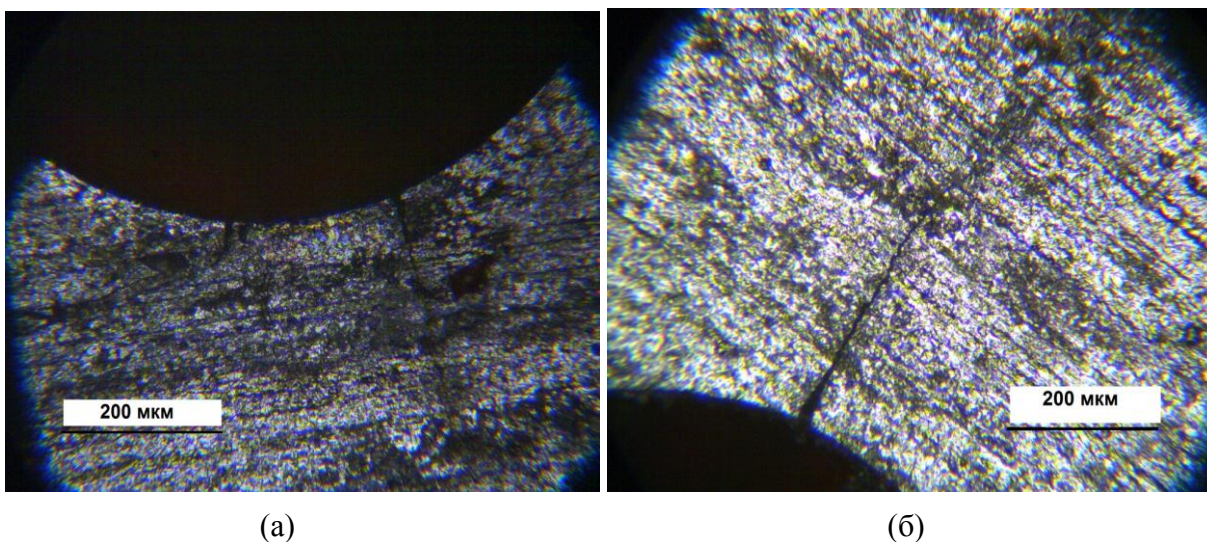


Рисунок 9. Образование микротрещин от отверстий диаметром 1 мм на поверхности трубной стали при циклическом четырёхточечном изгибе в растворе NS4 + ББР pH 6,7 (а) – после 15 суток коррозионно-механических испытаний; (б) – после 24 суток испытаний.

Таким образом, при циклической нагрузке микротрещины образуются от поверхностных концентраторов после некоторого инкубационного периода, который зависит от размера дефекта (Таблица 4). Показано, что чем крупнее концентратор, тем быстрее зарождаются от него трещины. Быстрее всего (с минимальным инкубационным периодом) трещины возникали от питтингов с диаметром 0,9 мкм – 1 мм. Скорость роста уже образовавшихся микротрещин не зависит от размера концентратора.

Следовательно, коррозионная среда ускоряет образование трещин на трубной стали. Время образования микротрещин от поверхностных концентраторов в коррозионной среде примерно вдвое меньше, чем на воздухе. Время образования микротрещин зависит от размера и формы поверхностных концентраторов. Трещины быстрее образуются от питтингов с высоким аспектным отношением.

Таблица 4. Время до зарождения и скорость роста микротрещин на поверхности сталей «ХТЗ» и «Маннесман» в зависимости от размера начального концентратора (питтинга) в коррозионной среде и на воздухе

Параметр	Сталь ХТЗ			Сталь «Маннесман»		
	300	600	900 – 1000	100	600	900
Диаметр начального питтинга, мкм	300	600	900 – 1000	100	600	900
Аспектное соотношение начального питтинга, диаметр: глубина	1:1	1:2	1:2,5	1:1	1:2	1:2,5
Время до зарождения микротрещины на воздухе, сут.	55	15	9	60	16	9
Время до зарождения микротрещины в среде NS4, сут.	24	7	5	28	9	6
Скорость роста микротрещины после зарождения от питтинга на воздухе	(1,1÷1,7)*10 ⁻⁷ мм/с			(0,8÷1,5)*10 ⁻⁷ мм/с		
Скорость роста микротрещины после зарождения от питтинга в среде NS4	(1,1÷1,7)*10 ⁻⁷ мм/с			(0,8÷1,5)*10 ⁻⁷ мм/с		

Таким образом, в коррозионной среде в растворе NS4 со слабой наводороживающей способностью, от поверхностного концентратора диаметром 100 ÷ 300 мкм трещины возникают через 24 ÷ 28 суток (\approx 300 тыс. циклов). Концентрация водорода (рассчитанная по уравнению (5) из величин токов проникновения водорода i_{∞} , представленных в Таблице 3), которая создается в стали в этом растворе, не превышает 0,17 мг/л (Таблица 2) и 0,02 мг/л при потенциале коррозии 600 мВ (Таблица 3). В среде большей наводороживающей способности (ЦБР, рН 5,5) при высоких (по абсолютной величине) потенциалах может создаваться концентрация водорода в стали до 0,4 мг/л (Таблица 3) зарождение трещины практически не ускоряется (инкубационный период составлял 25 суток). Поверхность образца подвергается растравливанию в кислой среде (Рисунок 10, б).

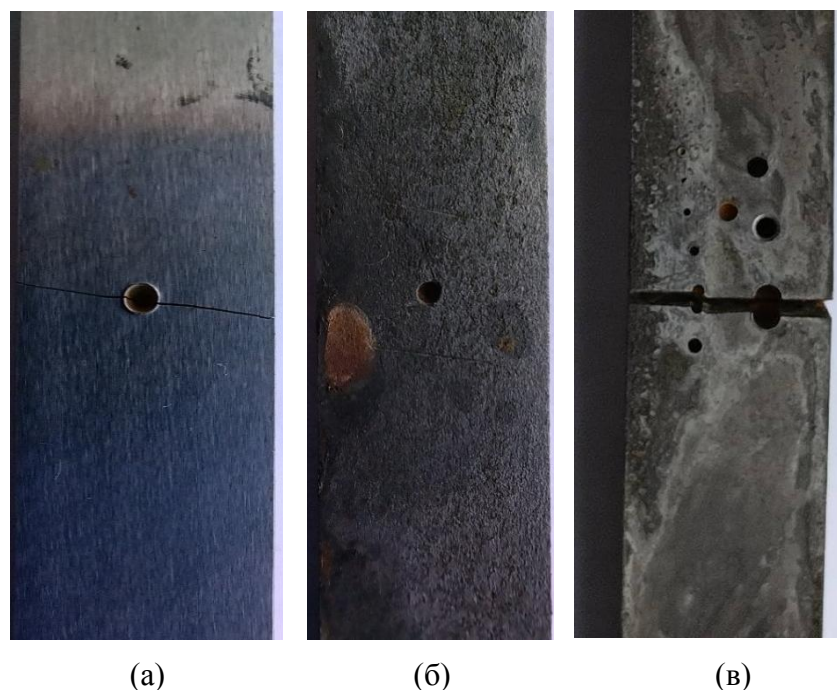


Рисунок 10. Образование трещины от питтинга при циклической нагрузке на воздухе (а), в растворе ЦБР pH 5,5 (б) и в растворе ЦБР pH 5,5 + 10 мМ тиомочевины при потенциале -1300 мВ (в).

В сильно наводороживающей среде (ЦБР pH 5,5 + 10 мМ тиомочевины) и при высоких потенциалах до -1300 мВ, когда C_H достигает 3,8 мг/л, трещина зарождается от питтинга в течение 6 дней. Зарождение происходит от самого большого питтинга с наибольшей концентрацией напряжений вокруг него (Рисунок 10 в).

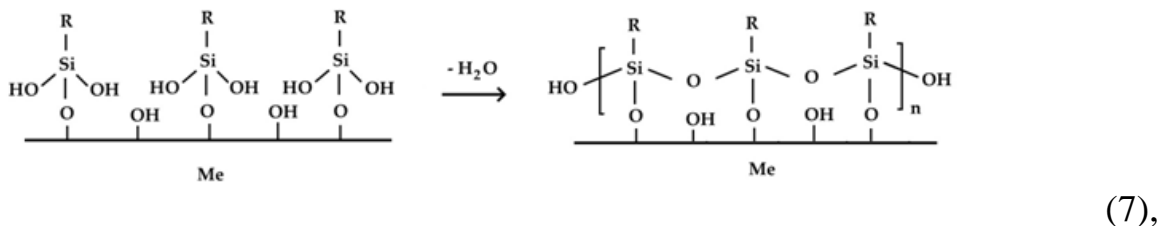
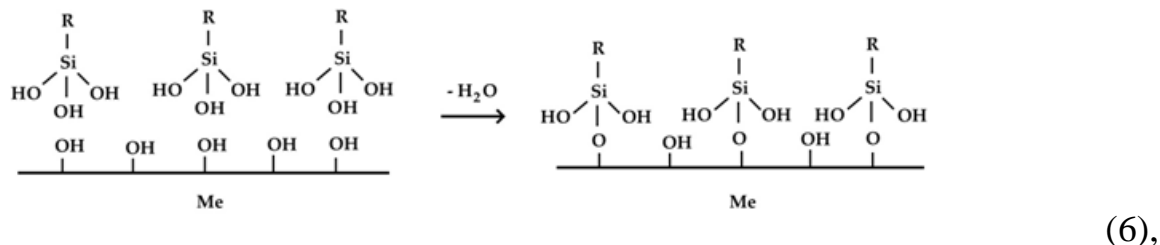
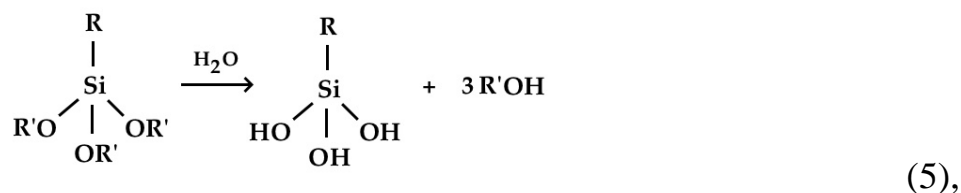
Таким образом, можно оценить верхний предел безопасной концентрации водорода в стали с точки зрения инициации трещины, как 0,4 мг/л, а явная стимуляция зарождения трещины происходит при концентрации свыше 0,98 мг/л.

Следует отметить, что эти данные получены в условиях механической нагрузки высокой интенсивности (до $\approx \sigma_{0,2}$) и частоты (0,15 Гц), что существенно превышает параметры нагружения газопроводов. Однако количественно оценить степень влияния среды в условиях, приближенных к условиям нагружения трубопровода (нагрузка до $0,7 \cdot \sigma_{0,2}$ и крайне малая частота) можно только при очень длительных экспериментах.

Кроме особенностей возникновения и развития начальных стадий КРН трубных сталей, исследовали возможности его ингибирования. Для этого поверхность образцов модифицировали растворами композиций на основе органосиланов.

После модификации поверхности исследовали параметры полученных поверхностных кремнийорганических слоев, а именно: по результатам гравиметрических измерений оценивали толщины сформированных пленок

(уравнение (2)). Толщины поверхностных слоев, рассчитанные исходя из равномерного заполнения поверхности, представлены в Таблице 5, из которой можно видеть, что после модификации поверхности сплава раствором винилсодержащего силана толщина поверхностного слоя составляла около 356 нм (Таблица 5). Эта величина отражает усредненную толщину пленки по поверхности. Замена ВС на смесь винил- и аминсиланов приводила к существенному (более, чем в 2 раза) увеличению толщины слоя до 884 нм (Таблица 5). В этом случае, формируется плёнка, существенно более толстая, чем при образовании только винилсодержащего слоя, вероятно, вследствие более полного протекания реакций конденсации молекул силанола (продукт реакции (5)) с гидроксильными группами на поверхности металла (уравнение (6) и полимеризации (поликонденсации) соседних адсорбированных молекул силана (уравнение (7)), приводящей к образованию силоксанового полимера.



В присутствии аминсилана должно происходить облегчение протекания реакций (6) и (7), поскольку известно, что первичные амины являются их катализаторами, действуя в том числе и как самокатализатор [42]. Силанольные группы соседних молекул при этом конденсируются, полимеризуясь и формируя не только линейные полимерные силоксановые цепи, ориентированные не только параллельно поверхности, но и в поперечных направлениях, способствуя увеличению и степени сшивки, и толщины полимерного слоя (когда поликонденсация протекает в «направлении» перпендикулярно поверхности), т.е. в этом случае происходит 3-d рост пленки (не только горизонтальный – «вдоль»

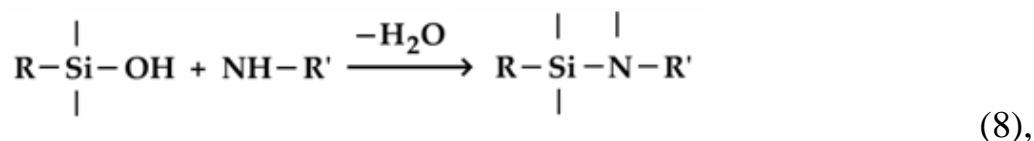
поверхности, но и вертикальный – «перпендикулярно» поверхности), ответственный за увеличение ее толщины.

Таблица 5. Толщины пленок, сформированных на поверхности трубной стали класса прочности Х70, после модификации их растворами композиций на основе органосиланов

Система	Толщина слоя, мкм
Немодифицированная сталь (Ст)	0
Ст+ ВС	0,356
Ст+ (ВС+ АС)	0,884
Ст+ (ВС+ БТА)	0,0347
Ст+ (ВС+ КАБ)	0,0290

Использование модифицирующих композиций на основе ВС с БТА и КАБ приводит к образованию значительно более тонкой плёнки: её толщина почти на порядок меньше, чем после модификации поверхности раствором самого ВС, и более чем на порядок меньше по сравнению со смесью [ВС+ АС]. Так, для смесей [ВС+ БТА] и [ВС+ КАБ] толщина плёнки составляет 34,7 и 29 нм, соответственно (Таблица 5). Это связано, по-видимому, с неполным протеканием реакции поликонденсации молекул силанов (силанолов) из-за меньшей каталитической активности БТА и катамина АБ, не содержащих первичных аминогрупп. Скорее всего, полимеризация в этих случаях протекает по поверхности, приводя к формированию полимерных цепей, ориентированных, в основном, параллельно поверхности, а не перпендикулярно ей, что способствовало бы увеличению толщины слоя. Кроме того, аминогруппы (не первичные, но входящие в состав молекул БТА и катамина АБ) способны взаимодействовать с силанольными группами (участвующими в реакциях конденсации и поликонденсации) (уравнение (8)), уменьшая их общее количество и, тем самым, снижая полноту протекания реакции поликонденсации адсорбированных молекул силана/силанола и, соответственно, степень поликонденсации поверхностного азол- и аминоксодержащего силоксанового слоя (по сравнению с винилсилановым слоем). Это может объяснить меньшие толщины слоев, полученных при модификации поверхности растворами смесей [ВС+ БТА] и [ВС+ КАБ], чем при модификации поверхности стали раствором ВС (Таблица 5). Однако, в этих случаях, можно ожидать, что сформированные слои, несмотря на меньшую толщину, будут более плотно сшиты через дополнительные (по сравнению с только силановыми, не содержащими аминогрупп, слоями) силановые S-N= связи, образовавшиеся в результате протекания реакции (8). То есть, при модификации поверхности растворами смесей органосиланов с аминоксодержащими органическими ингибиторами коррозии можно ожидать формирования на поверхности тонких (наноразмерных (Таблица 5)), но плотно

сшитых полимерно-олигомерных пленок с низкой (из-за высокой степени сшивки) пропускной способностью для компонентов электролита.



Установлено, что формирование кремнийорганических поверхностных слоев (образующихся на поверхности стали после ее модификации растворами органосилановых композиций) приводит к ингибированию развития процесса коррозионного растрескивания (Таблица 6). Даже наименее эффективный винилсилоксановый поверхностный слой (модификация раствором ВС), приводящий не к уменьшению, а даже к увеличению скорости роста трещины (Таблица 6) на начальном этапе ее развития, увеличивает почти в 6 раз инкубационный период зарождения трещины (Таблица 6). Трещина возникала (Рисунок 11) на поверхности образца после 28 суток испытаний (на немодифицированной стали – через 5 суток (Таблица 6) и имела следующие габаритные размеры: ширина устья трещины была 20 мкм, длина трещины после 28 суток испытаний составила 350 мкм (широкая часть – 270 мкм – обл. 1, Рисунок 12; узкая часть – 80 мкм – обл. 2, Рисунок 12)

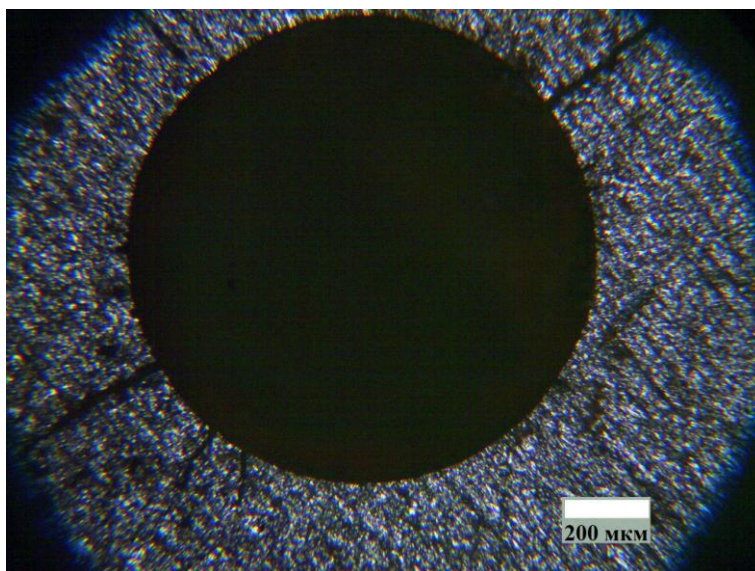


Рисунок 11. Возникновение трещины на образце, модифицированном водным раствором 1 вес. % ВС, с инициатором в виде отверстия ($d = 1$ мм) через 28 суток испытаний методом четырёхточечного изгиба образца в растворе NS4.

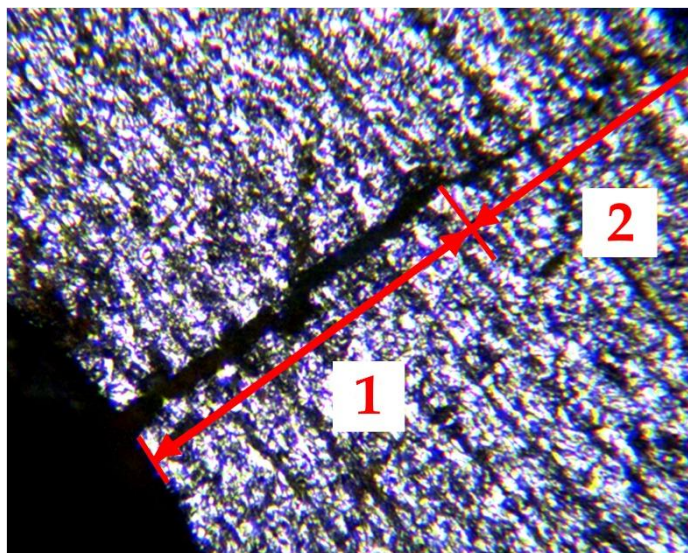


Рисунок 12. Внешний вид трещины на образце, модифицированном раствором ВС (с инициатором в виде отверстия), через 28 суток коррозионно-механических испытаний методом четырехточечного изгиба образца в растворе NS4.

Как отмечалось выше, на немодифицированных образцах трещина через $24 \div 28$ суток возникала только от естественных концентраторов напряжений (питтингов). На образцах с инициаторами в виде искусственно сделанных отверстий, образование трещин происходило существенно раньше. Трещина возникала через 5-7 суток испытаний (Рисунок 10, а, Таблица 4). Таким образом, винилсилоксановый поверхностный слой обеспечивает увеличение инкубационного периода возникновения коррозионной трещины, однако, снижения скорости роста трещины не наблюдали (Таблица 6), более того, имеет место незначительное (на $\approx 13\%$) увеличение скорости роста трещины.

Это можно объяснить следующим: при образовании трещины поверхностная силоксановая пленка разрушается, остается на «внешней» (по отношению к трещине) поверхности металла, не проникая «внутрь» трещины и никак не влияя на скорость её развития. В случае неполного протекания реакции поликонденсации, на поверхности могли бы присутствовать непрореагировавшие молекулы ВС, способные десорбироваться и, попадая в раствор, мигрировать внутрь трещины к ее вершине, адсорбироваться на поверхности металла вершины трещины и оказывать влияние на её развитие, например, усиливая пассивацию стали [43], уменьшать скорость её роста. По-видимому, реакция поликонденсации винилсиланола происходит достаточно полно, а непрореагировавших молекул силана (силанола) оказывается недостаточно для пассивации металла в устье трещины, особенно, учитывая, что количество непрореагировавших в реакциях (6), (7) молекул винилсиланола уменьшается за счет адсорбции на стенках трещины, никак не влияющей на ее рост.

Использование для модифицирования поверхности стали смеси винил- и аminosиланов приводило к возникновению коррозионной трещины через 22 суток (Рисунок 13) испытаний в растворе NS4.

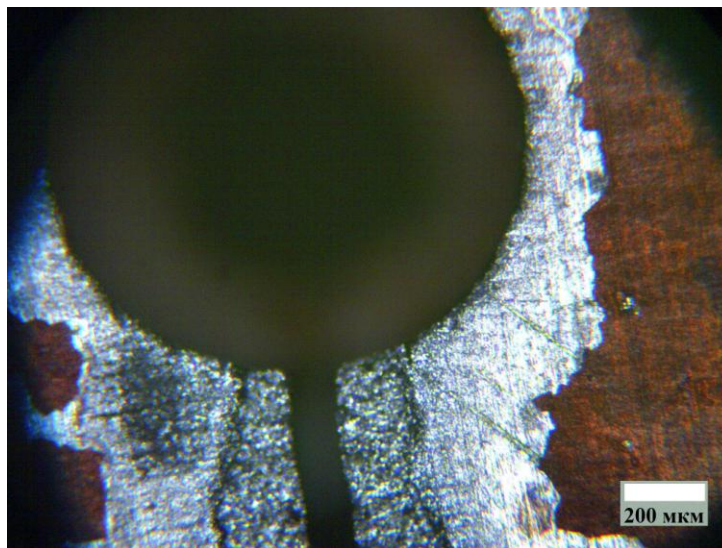


Рисунок 13. Внешний вид трещины на образце, модифицированном раствором смеси [ВС+ АС] (с инициатором в виде отверстия), через 22 суток коррозионно-механических испытаний методом четырёхточечного изгиба образца в растворе NS4.

Коррозионная трещина имела следующие габаритные размеры: ширина устья трещины – около 110 мкм, длина трещины – 7,5–8 мм. Скорость роста трещины на начальном этапе ее развития была ниже почти в 3,5 раза, чем на немодифицированной стали (Таблица 6). По-видимому, в данном случае количество непрореагировавших молекул силанов оказывается достаточным для десорбции с поверхности металла, миграции внутрь трещины к её вершине, адсорбции на поверхность металла в вершине трещины и усиления там пассивации металла.

Таким образом, смешанный винил- и аминсодержащий силоксановый слой более эффективно ингибирует возникновение и развитие «новой» коррозионной трещины на трубной стали, чем только винилсилоксановый слой.

Известно [29, 30], что смесь органосиланов с органическими ингибиторами действует (ингибирует коррозию металлов) значительно эффективнее, чем отдельные компоненты этой смеси. Поэтому, для модификации трубной стали мы использовали смеси органосиланов с ингибиторами коррозии: смесь ВС и органического ингибитора коррозии класса аминов – КАБ [44] и смесь ВС и БТА [45].

Установлено, что после модификации поверхности трубной стали раствором смеси [ВС+ КАБ] на образце, подвергнутом циклическим нагрузкам по четырёхточечной схеме изгиба образца в растворе NS4, трещина возникает через 23 суток испытаний (Рисунок 16). Ширина устья трещины не превышала 25 мкм,

длина трещины была 40 мкм. Величина скорости роста трещины была $2,01 \cdot 10^{-8}$ мм/с, т.е. в 7,2 раз меньше, чем на немодифицированной стали. Таким образом, поверхностный слой, сформированный в результате модификации поверхности раствором смеси ВС и КАБ, продемонстрировал ингибирующие свойства по отношению к трещинообразованию трубной стали, несколько уступая в эффективности винилсилоксановому слою (Таблица 6).

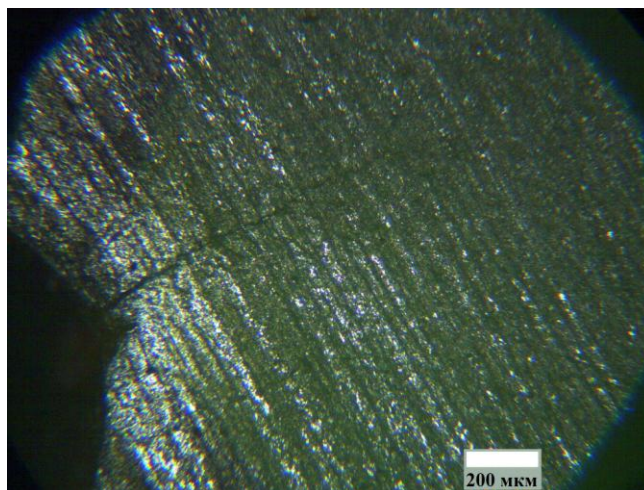


Рисунок 14. Внешний вид трещины на образце, модифицированном раствором смеси [ВС+КАБ] (с инициатором в виде отверстия), через 23 суток испытаний. Испытательный раствор – NS4, метод четырёхточечного изгиба образца.

Модификация поверхности стали раствором смеси ВС и БТА приводила к возникновению трещины (Рисунок 15) после увеличенного (по сравнению с другими модификаторами) индукционного периода трещинообразования – 36 суток. Инкубационный период зарождения трещины был в этом случае более чем в 7 раз выше по сравнению с немодифицированной сталью. Трещина имела следующие габариты: ширина устья 10–15 мкм; длина трещины 250–280 мкм. Величина скорости роста возникшей трещины на начальном этапе развития составила $3,31 \cdot 10^{-8}$ мм/с (т.е. была в 4,6 раза ниже скорости роста трещины на немодифицированной стали (Таблица 6). В этом случае можно предполагать следующий механизм замедления роста трещины. На поверхности металла, кроме силоксано-азольного полимерного слоя (ответственного за инкубационный период зарождения трещины), находятся непрореагировавшие молекулы БТА, которые, как отмечалось выше, могут десорбироваться с поверхности стали в объем раствора и проникать внутрь раскрывшейся трещины. Адсорбируясь на ювенильной поверхности металла в вершине трещины, БТА способствует усилению пассивности стали [44], тормозя, тем самым, рост трещины. По такому же принципу, по-видимому, действует и смесь ВС+КАБ (см. выше). Поверхностный полимерный силоксаново-азольный/аминный слой выступает, как своеобразный контейнер для

органических ингибиторов коррозии, к которым можно отнести непрореагировавшие молекулы силана. Этот контейнер начинает работать, как донор ингибитора коррозии с момента вступления модифицированной поверхности в контакт с раствором.

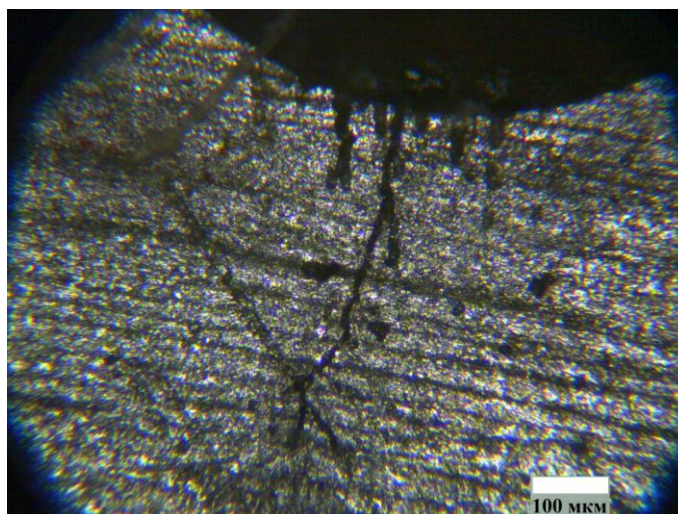


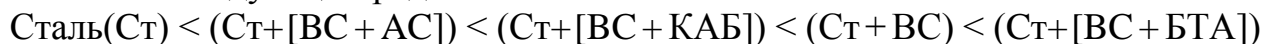
Рисунок 15. Внешний вид трещины на образце, модифицированном раствором смеси [VC+BTA] (с инициатором в виде отверстия), через 36 суток испытаний. Испытательный раствор – NS4+ББР (pH 6,7). Метод четырёхточечного изгиба образца.

Таблица 6. Влияние поверхностных кремнийорганических слоев на КРН трубной стали класса прочности X70. Трещины возникали от «искусственного» концентратора напряжений диаметром 1 мм в модельном растворе NS4 [30] на фоне ББ pH 6,7.

Система / Показатель	Без обработки	1% ВС	[1% ВС + 1% АС]	[1% ВС + 1% КАБ]	ВС + 1% [1% ВС + 1 мМ БТА]
Время до зарождения микротрещины (инкубационный период) в электролите [NS4 + ББР (pH 6,7)], сутки	5	28	22	23	36
Скорость роста микротрещины после её зарождения из питтинга в электролите [NS4 + ББР (pH 6,7)], мм/с	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$	$0,41 \cdot 10^{-7}$	$0,201 \cdot 10^{-7}$	$3,31 \cdot 10^{-8}$

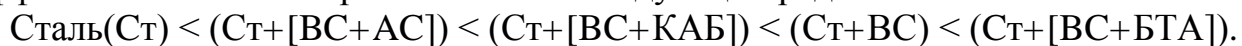
Таким образом, можно ожидать, что модифицирование поверхности стали композициями на основе ВС будет приводить к ингибированию возникновения

коррозионных трещин в напряженных трубных сталях. Наиболее эффективно (по двум показателям: инкубационный период и скорость роста трещины) ингибировал КРН трубной стали поверхностный силоксано-азольный слой, сформированный в результате модификации поверхности раствором смеси [ВС+БТА]. Исследованные модифицирующие композиции по ингибирующей эффективности можно расположить в следующий ряд:



Выводы:

1. Показано, что в коррозионной среде (в растворе NS4) со слабой наводороживающей способностью, трещины на образце с концентратором напряжений в виде «естественных» питтингов возникают через 24 ÷ 28 суток (≈ 300 тыс. циклов). Концентрация водорода, которая создается в стали в этом растворе, не превышает 0,31 мг/л. Рост трещин в коррозионной среде и на воздухе проходил со скоростью 7–13 мкм/сутки для стали «Маннесманн» и 10–15 мкм для труб ХТЗ.
2. При испытании образцов с инициаторами в виде отверстий образование трещин происходило раньше, чем с инициаторами – «естественными» питтингами. Трещины появлялись через 5–7 суток испытаний от краев отверстий диаметром от 600 мкм до 1 мм
3. В среде большей наводороживающей способности (ЦБР, pH 5,5; $C_H \approx 0,75$ мг/л) при потенциале коррозии зарождение трещины практически не ускоряется (инкубационный период составлял 25 суток).
4. Верхний предел безопасной концентрации водорода в стали, с точки зрения инициации трещины, составляет 0,75 мг/л, а явная стимуляция зарождения трещины происходит при концентрации атомов водорода свыше 3 мг/л. Установлено, что модифицирование поверхности стали композициями на основе ВС будет приводить к ингибированию возникновения коррозионных трещин на напряженных трубных сталях. Модифицирующие композиции по ингибирующей эффективности можно расположить в следующий ряд:



Благодарность/Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. R. Amaya–Gómez, M. Sánchez–Silva, E. Bastidas–Arteaga, F. Schoefs and F. Muñoz, Reliability Assessments of Corroded Pipelines Based on Internal Pressure. – A Review, *Eng. Failure Anal.*, 2019, **98**, 190–214. doi: [10.1016/j.engfailanal.2019.01.064](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.01.064)

2. L. Manservigi, H. Bahlawan, E. Losi, M. Morini, P. Ruggero Spina and M. Venturini, A Diagnostic Approach for Fault Detection and Identification in District Heating Networks, *Energy*, 2022, **251**, 123988. doi: [10.1016/j.energy.2022.123988](https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123988)
3. *Production and transport of oil and gas*, A.P. Szilas. Ed., Amsterdam – Oxford– New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975, 353 p.
4. ВСН 004–88, Ведомственные строительные нормы. Строительство магистральных трубопроводов. Технология и организация. М.: 1989, Миннефтегазстрой, 46 с.
5. R. Xiao, T. Zayed, M.A. Meguid and L. Sushama, Predicting Failure Pressure of Corroded Gas Pipelines: a Data–Driven Approach Using Machine Learning, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, **184**, 1424–1441. doi: [10.1016/j.psep.2024.02.051](https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.051)
6. В.И. Сафрончик, *Защита подземных трубопроводов антикоррозионными покрытиями*, Л.: Стройиздат, 1977, 119 с.
7. N. Gaurina–Medimures, K. Novak, M.K. Simon and F. Djerdji, Accidents in Oil and Gas Pipeline Transportation Systems, *Energies*, 2025, **18**, 4056. doi: [10.3390/en18154056](https://doi.org/10.3390/en18154056)
8. B. Hou, *The Cost of Corrosion in China*, Beijing, China, Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019, 941 p. doi: [10.1007/978-981-32-9354-0](https://doi.org/10.1007/978-981-32-9354-0)
9. S. Bohm, Graphene against corrosion, *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**, 741–742. doi: [10.1038/nnano.2014.220](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.220)
10. H. Kania, Corrosion and Anticorrosion of Alloys/Metals: The Important Global Issue, *Coatings*, 2023, **13**, no. 2, 216. doi: [10.3390/coatings13020216](https://doi.org/10.3390/coatings13020216)
11. J.A. Vogelsang, *Anticorrosive pigments in organic coatings. in Self–healing properties of New surface treatments*, L. Fedrizzi, W. Furbeth and F. Montemor Eds., UK, Maney Publishing Leeds, 2011, 319 p.
12. *Transportation Safety Board of Canada (TSB). TSB releases report into 2024 natural gas pipeline rupture near Edson, Alberta*, News release, 9 Oct 2025. URL: <https://www.tsb.gc.ca/eng/medias-media/communiques/pipeline/2025/p24h0018-20251009.html>
13. T. Prosek, P. Keil and K. Popova, Corrosion Protection and Sustainability: Why Are the Two Concepts Inherently Intertwined, *Corros. Mater. Degrad.*, 2025, **6**, no. 3, 38. doi: [10.3390/cmd603003838](https://doi.org/10.3390/cmd603003838)
14. Y. Frank Cheng, *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*, A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Hoboken, 2013, 288 p. doi: [10.1002/9781118537022](https://doi.org/10.1002/9781118537022)
15. *Stress corrosion cracking. Theory and practice*, V.S. Raja and Tetsuo Shoji. Eds., Oxford–Cambridge–Philadelphia, Woodhead Publishing Limited, 2011, 792 p.
16. *Годовой отчет о деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2024 году*, Москва: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ, 2025, 152 с.

-
17. J. Beavers and T.A. Bubenik. *Stress corrosion cracking, in Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission*. Ed. by A.M. El-Sherik, Woodhead Publishing–Elsevier Ltd., 2017, 295–314.
 18. Su–Il. Pyun, C. Lim and R.A. Oriani, The role of hydrogen in the pitting of passivating films on pure iron, *Corros. Sci.*, 1992, **33**, 437–444. doi: [10.1016/0010-938X\(92\)90072-B](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90072-B)
 19. Y. Yuan, L. Liang, C. Wang and Y. Zhu, Study of the Effects of Hydrogen on the Pitting Processes of X70 Carbon Steel with SECM, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1804.
 20. B. Yuan, R. Liu, S. Zhao, L. Li and C. Wang, SECM Investigation of the Effects of Hydrogen on the Pitting Processes of X70 Carbon Steel in Simulated Soil Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, **13**, 3396–3406. doi: [10.20964/2018.04.36](https://doi.org/10.20964/2018.04.36)
 21. J.G. Yu, C.S. Zhang, J.L. Luo, and P.R Norton, Investigation of the Effect of Hydrogen on the Passive Film on Iron by Surface Analysis Techniques, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, B68–B75. doi: [10.1149/1.1538226](https://doi.org/10.1149/1.1538226)
 22. L. Xiang, J. Pan and S. Chen, Analysis on the Stress Corrosion Crack Inception Based on Pit Shape and Size of the FV520B Tensile Specimen, *Results Phys.*, 2018, **9**, 463–470. doi: [10.1016/j.rinp.2018.03.005](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.005)
 23. A. Turnbull, L. Wright and L. Crocker, New Insight into the Pit–to–Crack Transition from Finite Element Analysis of the Stress and Strain Distribution Around a Corrosion Pit, *Cor. Sci.*, 2010, **52**, no. 4, 1492–1498. doi: [10.1016/j.corsci.2009.12.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.004)
 24. B.Y. Fang, R.L. Eadie, W.X. Chen and M. Elboujdaini, Pit to Crack Transition in X–52 Pipeline Steel in Near Neutral pH Environment: Part 1 – Formation of Blunt Cracks From Pits under Cyclic Loading, *Cor. Eng., Sci. Technol.*, 2010, **45**, 302–312. doi: [10.1179/147842208X386304](https://doi.org/10.1179/147842208X386304)
 25. D.A. Horner, B.J. Connolly, S. Zhou, L. Crocker and A. Turnbull, Novel Images of the Evolution of Stress Corrosion Cracks from Corrosion Pits, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 11, 3466–3485. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.050](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.050)
 26. H. Shirazi, S. Wang, R. Eadie and W. Chen, Pipeline Circumferential Cracking in Near–Neutral pH Environment Under the Influence of Residual Stress: Dormancy and Crack Initiation, *Metall. Mater. Trans. A*, 2024, **55**, no. 20, 3640–3661. doi: [10.1007/s11661-024-07500-x](https://doi.org/10.1007/s11661-024-07500-x)
 27. W.X. Chen, R. Kania, R. Worthingham and G.V. Boven, Transgranular Crack Growth in the Pipeline Steels Exposed To Near–Neutral pH Soil Aqueous Solutions: the Role of Hydrogen, *Acta Mater.*, 2009, **57**, no. 20, 6200–6214. doi: [10.1016/j.actamat.2009.08.047](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.047)
 28. B. Arkles, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*. 3rd Edition, 2014, Morrisville, PA., Gelest, Inc., 76 p.

-
29. M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva and T.A. Yurasova, The Use of Organosilanes to Inhibit Metal Corrosion. A Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 882–907. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-6)
 30. В.В. Меньшиков, А.А. Калинин, Д.В. Мазурова, Е.Ф. Акимова и Т.А. Ваграмян, Применение водных растворов силанов для подготовки поверхности металла перед нанесением лакокрасочных покрытий (обзор), *Коррозия: материалы, защита*, 2010, № 4, 30–37.
 31. ГОСТ 9.901.2–89, ЕСЗКС, Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса.
 32. International standard ISO 7539–2:1989, Corrosion of Metals and Alloys — Stress Corrosion Testing — Part 2: Preparation and Use of Bent–Beam Specimens, 1989, SO Intl., Switzerland, 9 p.
 33. ASTM G 39. 99 (Reapproved 2016), Standard Practice for Preparation and Use of Bent–Beam Stress–Corrosion Test Specimens, West Conshohocken, PA., U.S.A. ASTM International, 8 p.
 34. ГОСТ Р 9.917–2024. ЕСЗКС, Соединения сварные. Методы испытаний на коррозионное растрескивание.
 35. L. Yohai, M. Vázquez and M.B. Valcarce, Phosphate Ions as Corrosion Inhibitors for Reinforcement Steel in Chloride–Rich Environments, *Electrochim. Acta*, 2013, **102**, 88–96. doi: [10.1016/j.electacta.2013.03.180](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.180)
 36. R.N. Parkins, W.K. Blanchard Jr. and B.S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High–Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH, *Corrosion*, 1994, **50**, no. 5, 394–408. doi: [10.5006/3614](https://doi.org/10.5006/3614)
 37. M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, no. 5, 619–623. doi: [10.1149/1.2426195](https://doi.org/10.1149/1.2426195)
 38. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина и Я.Б. Скуратник, Влияние абсорбированного водорода на растворение железа, *Электрохимия*, 2000, **36**, № 10, 1245–1252.
 39. Ya.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Yu. Luchkin, A.I. Marshakov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of Quaternary Ammonium Salts and 1,2,4–Triazole Derivatives on Hydrogen Absorption by Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Materials*, 2022, **15**, no. 19, 6989. doi: [10.3390/ma15196989](https://doi.org/10.3390/ma15196989)
 40. D. Sun, M. Wu, F. Xie and K. Gong, Hydrogen Permeation Behavior of X70 Pipeline Steel Simultaneously Affected by Tensile Stress and Sulfate–Reducing Bacteria, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 24065–24074. doi: [10.1016/j.ijhydene.2019.07.111](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.111)
 41. M.A. Mohtadi–Bonab, J.A. Szpunar and S.S. Razavi–Tousi, A Comparative Study of Hydrogen Induced Cracking Behavior in API 5L X60 and X70 Pipeline Steels, *Eng. Failure Anal.*, 2013, **33**, 163–175. doi: [10.1016/j.engfailanal.2013.04.028](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.04.028)

-
42. E.P. Plueddemann, *Bonding Through Coupling Agents. in Molecular Characterization of Composite Interface*,. H. Ishida and G. Kumar Eds., New York, Springer Science+Business Media, 1985, 13–23. doi: [10.1007/978-1-4899-2251-9_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2251-9_2)
 43. A.A. Chirkunov, A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Passivation of Steel with Aqueous Solutions of Trialkoxysilanes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, no. 7, 1154–1159. doi: [10.1134/S2070205115070059](https://doi.org/10.1134/S2070205115070059)
 44. V.N. Dorofeeva, A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva, I.V. Kasatkina, L.P. Kornienko and V.E. Kasatkin, Pitting Corrosion of AISI 420 Stainless Steel in Detergent–Disinfectant Solutions Based on Catamine AB. Inhibiting Effect of Sulfate Ions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 659–665. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-14](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-14)
 45. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a Class of Multifunctional Corrosion Inhibitors. A Review. Part I. 1,2,3–Benzotriazole and its Derivatives. Copper, Zinc and their Alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)

Stress Corrosion Cracking of Pipe Steels: Effect of Environment Composition and Inhibition Possibilities

**M.A. Petrunin, V.E. Ignatenko, L.B. Maksaeva, A.A. Rybkina and
T.A. Yurasova**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of
Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia*

**E-mail: lmaksaeva@mail.ru*

Abstract

The paper investigates stress corrosion cracking (SCC) of X70-grade pipe steel under conditions simulating the underground service of main gas pipelines. Corrosion-mechanical tests were performed on specimens cut from pipes by cyclic four-point bending (maximum stresses were close to the yield strength) in electrolytes with different capacities to promote hydrogen uptake. NS4 solution, simulating the electrolyte beneath a disbonded coating, and a citrate buffer at pH 5.5 were used as model near-neutral media. The degree of hydrogen charging was increased by adding a hydrogen-uptake promoter (thiourea) and by varying the potential. It is shown that microcracks initiate at the bottom of stress concentrators (pits) and then emerge on the specimen surface, forming narrow cracks with a high aspect ratio. The corrosive medium shortens the incubation period of crack formation by approximately a factor of two compared with air, while the time to crack initiation is determined by the size and shape of the concentrator: natural pits with diameters on the order of hundreds of micrometres promote crack formation within 24–28 days, whereas artificially produced holes 0.6–1 mm in diameter initiate cracks within 5–7 days. Based on hydrogen permeability measurements (electrochemical desorption), ranges of hydrogen concentration in the near-surface layer were estimated in which the effect of hydrogen on SCC initiation becomes noticeable. Under moderate hydrogen charging, crack initiation is hardly accelerated, whereas at elevated hydrogen concentrations in the steel the crack-initiation incubation period decreases sharply. The possibilities of inhibiting SCC by organosilicon (organosilane) films formed on the surface of pipe steel during its modification with solutions of organosilane-based compositions (vinyl- and aminosilanes) and with solutions of mixtures of organosilane + organic corrosion inhibitor (benzotriazole (BTA), Catamine AB) were also studied. The greatest increase in the time to crack initiation (incubation period), together with a decrease in crack growth rate, was achieved using the most effective composition, vinylsilane + benzotriazole. For unprotected steel, a crack emanating from a 1 mm hole appeared after 5 days, whereas in the presence of the surface layer [VS + BTA] it appeared after 36 days; in addition, the crack growth rate at the initial stage of crack development was reduced. The results may be useful for improving the reliability of underground pipelines and for advancing above-ground methods of corrosion diagnostics for underground structures.

Keywords: *Corrosion-mechanical testing, stress corrosion cracking, organosilanes, siloxane surface layers, corrosion inhibition.*