

**Информация о проекте, выполненного в рамках
базовой части государственного задания в сфере научной деятельности**

Задание № 1256 от 30.01.2014г.

Тема: Исследование процессов формирования зародышевых трещин в трубной стали при водородном растрескивании

Приоритетное направление: Индустрия наносистем и материалов

Критическая технология: Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов

Период выполнения: 30.01.2014 г. – 31.12.2016 г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (Кафедра физической и коллоидной химии)

Ключевые слова: наночастицы, микротрещины, монодисперсность, фотолюминесценция, водородная проницаемость

Научный руководитель: Новиков Андрей Александрович

1. Цель проекта: Разработка способа диагностики водородного растрескивания трубной стали на ранних стадиях (образование зародышевых трещин). Установление особенностей структуры и состава трубной стали, определяющих скорость образования и роста зародышевых трещин.

2. В 2014-2016 гг. по проекту были проведены следующие работы:

- Разработка методики оценки скорости образования и роста зародышевых трещин;
- Создание образцов наномаркеров для детектирования зародышевых трещин;
- Разработка и создание установки для оценки водородной проницаемости образцов стали;
- Исследование микроструктуры и микросостава образцов трубной стали;
- Измерение водородной проницаемости образцов трубной стали;
- Оценка скорости образования и скорости роста зародышевых трещин в трубной стали при водородном растрескивании без напряжения.
- Исследования микроструктуры и микросостава образцов трубной стали ;
- Измерения водородной проницаемости образцов трубной стали под напряжением;
- Оценка скорости образования и скорости роста зародышевых трещин в трубной стали при водородном растрескивании под напряжением.

3. Основные результаты по проекту:

1) Разработана методика оценки скорости образования и роста зародышевых трещин. Методика основана на последовательном нанесении наномаркеров на образцы металла и сравнении интенсивности фотолюминесценции наномаркеров при различном времени экспозиции образца в коррозионно-активной среде.

2) Получены образцы наномаркеров для детектирования зародышевых трещин. Получены образцы наночастиц золота, серебра и наночастиц типа "золотое ядро – серебряная оболочка" диаметром от 20 до 200 нм. Исследовано влияние контроля температуры на монодисперсность получаемых наночастиц золота и наночастиц типа "золотое ядро - серебряная оболочка". Полученные монодисперсные наночастицы будут использованы для селективного по размеру контрастирования зародышевых трещин на поверхности образцов трубной стали.

3) Создана установка для оценки водородной проницаемости образцов стали. Установка состоит из ячейки Деванатана и потенциостата-гальваностата Р-30J производства ООО "Элинс". Установка будет использована в течение 2015 года для измерения водородной проницаемости образцов трубной стали.

4) Исследована микроструктура стали методом оптической микроскопии протравленных шлифов трубной стали. Структуру составляет игольчатый феррит с включениями аустенитно-мартенситных островков. Измерена водородная проницаемость образцов трубной стали в модифицированной ячейке Деванатана-Стачурски при помощи потенциостата Р-30J производства ООО "Элинс". В ходе эксперимента были смоделированы реальные условия наводороживания стали при помощи барботирования сероводорода через раствор зоны насыщения. Было установлено, что стационарный потенциал стальной мембраны составляет -650 мВ, ток окисления водорода – около 20 мкА, кажущийся коэффициент диффузии свободного водорода в мембране – $2,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

5) Проведена оценка скорости образования и роста трещин путем исследования образцов трубной стали, выдержанных в коррозионно-активной среде различное время. Трещины обнаруживали при помощи фотолюминесцентных наномаркеров, а также при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Рассчитанная скорость роста трещин составила $0,000182$ мм² в сутки.

6) Исследована микроструктура образцов различных марок трубной стали (API 5L X70 и API 5L X80) методом оптической микроскопии протравленных шлифов трубной стали. Структуру составляет игольчатый феррит с включениями аустенитно-мартенситных островков.

7) Образцы трубной стали были подвергнуты циклической изгибающей нагрузке (50000 циклов) для создания внутренних напряжений. Затем была измерена водородная проницаемость испытуемых образцов в модифицированной ячейке Деванатана-

Стачурски при помощи потенциостата Р-30J производства ООО "Элинс". В ходе эксперимента были смоделированы реальные условия наводороживания стали при помощи барботирования сероводорода через раствор зоны насыщения. Было установлено, что стационарный потенциал образца стали составляет -657 мВ для стали Х70 и -664 мВ для стали Х80, ток окисления водорода соответственно -22 и 29 мкА, кажущийся коэффициент диффузии свободного водорода в мембране $-7 \cdot 10^{-7}$ см²/с и $6,8 \cdot 10^{-7}$ см²/с

8) Проведена оценка скорости образования и роста трещин в образцах трубной стали под напряжением путем исследования образцов, выдержанных в коррозионно-активной среде после воздействия циклических изгибающих нагрузок. Трещины обнаруживали при помощи фотолюминесцентных наномаркеров, а также при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Рассчитанная скорость роста трещин составила $0,00037$ мм² в сутки для стали Х70, что в два раза превышает скорость роста трещин в образцах стали без напряжений ($0,000182$ см² в сутки). Скорость роста трещин в образце стали Х80 составила $0,00041$ мм² в сутки.

Публикации по проекту:

В 2016 году опубликован патент РФ на изобретение № 2581441 «Способ диагностики дефектов на металлических поверхностях», Дата подачи заявки: 29.12.2014. Опубликовано: 20.04.2016. Авторы: Новиков А.А., Котелев М.С., Копицын Д.С., Тиунов И.А., Горбачевский М.В., Гушин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А.

За 2014–2016 гг. были опубликованы статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в WoS и Scopus:

1) Kotelev M.S., Kopitsyn D.S., Tiunov I.A., Vinokurov V.A., Novikov A.A. (2015) Size-selective contrasting of cracks on a metal surface by gold nanoparticles // *Mendeleev Communications*, Volume 25, Issue 5, 1 September 2015, Pages 356-357. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.09.013

2) Plotnikova, M. D., Tiunov, I. A., Novikov, A. A., Khrenova, A. A., Shein, A. B. (2015). Tests of Imidazoline-Based Corrosion Inhibitors for Low-Carbon Steel Tending to Absorb Hydrogen in Acidic Media. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 51(3), 252-256, DOI: 10.1007/s10553-015-0599-4

3) O.V. Chefonov, D.S. Sitnikov, I.V. Ilina, M.S. Kotelev, A.A. Novikov, A.V. Ovchinnikov (2015) Gold nanoparticles modification by femtosecond laser pulses in the air // *High Temperature*, Том: 53, Выпуск: 4, Стр.: 605-608. DOI:10.1134/S0018151X15040239

4) Ivan A. Tiunov, Maksim V. Gorbachevskyy, Dmitry S. Kopitsyn, Mikhail S. Kotelev, Evgenii V. Ivanov, Vladimir A. Vinokurov and Andrei A. Novikov (2016) Synthesis of large uniform gold and core-shell gold-silver nanoparticles: effect of temperature control // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(1), 152-157. DOI:10.7868/S0044453716010301

5) Novikov A.A., M. E. Bardin, A. V. Savin, E. V. Ivanov, P. A. Gushchin, V. A. Vinokurov, A. V. Muradov, and L. T. Perel'man (2016). Using Copper Nanomarkers for Revealing Microcracks and Instances of Microdamage on the Surface of Pipelines and Parts of Oil and Gas Machinery, 52(7), 1158-1163, DOI: 10.1134/S2070205116070030 (индексируется в Web of Science и Scopus).

Результаты работы в 2014–2016 гг. были представлены на следующих научных конференциях:

1) Тиунов И.А., Новиков А.А., Котелев М.С. (2014) Оптический метод визуализации распределения микротрещин для мониторинга коррозионного растрескивания на основе фотолюминесценции металлических наночастиц // XXI Международная молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», Москва, Россия, 7-11 апреля 2014 г.;

2) Копицын Д.С., Тиунов И.А., Бескоровайный А.В. (2014) Оптические маркеры на основе металлических наночастиц // 68-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2014», секция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности», Москва, Россия, 14-16 апреля 2014 г.;

3) Копицын Д.С., Тиунов И.А., Котелев М.С., Бардин М.Е., Новиков А.А. (2014) Оптические маркеры на основе наночастиц металлов для обнаружения зародышевых коррозионных трещин // IV Международная научная конференция "Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина", Минск, Беларусь, 7-10 октября, 2014 г.;

4) Andrei Novikov, Mikhail Kotelev, Maksim Bardin, Dmitry Kopitsyn (2014) Nanodiagnostic method of microcrack size estimation for pipeline corrosion monitoring // Nov 5th – 7th 2014, Brno, Czech Republic;

5) Копицын Д.С., Тиунов И.А., Котелев М.С., Новиков А.А. (2014) Оптические маркеры на основе наночастиц металлов для обнаружения зародышевых коррозионных трещин // Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», 11-12 декабря 2014 г., Казань, Россия.

6) Ivan A. Tiunov (2015) Size-selective Contrasting of Surface Defects using Photoluminescent Metal Nanoparticles // Oil Gas Expo-2015, November 16-18, Dubai, UAE

7) Горбачевский М.В., Тиунов И.А., Котелев М.С. (2015) Синтез наночастиц золота и наночастиц типа «золотое ядро – серебряная оболочка», стабилизированных гуммиарабиком // 69-ая Международная молодежная научная конференция «НЕФТЬ И ГАЗ – 2015», Москва, Россия, 14-16 апреля 2015 г., Сборник тезисов, том 2, с.138

8) Тиунов И.А., Котелев М.С., Копицын Д.С., Горбачевский М.В. (2015) Детектирование зародышевых трещин различного размера на поверхности металла при помощи

наночастиц золота // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015», Москва, Россия, 13-17 апреля 2015 г.

9) Ivan A. Tiunov, Mikhail S. Kotelev, Dmitry S. Kopitsyn, Andrey A. Novikov (2015) Size-selective Contrasting of Surface Defects using Photoluminescent Metal Nanoparticles // NANOCON-2015, Brno, Czech Republic, 14-16 октября 2015 г., Conference proceedings, 2015, TANGER Ltd., Ostrava, ISBN 978-80-87294-59-8, pp. 85-86

10) Горбачевский М.В., Тиунов И.А., Котелев М.С., Новиков А.А. (2015) Синтез монодисперсных сферических наночастиц золота для контрастирования наноразмерных дефектов // Одиннадцатая всероссийская конференция молодых ученых специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности», Москва, Россия, 20-23 октября 2015 года.

11) Kopitsyn Dmitry, Kotelev Mikhail, Gorbachevskyy Maksim, Tiunov Ivan, Vinokurov Vladimir, Novikov Andrey (2016) The Use of SERS markers for Fuel Identification // Nanocon 2016, 19-21 October, 2016, Brno, Czech Republic.

12) M.V. Gorbachevskii, D.S. Kopitsyn, I.A. Tiunov, M.S. Kotelev, A.A. Novikov (2016) Nanoparticles for Detection of Corrosion-Induced Cracks in Pipeline Steel // Oil and Gas Horizons VIII, 23-25 November, 2016, Moscow, Russian Federation.

13) Горбачевский М.В., Копицын Д.С., Тиунов И.А., Новиков А.А. (2016) Синтез биметаллических наночастиц золота–серебра с иницированием зародышеобразования *in situ* // XI Всероссийская научно-техническая конференция "Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России", 8-10 февраля 2016, Москва, Россия.

14) M.V. Gorbachevskiy, D.S. Kopitsyn, I.A. Tiunov, M.S. Kotelev, A.A. Novikov (2016) Detection of surface defects contrasted by photoluminescent nanoparticles // 5th World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering, 5-7 December 2016, Phoenix, Arizona, USA.

15) Новиков Андрей Александрович, Тиунов Иван Александрович, Горбачевский Максим Викторович (2017) Селективное по глубине контрастирование субмикронных дефектов на поверхности металла // Actualscience, Том 2, № 12, 114-115 (Материалы VI Международной научно-практической телеконференции «Advances in Science and Technology», 30 декабря 2016 г., Москва, Россия).

Членом научного коллектива Копицыным Д.С. защищена кандидатская диссертация по теме «Прикладные аспекты синтеза и применения плазмонных наноматериалов», Основная специальность: 02.00.11 Коллоидная химия (тех.). По результатам заключения диссертационного совета Д 212.200.04 от «22» декабря 2016 г. присуждена степень кандидата технических наук.

Подготовлено учебное пособие «Руководство по выполнению лабораторных работ» по предмету «Кинетика и катализ», находится на рассмотрении учебно-методического управления, включено в план публикаций на 2017 год.

4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:

При выполнении работ в 2016 году была апробирована разработанная ранее методика оценки скорости образования и роста зародышевых трещин для образцов трубной стали под напряжением. Было показано, что увеличение числа дефектов трубной увеличивает водородную проницаемость трубной стали, также как и скорость образования и роста микротрещин.

В результате выполнения работ по проекту в 2016 году сконструирована лабораторная установка для изучения скорости образования и роста зародышевых трещин в образцах трубной стали под напряжением. Сконструированная установка может использоваться и в других работах по исследованию коррозии различных материалов.

Предполагаемое использование – детектирование коррозионных трещин, образующихся в результате коррозионного растрескивания под напряжением. Используя результаты, будет возможно осуществлять прогнозирование коррозионного разрушения образцов металлов при водородном растрескивании.

Предполагаемое развитие исследований: накопленный опыт исследования металлических образцов может быть применен для проведения исследования водородной проницаемости металлических образцов, а также селективной ионной проводимости полимерных мембран. Приборная база, использованная во время выполнения проекта, может быть ориентирована на создание и исследований ион-проводящих мембран и подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.